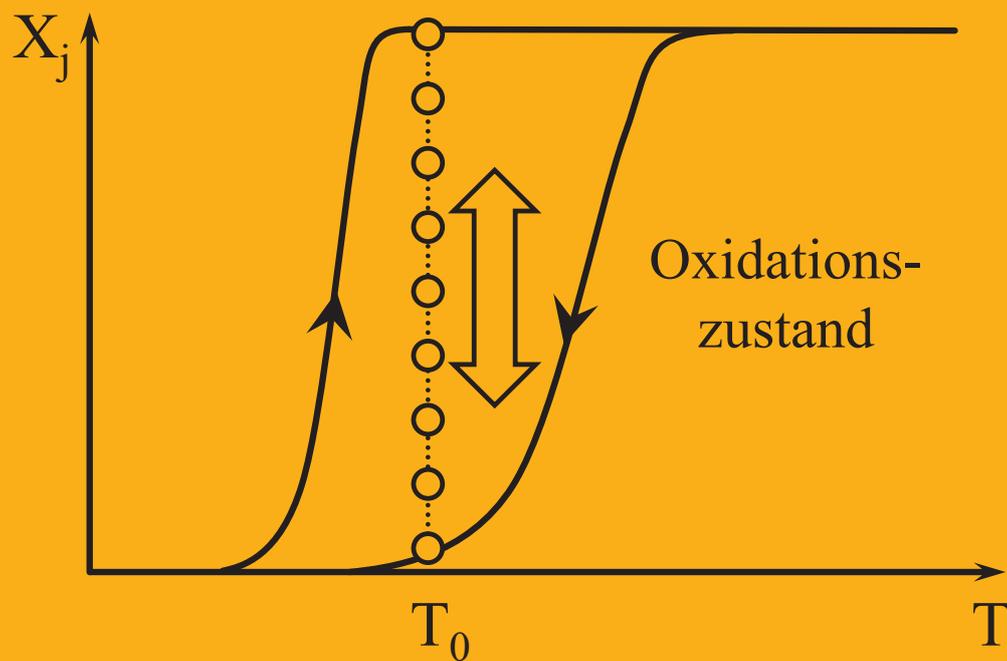


Hendrik Nicolas Dubbe

Experimentelle und simulative
Untersuchung von
Dieseloxidationskatalysatoren
bei reversibler
Edelmetalloxid-Bildung



λογος

Experimentelle und simulative Untersuchung von Dieseloxidationskatalysatoren bei reversibler Edelmetalloxid-Bildung

Von der Fakultät für Energie-, Verfahrens- und Biotechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde
eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

von
Hendrik Nicolas Dubbe
geboren in Hamburg

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. U. Nieten
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. O. Deutschmann
Tag der mündlichen Prüfung: 17.05.2018

Institut für Chemische Verfahrenstechnik
der Universität Stuttgart
2018

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

D93

©Copyright Logos Verlag Berlin GmbH 2018

Alle Rechte vorbehalten.

ISBN 978-3-8325-4714-1

Logos Verlag Berlin GmbH
Comeniushof, Gubener Str. 47,
10243 Berlin
Tel.: +49 (0)30 42 85 10 90
Fax: +49 (0)30 42 85 10 92
INTERNET: <http://www.logos-verlag.de>

Für meine liebe Frau Sarah

Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT) an der Universität Stuttgart vom Mai 2013 bis Dezember 2016 entstanden. Während dieser Zeit haben zum Gelingen dieser Arbeit eine Vielzahl von Menschen beigetragen, denen ich in diesem Vorwort meinen Dank aussprechen möchte.

Zunächst einmal bedanke ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. U. Niesen für die Betreuung meiner Doktorarbeit. Sein Interesse sowie sein Engagement haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Die Freiräume, die er mir bei der Durchführung des Forschungsvorhabens eingeräumt hat, möchte ich an dieser Stelle hervorheben. Sie haben meine Selbstständigkeit in einem hohen Maß gefördert und mir darüber hinaus ermöglicht, auch Einblicke in viele Bereiche der Verfahrenstechnik außerhalb der Autoabgaskatalyse zu erlangen. Für das Vertrauen, das er in mich gesetzt hat, bedanke ich mich ganz herzlich.

Herrn Prof. Prof. Dr. Olaf Deutschmann vom Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (ITCP) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) danke ich herzlich für die Übernahme des Mitberichts.

Als nächstes möchte ich meinen Dank an Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Eigenberger richten. Sein großes Interesse an meiner Arbeit sowie die zahlreichen fachlichen Gespräche, die wir geführt haben, waren stets ein wichtiger Impulsgeber für den Fortgang meiner Dissertation. Zudem möchte ich mich für seine wertvollen Hinweise und Vorschläge bei der Erstellung von Papern bedanken.

Diese Arbeit ist im Rahmen des FVV Vorhabens 1141 ("Platin-/Palladium-Katalysatoren: Einfluss der Zusammensetzung, Alterung und Edelmetalloxid-Bildung auf Reaktionsverhalten, charakteristische Eigenschaften und kinetische Modellparameter") entstanden. An dieser Stelle sei daher zunächst der Dank für die Finanzierung an die Forschungsvereinigung gerichtet. Für die Betreuung möchte ich mich einerseits beim zugehörigen Arbeitskreis und im Speziellen beim Obmann Herrn Dr.-Ing. V. Schmeißer bedanken. Ein weiterer Dank für die gute Zusammenarbeit geht an die Projektpartner Herrn Jochen Schütz und Herrn Prof. Dr. Olaf Deutschmann ITCP des KIT.

Ebenso danke ich der Umicore AG & Co. KG, namentlich Herrn Dr.-Ing. M. Votsmeier für die Bereitstellung der Katalysatoren für das Forschungsprojekt.

Für meine reibungslose Übergabe sowie die zahlreichen Anregungen während meiner Arbeit danke ich Frau Dr.-Ing. Karin Hauff, für die ich bereits vor meiner Tätigkeit als Doktorand mehrere Jahre als Hilfwissenschaftlicher Mitarbeiter tätig gewesen bin.

Meine Kollegen am ICVT möchte ich an dieser Stelle ebenfalls nicht unerwähnt lassen und mich bei ihnen für die stets gute Zusammenarbeit bedanken. An erster Stelle sei hier Herr Dr.-Ing. René Kelling genannt, der zunächst meine Masterarbeit

betreut hatte und im Anschluss daran nicht nur ein vor mir sehr geschätzter Kollege war, sondern darüber hinaus zu einem Freund wurde. Zudem danke ich der Abgasgruppe des Instituts unter der Leitung von Frau Dr.-Ing. Ute Tuttlies für die produktive Zusammenarbeit. Auch mit meinen vormaligen Kollegen Frau Simone Seher und Herrn Jeremias Bickel hat die Zusammenarbeit stets einen freundschaftlichen Charakter gehabt.

Den technischen Angestellten Frau Ines Lauerwald, Frau Dörthe Schiewe sowie Herrn Holger Aschenbrenner danke ich für die Unterstützung bei der technischen Analytik sowie für die Unterstützung bei allen Problemen, die während meiner Tätigkeit am ICVT im Bereich des Technikums aufgetreten sind. Sowohl für die Fertigung benötigter Teile als auch für die freundliche, geduldige und kompetente Beratung in Fragen der Konstruktion danke ich den Mitarbeitern der Werkstatt Herrn Thomas Lorenz, Herrn Boris Binder, Herrn Andreas Hepper sowie Herrn Kevin Link.

Im Rahmen meiner Tätigkeit am ICVT durfte ich eine Vielzahl Abschlussarbeiten betreuen. Die Leistungen der betreuten Studenten haben ebenfalls maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und sollen deshalb hier Erwähnung finden. Zunächst danke ich Frau Olga Ruppel dafür, dass sie zunächst als Hiwi und dann als Masterandin maßgeblich bei der Umrüstung und Wiederinbetriebnahme der Flachbetтанlage mitgewirkt hat. Herrn Tobias Königer danke ich für die Geduld und das Fingerspitzengefühl bei der Präparation der Katalysatorscheibchen-Proben. Für seine Leistungen und die produktive Zusammenarbeit danke ich Herrn Florian Bühner, der nach seiner Abschlussarbeit ein von mir sehr geschätzter Kollege am ICVT geworden ist. Weiterhin richtet sich mein Dank an Frau Vanessa Hägele und an Herrn Georg von Blumenthal, welche ebenfalls in ihren Abschlussarbeiten wichtige simulative und experimentelle Ergebnisse zu der vorliegenden Dissertationsschrift beigetragen haben. Herrn Leonard Sylla danke ich für seinen Mut und seinen Eifer bei der Erschließung der Atomsondentomographie für die Autoabgaskatalyse am Institut für Materialwissenschaften der Universität Stuttgart.

Neben diesen themenaffinen Abschlussarbeiten waren außerdem weitere Studenten im Rahmen von Abschlussarbeiten für mich tätig, durch die ich Einblick auch in weitere interessante Themen der Forschung und der Entwicklung abseits des eigentlichen Forschungsprojekts gewinnen konnte. An erster Stelle sei hier Herr Kaan Karacasulu genannt, der fast während meiner gesamten Zeit am ICVT für mich tätig war. Sein Fleiß und Eifer sowie sein großes Interesse an der Weiterentwicklung der bestehenden Versuchstechnik möchte ich an dieser Stelle lobend erwähnen. Darüber hinaus ermöglichte mir die Betreuung der Arbeiten von Frau Elena Holl, spannende Erkenntnisse auf dem Gebiet der additiven Fertigung zu erlangen. Ferner möchte ich für ihre Unterstützung bei der Erstellung von Konstruktionszeichnungen danken. Für seine Ausdauer bei der Konzeptionierung einer Verdampfer-Komplettlösung in seiner Bachelorarbeit möchte ich Herrn Jonathan Butch für seinen Einfallsreichtum, seine Kreativität und seine Ausdauer danken.

Schließlich richte ich meinen Dank an Frau Maria Bakalidou und Herrn Carlo Schuhmann, die ihre Abschlussarbeiten unter meiner Betreuung bei der Daimler AG angefertigt haben. Hierdurch war es mir möglich, die Anwendung der Autoabgaskatalyse in der industriellen Praxis kennen zu lernen.

Last but not least haben zum Gelingen dieser Arbeit auch viele Personen aus meinem privaten Umfeld beigetragen. Hier möchte ich mich an erster Stelle bei meiner Frau Sarah Dubbe-Smirek bedanken und zwar zum einen dafür, dass sie mir in jeder Situation den Rücken gestärkt und an mich geglaubt hat. Zum anderen hat sie aber auch dafür gesorgt, dass ich mir ab und zu ein paar Erholungspausen gönnte. Für ihre Geduld und ihr Verständnis, insbesondere wenn ich mal wieder keine Zeit für sie hatte, möchte ich mich herzlich bedanken.

Für das Gegenlesen dieser Arbeit auf Rechtschreibfehler möchte ich meiner Mutter Helga Dubbe-Wegener danken. Für seine Vorbildfunktion bezüglich Arbeitseifer und für die fachliche Inspiration möchte ich meinem Vater Prof. Dr.-Ing. Konrad Wegener meinen Dank aussprechen. Meine Eltern und meine Großeltern Dagmar und Heinz Dubbe haben mich stets moralisch und finanziell in meinem Werdegang unterstützt. Gleichzeitig haben sie mich immer ermuntert, meinen Weg zu gehen, ohne mich dabei unter Druck zu setzen, wofür ich ebenfalls sehr dankbar bin. Schließlich möchte ich hier auch meine kleine Schwester Olga Wegener erwähnen, die mir durch ihre Gelassenheit und ihr freundliches Wesen stets ein guter Rückhalt ist. Ferner fand ich in meinem langjährigen Freundeskreis regelmäßig Zuspruch und Verständnis, wenn mal etwas nicht geklappt hat. Erfolge dagegen wurden ausgiebig gefeiert. Ein Dank sei hier an Dominik Toth, Benjamin Rudner und an Florian Golob gerichtet.

Zu guter Letzt gilt mein Dank auch all denjenigen, die hier nicht namentlich erwähnt sind.

Ceterum censeo technicam chemiae esse optimam scientiarum!

Teile dieser Arbeit wurden bereits in folgenden Fachzeitschriften oder als Konferenzbeziehungsweise Tagungsbeiträge veröffentlicht:

- H. Dubbe, F. Bühner, G. Eigenberger, U. Niesen
Hysteresis Phenomena on Platinum and Palladium based Diesel Oxidation Catalysts (DOCs) (Poster)
4th International Symposium on Modeling of Exhaust-Gas After-Treatment - MODEGAT IV, 13.-15.09.2015, Bad Herrenalb, Germany.
- H. Dubbe, F. Bühner, G. Eigenberger, U. Niesen
Hysteresis Phenomena on Platinum and Palladium-based Diesel Oxidation Catalysts (DOCs)
Emission Control Science and Technology, 2(3), 137-144, 2016, DOI: 10.1007/s40825-016-0038-y.
- H. Dubbe, G. Eigenberger, U. Niesen
Hysteresis Phenomena on Pt- and Pd-Diesel Oxidation Catalysts – Experimental Observations (Poster)
Tenth International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control - CAPoC 10, 28.-30.10.2015, Brüssel.
- H. Dubbe, G. Eigenberger, U. Niesen
Hysteresis Phenomena on Pt- and Pd-Diesel Oxidation Catalysts: Experimental Observations Topics in Catalysis, 59(10), 1054-1058, 2016, DOI: 10.1007/s11244-016-0589-8.
- H. Dubbe, J. Schütz, O. Deutschmann, U. Niesen
Platin-/Palladium-Katalysatoren: Einfluss der Zusammensetzung, Alterung und Edelmetalloxid-Bildung auf Reaktionsverhalten, charakteristische Eigenschaften und kinetische Modellparameter
Abschlussbericht FVV-Vorhaben 1141, 2016.
- H. Dubbe, G. Eigenberger, U. Niesen
NO conversion on Pt-only, Pd-only, and PtPd-alloyed Diesel Oxidation Catalysts (Vortrag)
Minimierung der Stickoxidemissionen von Verbrennungsmotoren durch Abgasnachbehandlung - MinNOx 6, 22.-23.06.2016, Berlin.
- H. Dubbe, G. Eigenberger, U. Niesen
Modelling of conversion hysteresis phenomena on PtPd-based Diesel Oxidation Catalysts (DOCs) (Vortrag)
Jahrestreffen Reaktionstechnik 2017 - ProcessNet, 22.-24.05.2017, Würzburg.
- H. Dubbe, J. Schütz, O. Deutschmann, U. Niesen
De- und Reaktivierungsverhalten von Pt/Pd-Dieseloxydationskatalysatoren
Motorentchnische Zeitschrift (MTZ), 06/2017, 82-85.

- H. Dubbe, G. Eigenberger, U. Niesen
Modelling of conversion hysteresis phenomena on Pt/Pd-based Diesel Oxidation Catalysts (DOCs) (Poster)
5th International Symposium on Modeling of Exhaust-Gas After-Treatment - MODEGAT V, 03.-05.09.2017, Bad Herrenalb, Germany.
- H. Dubbe, G. Eigenberger, U. Niesen
Modeling of Conversion Hysteresis Phenomena for Pt/Pd-based Diesel Oxidation Catalysts, Chemie Ingenieur Technik, 90(5), 625 - 633, 2018, DOI: 10.1002/cite.201700134.

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichenverzeichnis	IV
Abkürzungsverzeichnis	VII
Abstract	IX
Kurzfassung	XI
1 Einleitung	1
1.1 Dieseloxydationskatalysatoren	6
1.2 Edelmetalloxydbildung	9
1.3 Ziele und Aufbau der Arbeit	11
2 Stand der Forschung	13
2.1 Edelmetalloxyd-Bildung	13
2.1.1 Platin	13
2.1.2 Palladium	16
2.1.3 Platin/Palladium-Legierung	17
2.2 Palladium-Einfluss	19
2.3 Katalysatoralterung	21
2.3.1 Sinterungsmechanismen	24
2.3.2 Modellierung gealterter Katalysatoren	24
3 Methodik der experimentellen Untersuchungen	27
3.1 Katalysatorproben	27
3.2 Versuchsaufbau	28
3.2.1 Isothermer Flachbettreaktor	28
3.2.2 Anlagenperipherie	30
3.2.3 Gasanalyse	31
3.3 Versuchsbedingungen	32
4 Mathematisches Modell	35
4.1 Modellannahmen	35

4.2	Komponentenbilanzen	36
4.3	Globale Reaktionsansätze	38
4.3.1	Eley-Rideal Mechanismus	38
4.3.2	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson Mechanismus	40
4.4	Globalkinetisches Edelmetalloxidationsmodell	41
5	Makrokinetische Modellbildung	45
5.1	Kinetische Voruntersuchungen	45
5.1.1	CO- und Propen-Oxidation	46
5.1.2	NO-Oxidation	50
5.2	Hystereseverhalten	57
5.2.1	Platin-Katalysator	58
5.2.2	Palladium-Katalysator	74
5.2.3	Platin/Palladium-Katalysator	84
5.3	Zwischenfazit	93
5.4	Weiterführende Überlegungen	93
5.4.1	Oszillationen	94
5.4.2	Sattelbildung im Propen-Umsatz	96
5.4.3	Aktivitätssteigerung auf Pt/Pd	98
6	Makrokinetische Simulation	103
6.1	Platin-Katalysator	103
6.2	Palladium-Katalysator	113
6.3	Platin/Palladium-Katalysator	122
6.4	Grenzen der Modellvorstellung	131
7	Katalysatoralterung	135
7.1	Veränderung des Hystereseverhaltens	135
7.1.1	Platin-Katalysator	137
7.1.2	Palladium-Katalysator	138
7.1.3	Platin/Palladium-Katalysator	140
7.2	Reparametrierungsstrategie	142
7.3	Simulationsergebnisse	144
7.3.1	Platin-Katalysator	144
7.3.2	Palladium-Katalysator	147
7.3.3	Platin/Palladium-Katalysator	150

7.3.4	Zusammenfassung	153
8	Zusammenfassung und Ausblick	155
A	Modellparameter	159
A.1	Geometrische Katalysator-Parameter	159
A.2	Makrokinetische Modellparameter	162
B	Herleitung der Komponentenbilanzen	165
B.1	Gasphase	167
B.2	Washcoat	169
C	Gleichgewichtsbetrachtungen	171
C.1	Gasphasengleichgewichte	171
C.2	Gas-Feststoff-Gleichgewichte	172
D	Aktivierungsenergie der NO-Oxidation auf Platin	175
E	Anmerkungen zur Numerik	181
E.1	Optimierung der Rechenzeit	181
E.2	Vorgehen bei der Parameteranpassung	182
F	Versuche zur regulären CO-Hysterese auf Platin	187
G	Weiterführende Überlegungen für den Pt/Pd-Katalysator	191
G.1	Modellvorstellungen	191
G.1.1	Gleichbleibende Partikelstruktur	192
G.1.2	Veränderliche Partikelstruktur	193
G.2	Atomsondentomographie	195
	Literaturverzeichnis	209
	Über den Autor	209

Formelzeichenverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Beschreibung
A_{geo}	$[m^2]$	geometrische Oberfläche des Monolithkanals
A_{kat}	$[m^2]$	katalytisch aktive Oberfläche
$a_{i,j}$	$[-]$	kinetischer Exponent (Zähler)
a_v	$[\frac{m^2}{m^3}]$	spezifische geometrische Oberfläche eines Katalysatorkanals
D	$[-]$	Dispersion
D_b	$[\frac{m^2}{s}]$	Dispersionskoeffizient im Bulk
$F_{cat/geo}$	$[-]$	Skalierungsfaktor des gealterten Katalysators
k	$[\frac{mol}{m^2s}]$	Geschwindigkeitskonstante
K	$[-]$	(Inhibierungs)konstante
L	$[m]$	Gesamtlänge des Katalysators
M	$[kg]$	Masse
MW_j	$[\frac{kg}{mol}]$	Molare Masse der Komponente j
O_{Me}	$[m^2]$	katalytisch aktive Oberfläche
p	$[\frac{N}{m^2}]$	Druck
$q_{i,j}$	$[-]$	kinetischer Exponent (Nenner)
r_i	$[\frac{mol}{m^2s}]$	Reaktionsgeschwindigkeit der i -ten Reaktion bezogen auf die katalytisch aktive Oberfläche
R	$[\frac{J}{molK}]$	universelle Gaskonstante

Symbol	Einheit	Beschreibung
t	$[s]$	Zeit
T	$[K]$	absolute Temperatur
v	$[\frac{m}{s}]$	Strömungsgeschwindigkeit im Gas
V_{Kanal}	$[-]$	Volumen eines Katalysatorkanals
V_{leer}	$[-]$	das vom Gas durchströmte Volumen eines Kanals
w_{Pt}	$[-]$	Wichtungsfaktor Platin
x	$[-]$	allgemeiner Alterungszustand x
X_j	$[\%]$	relativer Umsatz der Komponente j
$[X]$	$[-]$	Oberflächenspezies X
y_j	$[m]$	Molanteil der Komponente j
z	$[m]$	axiale Koordinate

Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Beschreibung
β_j	$[\frac{m}{s}]$	Stoffübergangskoeffizient der Komponente j
Δ	$[\%]$	Abweichung
ϵ	$[-]$	Leerraumanteil des Katalysators
ϵ^g	$[-]$	Anteil der Gasphase am gesamten durchströmten Kanalvolumen
Γ_{Me}	$[\frac{mol}{m^2}]$	Oberflächenplatzdichte des Edelmetalls
λ	$[-]$	Verbrennungsluftverhältnis
ν_{ij}	$[-]$	Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente j in Reaktion i
ω_{Me}	$[\frac{mol_{Me}}{m^3_{kat}}]$	molare Edelmetall-Beladung bezogen auf das Katalysatorvolumen
θ_{akt}	$[-]$	aktiver Anteil
θ_{Me}	$[-]$	Edelmetall-Anteil

Indizes

Symbol	Bedeutung
<i>a/i</i>	aktiv/inaktiv
<i>akt</i>	aktiv
<i>b</i>	Größe im Gas (Bulk)
<i>feed</i>	Größe im Feed
<i>fit</i>	gefittete Größe
<i>ges</i>	gesamt
<i>GG</i>	Gleichgewicht
<i>inakt</i>	inaktiv
<i>Inh</i>	Inhibierung
<i>kat</i>	Katalysator
<i>LOF</i>	Lightoff
<i>Me</i>	Edelmetall
<i>MeO</i>	Edelmetalloxid
<i>ox</i>	oxidiert
<i>Pd</i>	Palladium
<i>Pt</i>	Platin
<i>PtPd</i>	Platin/Palladium-Legierung
<i>red</i>	reduziert
<i>s</i>	Größe auf der Washcoat-Oberfläche (surface)
<i>start</i>	Startwert eines Parameters bei der Anpassung
<i>theo</i>	theoretischer Wert

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
APT	Atomsondentomografie (<i>engl.: Atom Probe Tomography</i>)
CNG	komprimiertes Erdgas (<i>engl.: Compressed Natural Gas</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOC	Dieseloxidationskatalysator (<i>engl.: Diesel Oxidation Catalyst</i>)
DPF	Dieselpartikelfilter
DRIFTS	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (<i>engl.: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i>)
EDXS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (<i>engl.: Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie (<i>engl.: Electron energy loss spectroscopy</i>)
EU	Europäische Union
FBR	(isothermer) metallischer Flachbettreaktor
FIM	Feldionenmikroskopie
EXAFS	Röntgenabsorptionsspektroskopie zur Analyse der kantennahen Feinstruktur eines Röntgenspektrums (<i>engl.: Extended X-ray Absorption Fine structure</i>)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (<i>engl.: Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
ges.	gesamt
HC	Kohlenwasserstoff (<i>engl.: Hydrocarbon</i>)
HAADF	High-Angle Annular Dark-Field Imaging (<i>engl.:</i>)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (<i>engl.: High Performance Liquid Chromatography</i>)
HR-TEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (<i>engl.: High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>)

Abkürzung	Bedeutung
IMW	Institut für Materialwissenschaften der Universität Stuttgart
ITCP	Institut für Technische Chemie und Polymerchemie am Karlsruher Institut für Technologie
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen (an Festkörper-Oberflächen) (<i>engl.: Low energy electron diffraction</i>)
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
NSK	NO _x Speicher-Katalysator (<i>engl.: NO_x Storage Catalyst</i>)
Pd	Palladium
Pt	Platin
PtPd	Platin/Palladium-Legierung
REM	Rasterelektronenmikroskop
SCR	Katalysator zur selektiven katalytischen Reduktion (<i>engl.: Catalyst for Selective Catalytic Reduction</i>)
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop (<i>engl.: Scanning Transmission Electron Microscope</i>)
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption (<i>engl.: Temperature programmed desorption</i>)
TWC	Drei-Wege-Katalysator (<i>engl.: Three-Way-Catalyst</i>)
VB	Vorbehandlung
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (<i>engl.: X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)

Abstract

Recent findings in the conversion behavior of Diesel Oxidation Catalysts (DOCs) show a strong dependence between performance and oxidation state of the catalyst. Furthermore a slow and reversible change of catalyst state has been observed under realistic exhaust gas conditions which can result in a significant hysteresis during light-off and subsequent light-out. Existing results are mainly based on the NO-oxidation behavior on Pt-only catalysts. Therefore, the aim of the current work is to extend the existing studies to near-series Pd-only and alloyed PtPd-catalysts as well as to CO and unburnt hydrocarbons.

Initially, detailed kinetic measurements have been conducted in an isothermal flat-bed reactor. In most cases, the experiments were conducted with a constant feed composition during periodic temperature ramps ($\pm 3\text{K}/\text{min}$) in a range of 60 - 400 °C. At this point, only fresh catalysts were the object of investigation. Usually, the catalysts reached a periodic steady-state after two light-off/light-out ramps. In some cases a significant difference between light-off and light-out curve was observed (hysteresis).

A one-dimensional global kinetic model is developed and fitted to the experimental data that can account for these phenomena on both Pt- and Pd-only catalysts. The rates were formulated as a function of the oxidation state. A transfer of the model to the alloyed PtPd catalyst delivered moderate results, which can supposedly be attributed to the heterogenous structure of the Pt/Pd particles. It is then discussed to what extent compact global modelling approaches are able to account for the complex experimental findings.

In order to analyse catalyst aging, first, relevant aging steps are chosen and respective catalyst samples are prepared accordingly. Then again, conversion measurements are conducted with the aged samples and a qualitative discussion of the changes due to the aging procedure is given. Afterwards, a strategy is developed to re-calibrate the model of the fresh catalysts to the aged ones. Attention is especially drawn to re-calibrate as few parameters as possible. This is achieved as only the rate constants of each reaction are scaled.

It is shown, that the proposed approach is able to predict the conversion behaviour of the aged monometallic catalysts sufficiently, especially in respect to the NO

oxidation. However, a coupling of the scaling factor with physically meaningful parameters as for example the noble metal dispersion is generally not possible. On the alloyed catalyst this approach is also applicable to some extent. However, as the simulation results on the fresh PtPd-catalyst already indicated, some deviations from the experimental findings, the overall model data quality is inferior compared to the monometallic catalysts.

Kurzfassung

Neuere Erkenntnisse zum Umsatzverhalten an Diesel-Oxidationskatalysatoren (DOCs) zeigen, dass das Umsatzverhalten von Schadstoffen vom Oxidationsgrad der verwendeten Edelmetallkatalysatoren abhängen kann. Dabei wird deutlich, dass sich der Oxidationsgrad bei typischen Abgaszusammensetzungen langsam und reversibel mit der Katalysatortemperatur ändert. Das kann bei periodischen Katalysatortemperaturänderungen zu einem ausgeprägten Hystereseverhalten führen. Bisherige Ergebnisse liegen insbesondere zum Verhalten der NO-Oxidation an Platin-Katalysatoren vor. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, die Untersuchungen auf seriennahe Pd- und PtPd-Mischkatalysatoren und andere abgastypische Schadstoffe wie CO und Kohlenwasserstoffe zu erweitern und dabei auch den Einfluss der Katalysatoralterung zu erfassen.

Dazu wurden zunächst detaillierte kinetische Untersuchungen zum Umsatzverhalten in einem isothermen Flachbettreaktor unter realitätsnahen Abgaszusammensetzungen durchgeführt. Die Untersuchungen wurden überwiegend mit konstanten Zulaufzusammensetzungen und unter Aufprägung von periodisch auf- und absteigenden Temperaturrampen ($\pm 3\text{K}/\text{min}$) im Temperaturbereich zwischen 60 und 400 °C durchgeführt. Zunächst wurden frische Katalysatoren untersucht. Dabei zeigte sich, dass sich, ausgehend von einem vollständig reduzierten Katalysator, nach ein bis zwei Zyklen ein periodisch stationäres Umsatzverhalten einstellt. Dieses Umsatzverhalten ist je nach Abgaszusammensetzung entweder eindeutig oder aber zeigt Abweichungen zwischen auf- und absteigender Temperaturrampe.

Hieraus wurde ein globalkinetisches Modell entwickelt und an die experimentellen Befunde angepasst. Es wurde dann geprüft, inwieweit sich die beobachteten Veränderungen des Umsatzverhaltens mit kompakten, globalkinetischen Modellen beschreiben lassen. Es zeigte sich, dass das Umsatzverhalten bei reinen Pt- und Pd-Katalysatoren mit einem örtlich eindimensionalen, makrokinetischen Zweiphasenmodell in der Regel zutreffend beschrieben werden kann, wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten abhängig vom Oxidationszustand des Katalysators formuliert werden und dem Oxidationszustand durch eine eigene dynamische Bilanz Rechnung getragen wird. Die bei Pt/Pd-Mischkatalysatoren auftretenden Umsatzverläufe konnten hingegen weniger gut simuliert werden, was vermutlich auf die heterogene Struktur der Pt/Pd-legierten Partikel zurückzuführen ist.

Zur Katalysatoralterung wurden zunächst relevante Alterungsstufen gewählt und entsprechende Proben präpariert. Anhand von Umsatzmessungen wurde dann zunächst qualitativ die Veränderung des Umsatzverhaltens durch die Alterung untersucht. Anschließend wird eine Strategie entwickelt, wie das globalkinetische Modell auf die gealterten Katalysatoren übertragen werden kann. Dabei liegt der Fokus darauf, möglichst wenige Parameter neu kalibrieren zu müssen, indem lediglich die Stoßfaktoren der Einzelraten skaliert werden.

Dieses Vorgehen führt für die monometallischen Katalysatoren zu sehr guten Ergebnissen, wobei jedoch eine Kopplung der Skalierungsfaktoren mit physikalischen Größen, wie beispielsweise der Dispersion, nicht immer möglich ist. Insbesondere die NO Umsätze werden hierbei mit hinreichender Genauigkeit erfasst. Für den Mischkatalysator hat sich zwar gezeigt, dass dieser Ansatz in gewissen Grenzen ebenfalls funktioniert. Aufgrund der Abweichungen, die bereits im frischen Zustand auftreten, sind die Ergebnisse hier jedoch von geringerer Genauigkeit als auf dem Pt- und Pd-only Katalysator.

1

Einleitung

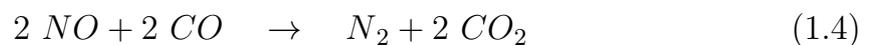
Aufgrund der zunehmenden Sensibilisierung für die Gefahren für Mensch und Umwelt, die von der Emission von Luftschadstoffen ausgehen, hat die Abgasreduktion in den vergangenen Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen. Nicht zuletzt durch die Dieselgate-Affaire im Jahr 2015 genießt diese Thematik auch in den Medien eine große Präsenz und wird dadurch in den Fokus der Öffentlichkeit gerückt [4]. Neben direkten gesundheitlichen Risiken stellen insbesondere die Verstärkung des natürlichen Treibhauseffekts und die daraus resultierende globale Erwärmung ein längerfristiges Problem dar [104]. Da der Transportsektor einen großen Anteil an den Emissionen ausmacht, stehen die Automobilhersteller in der Verantwortung und seit jüngster Vergangenheit insbesondere auch unter dem Druck der Öffentlichkeit, diese weitestmöglich zu reduzieren. Durch strenge Richtlinien und Normen aus der Politik wird die Automobilindustrie zusätzlich angehalten, Emissionsgrenzwerte durch geeignete Maßnahmen zu erfüllen [20]. Vor Kurzem wurde innerhalb der Europäischen Union (EU) eine weitere Verschärfung der Abgasgesetzgebung beschlossen, in der die anzuwendenden Prüfverfahren dahingehend verändert wurden, dass der reale Fahrzeugbetrieb besser abgebildet wird. Ab dem Jahr 2017 sollen diese Regelungen innerhalb der EU uneingeschränkte Gültigkeit besitzen [105]. Motorseitige Verbesserungen reichen dabei alleine nicht aus, weshalb die Abgasnachbehandlung zunehmend in den Fokus rückt. Diese dient dazu, die in den Motorrohmissionen enthaltenen Schadgase Kohlenstoffmonoxid (CO), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (C_nH_m) und Stickoxide (NO_x) durch katalytische Reaktionen in weniger schädliche Gase umzuwandeln. Je nach Art des Motors kommen dabei

verschiedene Katalysatoren zum Einsatz. So erfolgt die Reduktion der Schadgase beim Otto-Motor an einem Drei-Wege-Katalysator (TWC), während bei Dieselfahrzeugen ein Dieseloxydationskatalysator (DOC) in Verbindung mit weiteren Komponenten zur Abgasnachbehandlung verwendet wird. Diese Unterscheidung ist notwendig, da durch die unterschiedlichen Betriebsweisen andere Anforderungen an die Art und Weise der Nachbehandlung gestellt werden. Eine wichtige Kenngröße ist in diesem Zusammenhang der sogenannte Lambda-Wert:

$$\lambda = \frac{\text{tatsächlich vorhandene Sauerstoffmenge}}{\text{zur stöchiometrischen Verbrennung notwendige Sauerstoffmenge}} \quad (1.1)$$

Er beschreibt das Verhältnis der vorhandenen zur stöchiometrisch für die vollständige Oxidation benötigten Sauerstoffmenge. Für λ gleich 1 ist also genau so viel Sauerstoff vorhanden, wie zur vollständigen Verbrennung des Kraftstoffs benötigt wird. Dagegen spricht man bei λ größer 1 von einem *mageren* Gemisch, was bedeutet, dass Luft im Überschuss vorhanden ist. Liegt ein λ -Wert kleiner 1 vor, so handelt es sich um ein *fettes* Gemisch, in welchem umgekehrt weniger Sauerstoff vorliegt, als für eine vollständige Verbrennung benötigt würde.

Otto-Motoren werden in der Regel mit einem λ -Wert um 1 betrieben. Am TWC können dann folgende Reaktionen zur Verminderung der Schadgase simultan ablaufen:



Dieselmotoren werden dagegen die meiste Zeit unter Luftüberschuss, also mager, betrieben. Dies ist notwendig, um die Selbstzündung zu ermöglichen. Andererseits ist das Luft-Kraftstoff-Gemisch bei Dieselmotoren im Vergleich zum Benzin-Motor deutlich inhomogener, weshalb dieser Überschuss auch der Rußbildung in lokal *fetten* Gemischzonen entgegenwirkt [36].

Der Luftüberschuss führt dazu, dass ein Großteil des CO direkt zu CO₂ oxidiert wird. Dadurch ist zu wenig CO vorhanden, um NO entsprechend Gleichung (1.4) zu reduzieren.

Statt dessen wird Stickstoffmonoxid aufgrund des Sauerstoffüberschusses nach Gleichung (1.5) zu Stickstoffdioxid oxidiert:



Abbildung 1.1 zeigt den Umsatz der einzelnen Schadstoffkomponenten in Abhängigkeit vom Verbrennungsluftverhältnis λ . Grau schattiert ist der Bereich gekennzeichnet, in dem Benzinmotoren für gewöhnlich betrieben werden.

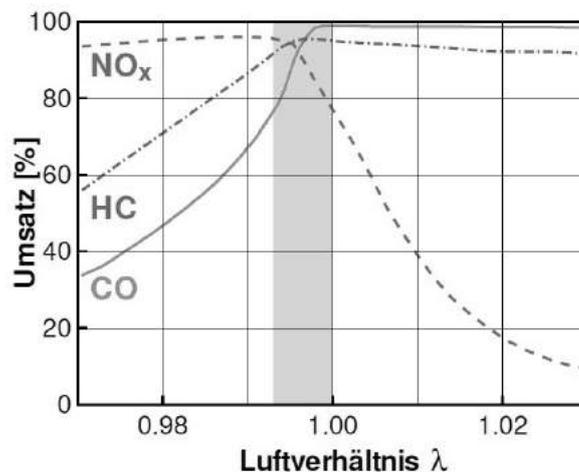
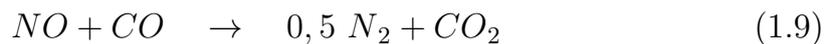


Abbildung 1.1: Schadstoffumsatz von λ -geregelten Otto-Motoren aufgetragen über dem Luftverhältnis λ [77].

Man erkennt, dass der TWC nur in einem sehr schmalen Fenster um den λ -Wert 1 eine optimale Umwandlung der Schadgase gewährleisten kann. Bei Sauerstoffmangel werden zunehmend CO und unverbrannte Kohlenwasserstoffe emittiert, während diese bei Sauerstoffüberschuss zwar fast vollständig umgewandelt werden, dafür aber zunehmende NO_x-Emissionen auftreten. Um dieses schmale λ -Fenster einzuhalten, müssen Ottomotoren mit einer Lambda-Regelung ausgestattet sein. Um Sauerstoffschwankungen auszugleichen, werden TWCs zusätzlich mit Speicherkomponenten für Sauerstoff ausgestattet (z.B. Ceroxid). So kann der λ -Wert durch die Pufferwirkung des Speichers stabiler gehalten werden [100].

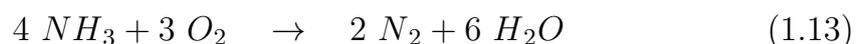
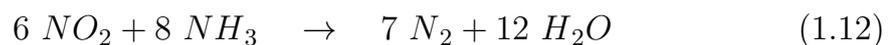
Bei Dieselmotoren ist eine derartige λ -Regelung nicht erforderlich, da der Betrieb zumeist unter Sauerstoffüberschuss erfolgt. Während CO und C_nH_m hierbei am DOC vollständig umgesetzt werden können, sind jedoch weitere Nachbehandlungsschritte für das Abgas notwendig, um insbesondere die Stickoxid-Emissionen zu senken. Die dazu gängigen Verfahren sind die Einspeicherung und Reduktion von

Stickoxiden mit Hilfe eines NO_x -Speicher-katalysators (NSK) und die Reduzierung von Stickoxiden mittels der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) [100]. Diese Techniken finden jeweils allein oder als Kombination beider Verfahren Anwendung. Beim NO_x -Speicher-katalysator werden meist Bariumcarbonatpartikel in der Katalysatorbeschichtung für die Einspeicherung der Stickoxide verwendet. Dabei kann in mageren Betriebsphasen eine Einspeicherung der Stickoxide erfolgen (Gleichungen (1.6) und (1.7)), während bei kurzzeitigem Anfetten des Abgasgemischs die Freisetzung und Reduktion der Stickoxide durch CO im Abgas erfolgen kann (Gleichungen (1.8) und (1.9)) [100].



Hier zeigt sich bereits der Nachteil des Verfahrens: Zwischen den Magerbetriebsphasen müssen zyklisch kurze Fettsprünge gefahren werden, um den Speicher wieder zu regenerieren. Dies führt zu einem erhöhten Kraftstoffverbrauch und zu erhöhtem Aufwand für die Motorsteuerung, da der Zustand der Speicherkomponente abgeschätzt werden muss.

Beim SCR-Konzept kommt dagegen ein zusätzliches Reduktionsmittel zur Minderung der Stickoxide zum Einsatz: Eine wässrige Harnstofflösung (Markenname "AdBlue") wird vor dem SCR-Katalysator eingedüst. Beim Verdampfen der Lösung entstehen NH_3 , CO_2 und H_2O . Ammoniak adsorbiert dann am SCR-Katalysator, woraufhin folgende Reaktionen zur Stickoxidreduktion ablaufen können [100]:



Dabei unterscheidet man die Standard-SCR-Reaktion (1.10) sowie die schnelle (1.11) und langsame SCR-Reaktion (1.12). Der beste Umsatz kann erreicht werden, wenn das NO/NO_2 -Verhältnis am SCR nahe eins liegt. In diesem Fall läuft bevorzugt die schnelle SCR-Reaktion ab [100]. Da dieses Verhältnis maßgeblich

vom Umsatzverhalten des vorgeschalteten DOCs abhängt, wird bereits deutlich, warum ein tiefgreifendes Verständnis dieser Abgasnachbehandlungskomponenten für den effizienten Betrieb notwendig ist.

Ein weiteres Problem bei Dieselmotoren ist die Entstehung von Kohlenstoffpartikeln, dem sogenannten Dieselfuß. Diese Partikel entstehen durch unvollständige Verbrennung des Kraftstoffs und würden ohne geeignete Nachbehandlung mit dem Abgas ausgetragen. Da Rußpartikeln karzinogene Wirkung nachgewiesen wurde [86], werden auch hier die Emissionen zunehmend gesetzlich beschränkt. Ein gängiges Konzept zur Minderung der Rußemissionen ist der Einbau eines Dieselpartikelfilters (DPF). Dieser besitzt eine wabenförmige Struktur vergleichbar mit der des DOCs, allerdings sind die Kanäle porös und jeweils entweder am Gasein- oder Gasaustritt wechselseitig verschlossen, sodass die Kanalwände vom Abgas beim Weg durch den DPF durchströmt werden müssen. Die Rußpartikel werden dabei an den Kanalwänden abgeschieden, und es entsteht eine Art Filterkuchen, der die Wirkung des DPFs noch zusätzlich verbessert. Mit der Zeit steigt der Druckverlust durch die zunehmenden Rußablagerungen sukzessive an, was eine regelmäßige Regeneration des Filters erforderlich macht.

Diese kann einerseits *aktiv* durch Temperaturerhöhung auf über 500 °C und anschließende Oxidation der Rußpartikel mit dem Restsauerstoff des Abgases erfolgen, was jedoch wiederum den Kraftstoffverbrauch erhöht. Andererseits kann bei ausreichend vorhandenem NO₂ die Regeneration des Filters auch *passiv* erfolgen, da die Rußoxidation mit NO₂ bereits bei Temperaturen um 250 °C ablaufen kann. Es handelt sich bei NO₂ nämlich um ein sehr starkes Oxidationsmittel [65]. Das vereinfachte Reaktionsschema der passiven Regeneration ist in Gleichung (1.14) dargestellt.



Die beschriebenen Komponenten der Nachbehandlung müssen in den Abgasstrang integriert werden. Abbildung 1.2 zeigt eine mögliche Anordnung der Komponenten in einem Abgasstrang.

Durch die Nähe zum Motor wird der DOC von den Abgasen aufgeheizt, wodurch er schnell die gewünschte Aktivität erreicht. Da der DPF diesem direkt nachgeschaltet ist, können hier die Exothermie des DOCs sowie die erhöhte NO₂-Konzentration zur passiven Regeneration des DPFs genutzt werden. Überschüssige Stickoxide werden anschließend mit Hilfe der SCRs reduziert.

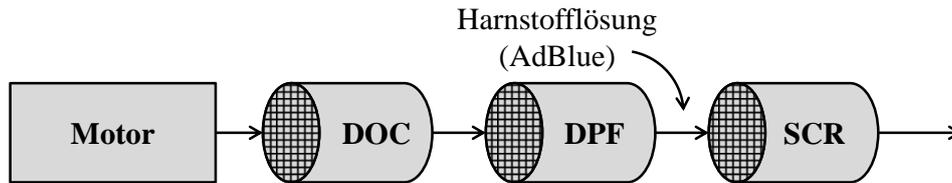


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung eines möglichen Aufbaus eines Abgasstrangs bestehend aus DOC, DPF und SCR.

Dieses Einbaubeispiel zeigt bereits die Bedeutung der NO-Oxidation am DOC, da sich das NO/NO₂-Verhältnis des Abgases auf die nachfolgenden Komponenten des Abgasstrangs auswirkt. Es wird demnach auch hier deutlich, dass eine möglichst genaue Beschreibung des Umsatzverhaltens des DOCs sowohl für die Auslegung als auch für einen effizienten Betrieb notwendig ist.

1.1 Dieseloxydationskatalysatoren

Dieseloxydationskatalysatoren bestehen typischerweise aus einer wabenförmigen Keramikstruktur, die als Grundgerüst des Katalysators dient. Zur Oberflächenvergrößerung ist darauf der sogenannte Washcoat aufgetragen. Die katalytisch aktiven Edelmetallpartikel sind im Washcoat eingebettet. Zum Schutz vor Beschädigungen und zur thermischen Isolation ist der Katalysator von einer Isoliermatte umgeben und in einem Metallgehäuse montiert. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 1.3 dargestellt.

Die Edelmetallkomponenten, die beim DOC hauptsächlich zum Einsatz kommen, sind Platin (Pt) und Palladium (Pd). Grundsätzlich sind die Anforderungen an die katalytisch aktive Komponente hohe Aktivität über weite Temperaturbereiche sowie Resistenz gegen chemische Deaktivierung. Auch Resistenz gegen thermische Sinterung der Edelmetallpartikel, durch die der Katalysator irreversibel an Aktivität verliert, stellt eine wichtige Anforderung dar. Platin zeichnet sich dabei durch eine besonders hohe Aktivität in Bezug auf die katalysierten Reaktionen aus, während Palladium insbesondere bezüglich der NO-Oxidation geringere Aktivität zeigt. Dafür ist Palladium alterungsbeständiger.

Derzeit werden meist Mischungen der beiden Edelmetallkomponenten in Dieseloxy-

dationskatalysatoren verwendet. Dabei unterscheidet man zwischen unlegierten, legierten sowie mehrschichtigen Katalysatoren ("dual-layer").

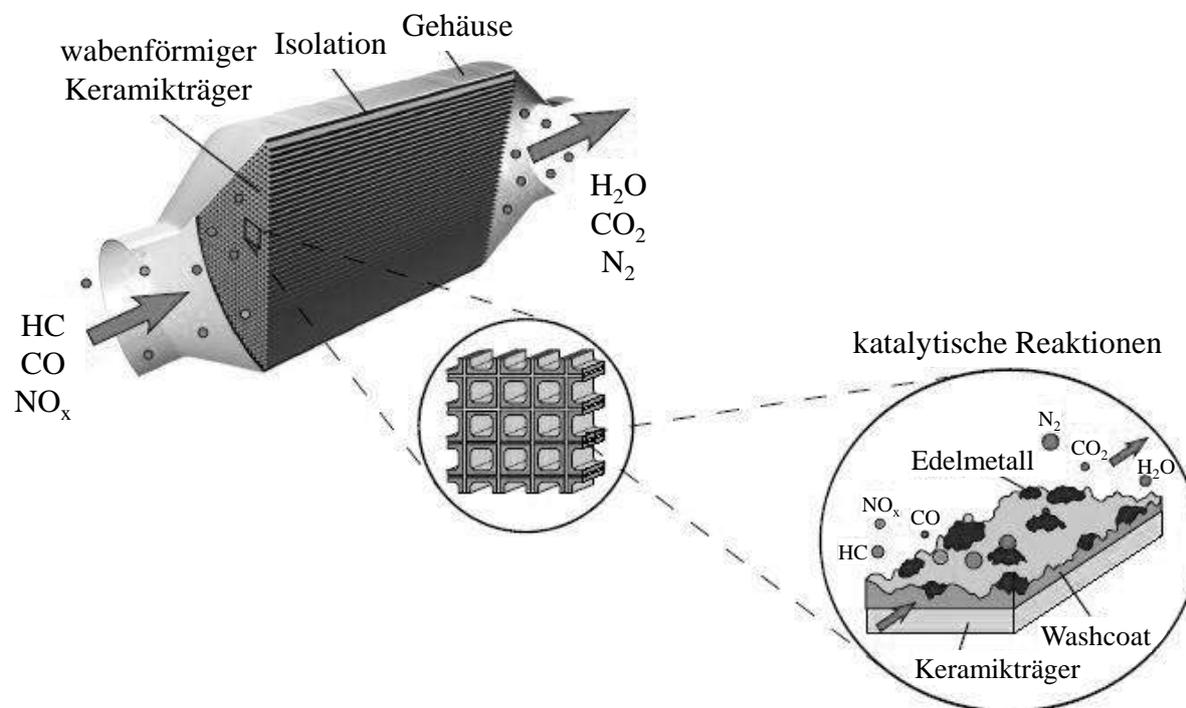


Abbildung 1.3: Schematischer Aufbau und Funktionsweise eines monolithischen Abgaskatalysators [77].

Bei unlegierten Katalysatoren liegen die Platin- und Palladiumpartikel separiert im Washcoat vor, während bei legierten Katalysatoren jedes Partikel aus einer PtPd-Legierung der beiden Metalle besteht. Bei dual-layer Katalysatoren werden zwei oder mehr Washcoat-Schichten auf die Trägerstruktur appliziert, wobei sich die Edelmetallzusammensetzung der einzelnen Schichten unterscheidet.

Indem ein Teil des Platins durch Palladium ersetzt wird, kann die Alterungsbeständigkeit des Katalysators verbessert und so eine längere Laufzeit gewährleistet werden [57, 60, 79], wobei der Umsatz von NO zu NO₂ weiterhin ausreichend hoch ist [29, 39]. Ein zu hoher Palladiumanteil bewirkt jedoch, dass der NO zu NO₂ Umsatz zu niedrig ist. Weiterhin wurde in [60] gezeigt, dass die Light-Off Temperatur für CO ebenso wie für unverbrannte Kohlenwasserstoffe auf den legierten Katalysatoren stets niedriger war als auf monometallischen Proben. Dieser Zusammenhang ist schematisch in Abbildung 1.4 dargestellt.

Für einen partiellen Austausch von Platin durch Palladium spricht auch das unterschiedliche Preisniveau der beiden Komponenten. So war Palladium in den letzten

Jahren viel günstiger zu beziehen als Platin [76]. Insbesondere in der Automobilbranche, wo in der Serienfertigung ein großes Augenmerk auf Kosteneinsparungen liegt, fällt dieser Umstand stark ins Gewicht. Die Preisentwicklung der beiden Edelmetallkomponenten in den letzten Jahren ist in Abbildung 1.5 dargestellt.

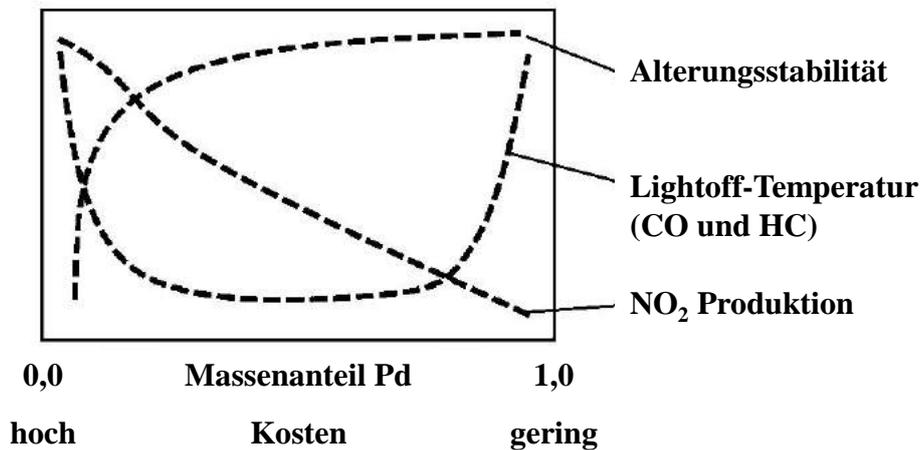


Abbildung 1.4: Qualitative Skizze der Auswirkungen des Mischverhältnisses von Pt und Pd als legierte aktive Komponenten eines DOCs auf die Alterungsstabilität, die Light-Off-Temperatur von CO/HC sowie auf die NO₂-Produktion [60].

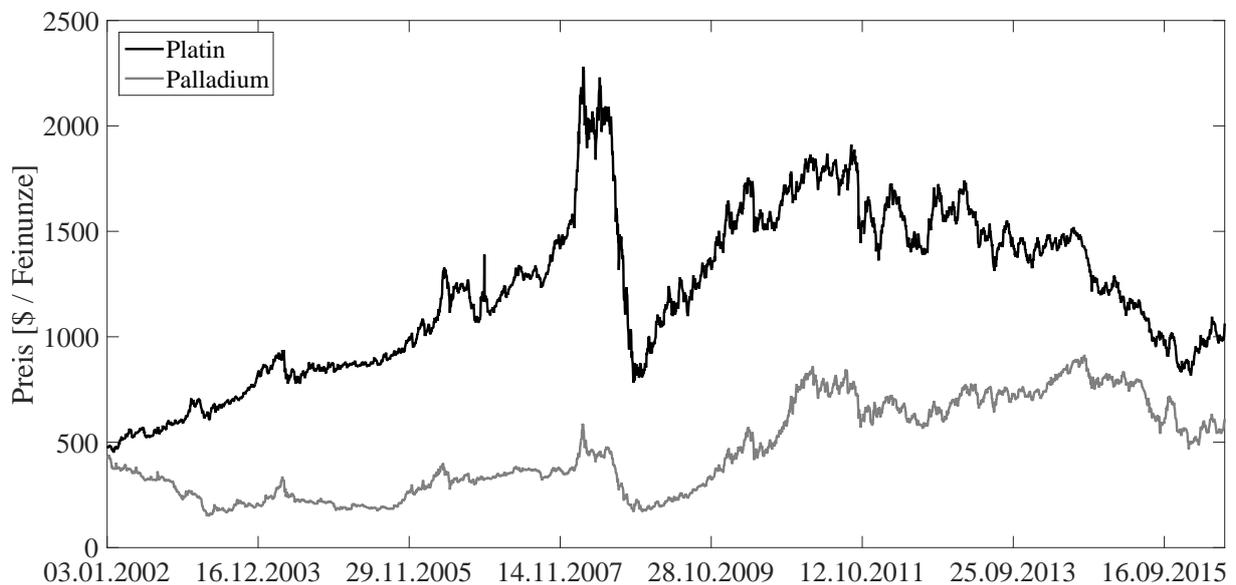


Abbildung 1.5: Preisentwicklung von Platin und Palladium in den letzten vierzehn Jahren, Daten nach Johnson Matthey [76].

Es ist zu erkennen, dass die Preise der Edelmetalle im Betrachtungszeitraum stark variieren. Dies ist durch unterschiedliche Einflussfaktoren bedingt. Zum einen kann dies durch die langfristige Verschiebung des Verhältnisses aus Angebot und Nachfra-

ge herrühren. Zum anderen können auch einschlägige Ereignisse, wie beispielsweise der Börsen-Crash im Jahr 2008, die Preise stark beeinflussen. Weiterhin ist in dem abgebildeten Zeitraum zu erkennen, dass der Preis des Platins stets höher ist als der des Palladiums. Dieser Zustand ist mal mehr und mal weniger stark ausgeprägt. Derzeit liegt der Palladium-Preis noch auf einem deutlich niedrigeren Preisniveau als Platin, jedoch scheinen sich die Preise beider Metalle zunehmend anzunähern. Allein schon aus wirtschaftlicher Sicht ist es daher wichtig zu wissen, wie sich Legierungen beider Edelmetalle als aktive Komponente eines Katalysators verhalten.

Generell nimmt bei einer Mischung zweier Edelmetallkomponenten die Komplexität der ablaufenden Reaktionen zu, da Veränderungen der Partikellegierung, beispielsweise durch Entmischung, zu unerwarteten und bisher unverstandenen Veränderungen im Umsatzverhalten führen können.

Es ist daher zunächst wichtig, ein umfangreiches Verständnis der zugrundeliegenden Effekte an monometallischen Katalysatoren aufzubauen und anschließend zu versuchen, die Erkenntnisse auf legierte Katalysatoren zu übertragen. Von Interesse sind dabei einerseits die physikalisch chemische Charakterisierung der Katalysatoren und das phänomenologische Verständnis des Umsatzverhaltens. Andererseits ist es in der Vor- und Serienentwicklung auch wichtig, dieses Verhalten mathematisch zu modellieren, um beispielsweise Betriebsstrategien zu entwickeln und zu optimieren, wobei der experimentelle Aufwand durch die Modellunterstützung minimiert werden kann. Im Bereich der Applikation kommt hinzu, dass diese Modelle möglichst einfach sein müssen, da in diesem Bereich die Rechenleistung und der Speicherplatz limitierende Größen darstellen. Aus diesem Grund haben sich hier globalkinetische Modelle etabliert, welche weniger Parameter benötigen als detailliert mikrokinetische Modelle.

1.2 Edelmetalloxidbildung

Die Annahmen, die zur Parameter-Reduktion in globalkinetischen Modellen getroffen werden, bewirken jedoch, dass gewisse Phänomene nicht oder nur unvollständig abgebildet werden können. Hierzu zählt insbesondere die De- und Reaktivierung eines Katalysators durch reversible Edelmetalloxid-Bildung.

Bereits im Jahr 2009 konnten Hauptmann et al. anhand von *adiabat* geführten

Temperaturrampen-Versuchen in einem Rohrreaktor auf einem Platin-Katalysator zeigen, dass sich die Bildung von Oxiden auf der katalytischen Komponente signifikant auf den NO-Umsatz auswirken kann, was zur Ausbildung einer Hysterese, also einem Auseinanderfallen von Zünd- und Lösch-Ast, in den jeweiligen Verläufen führt. Mit Hilfe eines mikrokinetischen Ansatzes war es Hauptmann et al. möglich diese experimentellen Befunde auch simulativ wiederzugeben [50, 51].

Diese Ergebnisse konnten in den Arbeiten von Hauff et al. unter *isothermen* Bedingungen bestätigt werden, was zunächst unterstreicht, dass es sich bei dem beobachteten Phänomen nicht etwa um einen thermisch induzierten Effekt handelt. Weiterhin konnten Hauff et al. anhand umfangreicher Experimente für die NO-Oxidation ein makrokinetisches Modell entwickeln, das die reine NO-Oxidation in bemerkenswerter Genauigkeit darstellen kann [44, 47, 49]. Wie in Abbildung 1.6 (links) zu erkennen ist, wird das Umsatzverhalten sowohl während der aufsteigenden (1a,2a) wie auch während der absteigenden Temperaturrampen (1b,2b) sehr gut abgebildet.

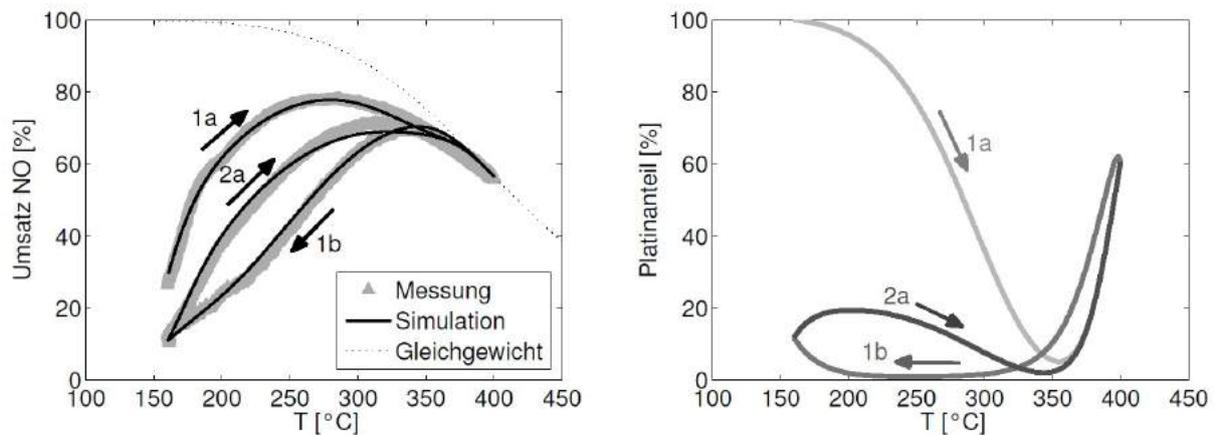


Abbildung 1.6: Experimentelle und simulierte Umsatzverläufe von NO während sukzessiver Light-Off/Light-Out Experimente (1a,1b,2a,2b); reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 350 °C, 1h) vor Durchführen des ersten Light-Offs (1a); anschließend permanenter Feed: 500 ppm NO, 12% O₂, 10% H₂O in N₂; Abbildung aus [44] entnommen.

Die Grundidee des Modells besteht darin, dass der Katalysatorzustand mit Hilfe eines zusätzlich eingeführten Speicherterms berücksichtigt wird und in die Berechnung der Kinetik eingeht. Dabei handelt es sich um den sogenannten Platin-Anteil, der ein Maß für die *Menge an reduziertem Edelmetall* auf dem Katalysator zu sehen ist. Abbildung 1.6 (rechts) zeigt die von Hauff simulativ ermittelten Verläufe dieser

Größe und verdeutlicht damit, dass das Platin auf dem Katalysator einem ständigen *reversiblen* Wechsel aus Oxidation und Reduktion unterliegt.

Ferner zeigten Hauff et al., dass bereits die Zugabe von CO zum Feed zu einer signifikanten Veränderung dieses Hystereseverhaltens führen kann, wobei dieses Verhalten im vorgestellten Modell noch nicht berücksichtigt ist.

Da sich die Katalysatoraktivität außerdem mit zunehmender Alterung verändert, stellt die Modellanpassung an gealterte Katalysatoren eine weitere Herausforderung im Bereich der Modellbildung dar. Auch in diesem Fall wurde von Hauff und Boll anhand von verschiedenen Pt-DOC Proben ein Verfahren vorgeschlagen, um möglichst schnell eine geeignete Rekalibrierung der Modellparameter für eine gealterte Probe vorzunehmen [10, 48]. Dabei genügt es in vielen Fällen, lediglich den Stoßfaktor in der jeweiligen Kinetik mit einem Maß für die Abnahme der katalytisch aktiven Oberfläche zu skalieren.

1.3 Ziele und Aufbau der Arbeit

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit ist das makrokinetische Modell nach Hauff. Die wesentlichen Ziele der vorliegenden Arbeit stellen sich wie folgt dar:

1. Das vorhandene Modell ist zunächst für einen breiten Bereich an Temperaturen und Konzentrationen für NO-only zu validieren und gegebenenfalls zu modifizieren.
2. Im Anschluss daran soll eine Erweiterung des Modells auf die Schadgaskomponenten CO und Propen erfolgen.
3. In einem nächsten Schritt ist die Möglichkeit eines Modelltransfers des Modells auf einen Pd-only und auf einen Pt/Pd-legierten Katalysator zu überprüfen.
4. In einem letzten Schritt ist zu untersuchen, inwieweit sich die Rekalibrierungsstrategie nach Hauff und Boll [10, 48] für gealterte Katalysatoren auf die in 1.-3. entwickelten Modelle anwenden lässt.

Hierzu wird nach der Einführung in die Thematik in Kapitel 1 im darauffolgenden Kapitel 2 zunächst ein Überblick über den Stand der Forschung gegeben. Kapitel 3 befasst sich mit der verwendeten Methodik der experimentellen Untersuchung. In Kapitel 4 wird das verwendete mathematische Modell vorgestellt. Hier liegt ein besonderer Fokus auf der *Struktur* des verwendeten globalkinetischen Ansatzes zur Beschreibung der Umsatzhysteresen. Das vollständige globalkinetische Modell

wird im Anschluss daran in Kapitel 5 anhand von umfangreichen Messergebnissen entwickelt. Zu den dabei beobachteten, in der Modellbildung jedoch vernachlässigten Phänomenen werden weiterführende Überlegungen bezüglich deren Ursprungs angestellt. Die Ergebnisse der makrokinetischen Simulation sind Gegenstand von Kapitel 6. In einem letzten Schritt wird in Kapitel 7 noch ein Ansatz präsentiert, wie die Modelle für die frischen Katalysatoren auf gealterte Proben übertragen werden können. Beschlossen wird die Arbeit in Kapitel 8 mit einer Zusammenfassung sowie mit einem Ausblick auf zukünftige Arbeiten.

Im Anhang sind weiterführende Informationen zu dieser Arbeit zu finden. So wird in Anhang A zunächst ein Überblick über die verwendeten Katalysatorparameter gegeben. Die Herleitung der Materialbilanzen des globalkinetischen Modells sind in Anhang B zu finden. Eine Betrachtung der in dieser Arbeit auftretenden Gas- und Feststoff-Gleichgewichte ist Bestandteil von Anhang C. In Anhang D wird ein experimenteller Ansatz zur Abschätzung der Aktivierungsenergie auf nicht-oxidiertem Platin vorgestellt. Anhang E liefert einige Anmerkungen zur numerischen Umsetzung der Modellierung. Insbesondere stehen dabei die Optimierung der Rechenzeit sowie das generelle Vorgehen bei der Parameteranpassung im Fokus. Die Ergebnisse einiger experimenteller Untersuchungen mit den hier verwendeten, seriennahen Pt-only Katalysatoren, die das Auftreten der aus der Literatur bekannten CO-Bedeckungshysterese zeigen, sind in Anhang F zu finden. Abschließend sind in Anhang G zwei Theorien aufgeführt, die zur Erklärung des unerwarteten Verhaltens des Mischkatalysators während des Einfahrvorgangs dienen könnten.

2

Stand der Forschung

In diesem Kapitel soll zunächst der aktuelle Stand der Forschung in Form eines kurzen Literaturüberblicks über die wesentlichen Themen dieser Arbeit dargestellt werden. Zum einen ist dies die De- und Reaktivierung von Katalysatoren durch reversible, partielle Edelmetalloxid-Bildung. Zum anderen wird der Einfluss des Palladiums auf das Umsatzverhalten diskutiert. Abschließend wird ein Überblick über wichtige Arbeiten gegeben, die sich der Katalysator-Alterung widmen. Dabei werden einerseits die physikalischen Hintergründe und andererseits die Berücksichtigung der Alterungseffekte in der Praxis aufgezeigt.

2.1 Edelmetalloxid-Bildung

Die Edelmetallpartikel im Washcoat eines DOCs können im Betrieb reversibel oxidiert und reduziert werden. Da sich dies auf Platin, Palladium sowie auf die Legierung unterschiedlich auswirkt, wird in diesem Abschnitt das Thema Edelmetalloxid-Bildung für alle drei Fälle getrennt diskutiert.

2.1.1 Platin

In mehreren Literaturstellen wurde bereits über Deaktivierungseffekte auf Pt-basierten Katalysatoren berichtet, welche der partiellen Oxidation des Edelmetalls zugeschrieben werden [74, 83]. Sowohl Olsson als auch Hauptmann zeigen in ihren

Arbeiten einen signifikanten Rückgang des NO-Umsatzes über einen Zeitraum von mehreren Stunden bei isothermer Reaktionsführung [50, 84]. Da die Oxidation des Edelmetalls immer weiter fortschreitet, stellt sich in Bezug auf die NO-Oxidation praktisch kein stationärer Zustand ein [9].

Platinoxid besitzt im Vergleich zu reinem Platin eine geringere katalytische Aktivität [50]. Es kann einerseits durch den anwesenden Sauerstoff und andererseits durch NO₂ gebildet werden. Dabei besitzt NO₂ ein deutlich höheres Oxidationspotential als O₂, da es eine vergleichsweise dichtere Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoffatomen erzeugen kann [34, 35, 97]. So kann durch die Adsorption von Sauerstoff lediglich eine 50 prozentige Monolagen-Bedeckung an Oberflächensauerstoff erzeugt werden. Dagegen steigt die Bedeckung im Fall von NO₂ auf 75% [34]. Dies ist damit zu begründen, dass NO₂ im Vergleich zu O₂ einen größeren Haftkoeffizienten besitzt. Dass die Aktivitätsabnahme tatsächlich mit der Bildung von Platinoxid einhergeht, wurde von Fridell mittels XPS¹-Analyse gezeigt [32, 84]. Die Bildung von Platinoxid unterliegt einer Reihe von Einflussfaktoren. So wird nach derzeitigem Wissensstand in der Literatur angenommen, dass kleinere Partikel leichter oxidiert werden können als größere [32, 80, 85, 88]. Acide Zusätze im Washcoat hemmen zudem die Oxidbildung, wohingegen basische Zusätze die Bildung begünstigen [8].

An Pt(111) und Pt(100) konnte von J.F. Weaver et al. mit Hilfe von TPD², XPS, EELS³ and LEED⁴ unter Hochvakuum gezeigt werden, dass sich Sauerstoff in einem ersten Schritt an die Edelmetalloberfläche anlagert. Erst dann kommt es zu einer Bildung von Platinoxid im Bulk [107, 108].

Die Oxidbildung ist in jedem Fall reversibel. Nach Hwang lässt sich die Bildung der Oxide des Platins in folgende Temperaturbereiche einteilen [55]:



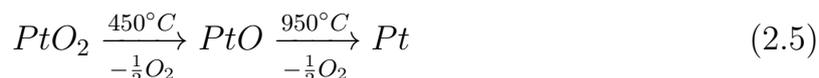
¹XPS: Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*engl.: X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

²TPD: Temperaturprogrammierte Desorption (*engl.: Temperature programmed desorption*)

³EELS: Elektronenenergieverlustspektroskopie (*engl.: Electron energy loss spectroscopy*)

⁴LEED: Beugung niederenergetischer Elektronen (*engl.: Low energy electron diffraction*)

Bereits bei Raumtemperatur kann also die Bildung von Oberflächenadsorbaten [Pt–O] einsetzen, und bei erhöhten Temperaturen bilden sich unterschiedliche Platin-oxide (PtO und PtO₂) im Bulk aus. Anhand von Monte Carlo Simulationen konnten Tang et al. auf Pt(111) zeigen, dass die Struktur der O₂-Oberflächenadsorbate sowohl vom Bedeckungsgrad wie auch von der Temperatur abhängig ist [98]. Dabei formiert sich Sauerstoff insbesondere auch in Form von Inseln auf der Oberfläche. Die Reduktion beziehungsweise die Zersetzung des reinen Platin-Bulk-Oxids (PtO) kann einerseits durch Temperaturen oberhalb von 650 °C erfolgen. Unter realitätsnahen Bedingungen können Reaktivierungseffekte jedoch bereits bei weitaus niedrigeren Temperaturen ab 350 °C beobachtet werden, da einerseits eine Mischung verschiedener Pt-Oxide auf dem Katalysator vorliegt (Gleichungen (2.1) - (2.4)), die nach [54] folgendermaßen zerfallen können:



Andererseits kann PtO auch unter mageren Bedingungen in Gegenwart von NO reduziert werden [47, 49, 50]:



Außerdem ist eine Reduktion des Platinoxids durch H₂ [80, 83], CO [80] oder auch durch Propen [85] möglich.

Um das Umsatzverhalten eines Katalysators hinreichend genau mathematisch zu modellieren, ist es notwendig, die Platinoxidbildung und -reduktion zu berücksichtigen. Einen ersten Ansatz lieferte Hauptmann 2009 in seiner Dissertation [50]. Anhand von zyklisch durchgeführten Light-Off/Light-Out Versuchen wird eine inverse Hysterese beobachtet, welche Hauptmann auf eine reversible Platinoxidbildung zurückführt und in einem mikrokinetischen Modell erfasst. Hierbei wird angenommen, dass oxidiertes Platin keine katalytische Aktivität besitzt. Platinoxid ist tatsächlich jedoch nicht vollständig inaktiv, sondern besitzt lediglich eine Aktivität, welche kleiner ist als die der reduzierten Form [8]. Aus diesem Grund haben Hauff et al. in ihren Arbeiten aus den Jahren 2012 und 2013 anhand ähnlicher Experimente ein makrokinetisches Modell entwickelt, welches diesem Sachverhalt Rechnung trägt [47, 49]. Dabei wird die Kinetik der NO-Oxidation für die oxidierte und die reduzierte Form des Edelmetalls zunächst getrennt beschrieben und an-

schließlich durch gewichtete Superposition entsprechend des aktuell vorliegenden Katalysatorzustands dargestellt.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit von Arvajová et al. wird ebenfalls ein makrokinetischer Ansatz verwendet, wobei die tatsächliche Reaktionsrate der NO-Oxidation durch Skalierung einer *einzelnen* Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson Kinetik (LHHW⁵) mit dem Anteil des reduzierten Edelmetalls ermittelt wird [3]. Mit Hilfe dieses Ansatzes kann sowohl das Umsatzverhalten während der NO-Oxidation als auch die Reaktivierung des Katalysators in Gegenwart von CO gut wiedergegeben werden.

2.1.2 Palladium

Reine Pd-basierte Katalysatoren eignen sich nicht für die Anwendung als DOC, da die Aktivität für die NO-Oxidation zu NO₂ im Vergleich zu der von Platin verschwindend gering ist. Dagegen ist die Aktivität für die Methan-Oxidation sehr gut, weshalb in der Praxis häufig Pd-Katalysatoren in Erdgas-Fahrzeugen (mit CNG⁶-Motoren) zum Einsatz kommen. Aus diesem Grund befassen sich auch die meisten Literaturstellen mit diesem Anwendungsgebiet, und es existieren wenige Arbeiten, die die DOC-Funktionalität untersuchen. In der vorliegenden Arbeit soll jedoch genau dies Gegenstand der Betrachtung sein, um insbesondere einzuordnen, wie sich die Eigenschaften des legierten Katalysators zwischen den beiden Grenzfällen Pt- und Pd-only einordnen lassen.

Beim Palladium-Katalysator tritt das Phänomen der Edelmetalloxidbildung ebenfalls auf. Hier finden sich in der Literatur allerdings verschiedene Theorien darüber, ob der reduzierte oder der oxidierte Zustand der aktivere ist. So zeigen beispielsweise Datye et al. [18] und Neyestanaki et al. [81], dass PdO unter Reaktionsbedingungen stabil ist und erst bei hohen Temperaturen über 600 °C thermisch zu Pd zerfällt. PdO wird dabei als aktivere Komponente bezüglich der Methan-Oxidation identifiziert. Lyubovsky et al. schreiben dagegen Pd eine höhere Aktivität als PdO zu und stellen insbesondere direkt nach in-situ reduzierender Behandlung des Katalysators mit Wasserstoff eine gesteigerte Aktivität bezüglich der Methanoxidation fest [72]. Explizit mit der CO-Oxidation unter mageren Bedingungen befassen sich Zorn et al. in ihrer Arbeit aus dem Jahr 2011 [111]. Hierbei wurden Pd- γ -Al₂O₃ Katalysa-

⁵Eine detaillierte Beschreibung des LHHW-Mechanismus erfolgt in Abschnitt 4.3.2.

⁶CNG: komprimiertes Erdgas (*engl.: Compressed Natural Gas*)

toren mit Hilfe von HR-TEM⁷, XRD und FTIR⁸-Spektroskopie untersucht. Parallel dazu wurden DFT⁹-Rechnungen durchgeführt, um die Aktivität der verschiedenen PdO_x-Spezies zu untersuchen. Sie identifizieren die reduzierte Form von Palladium sowie mit Sauerstoff bedecktes, metallisches Palladium als die beiden Formen mit der höchsten Aktivität bezüglich der CO-Oxidation. Im Gegensatz dazu wurde festgestellt, dass vollständig durchoxidierte Nanopartikel eine geringere Aktivität besitzen. Dies wird dadurch begründet, dass die CO-Oxidation maßgeblich durch Oxidation mit auf der Oberfläche sorbiertem Sauerstoff abläuft. Kleinere Partikel, welche leichter durchoxidieren, besitzen dagegen eine höhere Resistenz gegen Reduktion, was im Umkehrschluss die CO-Oxidationsrate senkt.

2.1.3 Platin/Palladium-Legierung

In der Praxis kommen oftmals DOC-Katalysatoren zum Einsatz, welche eine Legierung von Platin und Palladium als aktive Komponente besitzen. Typische Massenverhältnisse Pt:Pd reichen dabei von 1:1 bis 7:1, wobei der Platin-Anteil also offenbar in den meisten Fällen mindestens gleich groß ist wie der Palladium-Anteil. Dies ist notwendig, um einen ausreichenden NO zu NO₂-Umsatz zu erreichen.

Bei den Legierungspartikeln handelt es sich jedoch im Allgemeinen nicht um chemisch einheitliche Partikel. Bereits bei der Betrachtung des Pt-Pd-Phasendiagramms (Abbildung 2.1, entnommen aus [75]) wird deutlich, dass dieses nur sehr vage bestimmt ist.

Dabei wird eine Mischungslücke unterhalb von etwa 770 °C erwartet. Im Gegensatz dazu vermutet aber beispielsweise H. Okamoto in seiner Arbeit aus dem Jahr 1991 eine weitaus tiefere kritische Temperatur. Bis heute sind die Löslichkeitsgrenzen aber noch nicht exakt vermessen, da sich bei tiefen Temperaturen die Einstellung des Gleichgewichts als schwierig darstellt. Aus diesem Grund lässt dieses Datenmaterial kaum Rückschlüsse auf das Verhalten und auf die Struktur der Legierungspartikel zu.

Untersuchungen an kommerziellen Katalysatoren zeigen, dass sich sowohl Partikel mit einem Pt-Kern und einer Legierung an der Oberfläche bilden als auch reine Pd-Partikel und Legierungen mit unterschiedlichem Pt:Pd-Gehalt [40, 79, 99].

⁷HR-TEM: Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: high resolution transmission electron microscopy)

⁸FTIR: Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (engl.: Fourier transform infrared spectroscopy)

⁹DFT: Dichtefunktionaltheorie

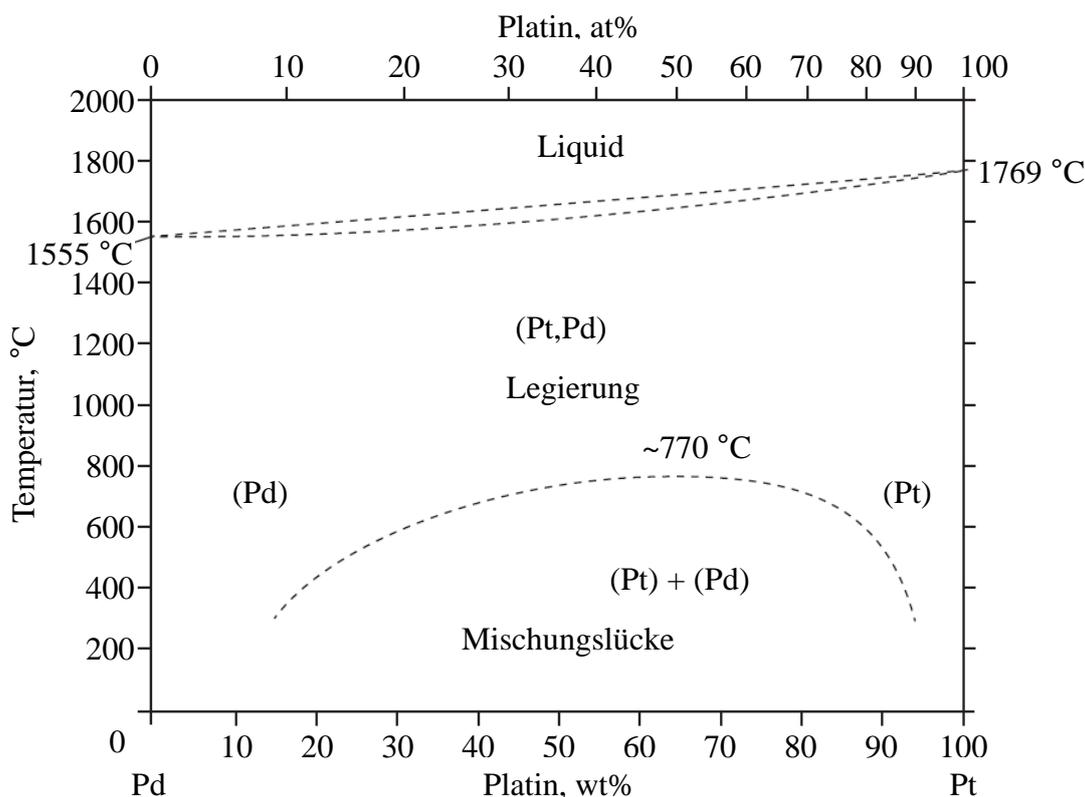


Abbildung 2.1: Pt-Pd-Phasendiagramm (entnommen aus [75]).

Zyklisch durchgeführte Light-Off/Light-Out-Versuche mit wechselnden NO/O₂/N₂-Zulaufkonzentrationen zeigen eine Hysterese, welche vom Ausmaß her den NO-Umsatzhysteresen ähnelt, die auf Pt-DOCs beobachtet werden können [73]. Allerdings verläuft diese auf dem legierten Katalysator regulär und nicht invers. Das bedeutet, dass der Light-Off bei höheren Temperaturen erfolgt als der Light-Out. Dies wird von den Autoren darauf zurückgeführt, dass das Palladiumoxid während der Versuche mit steigender Temperatur gebildet wird und in der Legierung mit Platin offensichtlich eine höhere Aktivität bezüglich der NO-Oxidation besitzt als die reduzierte Form. In der vorliegenden Arbeit war demnach für den legierten Katalysator zunächst davon auszugehen, dass dieser direkt nach einer reduzierenden Vorbehandlung im Gegensatz zu den monometallischen Pt- und Pd-Katalysatoren nicht die größtmögliche Aktivität aufweisen wird.

2.2 Palladium-Einfluss

Bereits in Abschnitt 1.1 wurden die Haupteinflüsse dargestellt, welche ein partieller Austausch von Platin durch Palladium als katalytisch aktive Komponente nach sich zieht. Einerseits wird dadurch die Alterungsstabilität erhöht, wobei andererseits die Aktivität der NO-Oxidation nicht in gleichem Maße sinkt. In diesem Abschnitt sollen daher einige Arbeiten vorgestellt werden, die weiterführende Erkenntnisse zum Umsatzverhalten bei Pd-Beimischung enthalten. Zudem sollen in diesem Zusammenhang auch die Auswirkungen auf die Edelmetallstruktur beleuchtet werden. In der bereits im Jahr 1991 veröffentlichten Arbeit lieferten Toshima et al. erste Informationen bezüglich der Struktur von legierten Pt/Pd-Partikeln [101]. Dabei wurden EXAFS¹⁰-Messungen an polymergestützten Legierungspartikeln durchgeführt. Aus den Ergebnissen wurde eine Vorstellung favorisiert, nach der sich Platin vor allem im Inneren der Partikel anreichert, wohingegen Palladium sich eher auf deren Oberfläche ansammelt. Diese Ansammlung ist jedoch nicht als geschlossene Hülle zu betrachten. Vielmehr lagert sich das Palladium in Form von Inseln an. In einer weiterführenden Arbeit konnten Harada et al. zeigen, dass die gebildeten Palladium-Inseln unter Alterungsbedingungen oxidiert werden können und somit Pd-O-Bindungen ausbilden [42].

In der jüngeren Vergangenheit wurden zudem Arbeiten veröffentlicht, welche sich detailliert mit der physikalisch, chemischen Charakterisierung des Systems Pt/Pd befassen. So konnten Graham et al. anhand von CO-Chemisorptionsmessungen sowie XRD- und TEM-Experimenten zeigen, dass sich im Rahmen der Alterung von Platin-Katalysatoren deutlich größere Partikel bilden, als es bei Legierungspartikeln der Fall ist [39]. Diese These wird auch von Ezekoye et al. in einer späteren Arbeit gestützt, in welcher mit Hilfe von STEM¹¹-Aufnahmen von gealterten Platin-Katalysatoren Partikelgrößen von bis zu 500nm detektiert wurden [29].

Die Partikelmorphologie der legierten Partikel ist dabei äußerst komplex und inhomogen und hängt von vielen verschiedenen Faktoren ab. In seiner Dissertation aus dem Jahr 2014 benennt A. Morlang die wesentlichen Einflussfaktoren wie folgt [78]:

- Präparationsmethode des Katalysators
- Pt/Pd-Verhältnis

¹⁰EXAFS: Röntgenabsorptionsspektroskopie zur Analyse der kantennahen Feinstruktur eines Röntgenspektrums (*engl.: extended X-ray absorption fine structure*)

¹¹STEM: Rastertransmissionselektronenmikroskop (*engl.: Scanning Transmission Electron Microscope*)

- Art und Beschaffenheit des Trägermaterials
- Temperatur
- Gasatmosphäre

Eine einheitliche, quantitative Vorstellung über die Signifikanz dieser Einflussfaktoren wurde bis jetzt nicht formuliert. Die bereits zuvor erwähnte Arbeit von Graham et al. liefert jedoch beispielsweise Daten über die CO-Adsorptionskapazität verschiedener Katalysatoren mit unterschiedlichem Pt/Pd-Verhältnis, welche wiederum bei verschiedenen Temperaturen gealtert wurden [39]. Die Katalysatoren entstammen alle demselben Herstellungsverfahren, und die Menge an chemisorbierbarem Kohlenmonoxid (CO-Adsorptionskapazität) wird als Maß für die zugänglichen Oberflächenplätze angesehen.

Zur Illustration wurden diese Daten in Form eines Schaubilds aufbereitet und sind Abbildung 2.2 zu entnehmen. Dargestellt ist die relative Abnahme der CO-Adsorptionskapazität über den Einflussfaktoren Pd-Gehalt und Alterungstemperatur. Die Daten wurden auf den Wert der CO-Adsorptionsfähigkeit des frischen Pt-Katalysators normiert.

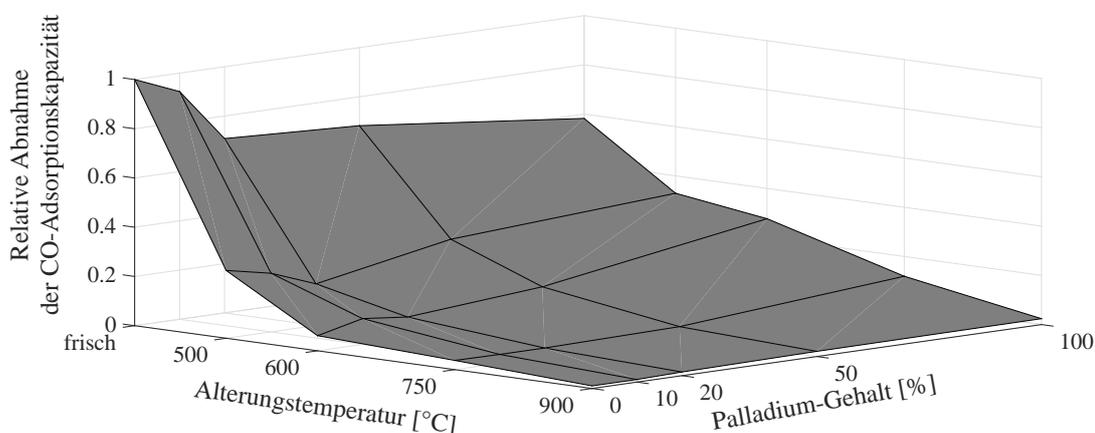


Abbildung 2.2: Normierte CO-Adsorptionsfähigkeit von verschiedenen Katalysatoren; variiert wurden Alterungstemperatur sowie Edelmetallverhältnis; Datenmaterial aus [39] entnommen; eigene Abbildung.

Da sich die vorliegende Arbeit neben dem NO-Umsatz insbesondere auch explizit mit dem Umsatz weiterer Schadstoff-Komponenten wie CO und HCs befasst, soll abschließend die erst kürzlich von X. Auvray und L. Olsson veröffentlichte Arbeit zur Aktivität Pt-only und Pt/Pd-legierter Katalysatoren erwähnt werden [5]. Anhand von Umsatzmessungen im Rohrreaktor wird dabei gezeigt, dass Propen die NO-

Oxidation signifikant hemmt, wobei diese Hemmung auf dem legierten Katalysator deutlich schwächer ausgeprägt ist als auf dem Pt-only Katalysator. Dieses Phänomen wird anschließend anhand von DRIFTS¹²-Messungen untersucht. Anscheinend ist Propen auf dem legierten Katalysator weniger stabil und kann somit bereits mit Nitraten auf der Oberfläche reagieren. Dagegen setzt der Propen-Verbrauch auf dem Pt-only Katalysator erst durch die selektive katalytische Reduktion des anwesenden NO ein, welche im Vergleich erst bei höheren Temperaturen abläuft.

2.3 Katalysatoralterung

Über die Lebensdauer eines Fahrzeugs sinkt die Konvertierungsleistung der Abgasnachbehandlungssysteme. Um Langzeitstabilität zu garantieren, ist es daher essentiell, die Alterung der Katalysatoren bei der Auslegung der Systeme zu berücksichtigen.

Die Deaktivierung beziehungsweise Alterung der Katalysatoren kann nach Carol et al. in die mechanische, die chemische und die thermische Alterung eingeteilt werden [13]. Das Fouling bildet eine zusätzliche Kategorie, welche jedoch auch der mechanischen Deaktivierung untergeordnet werden kann. In Tabelle 2.1 sind diese Deaktivierungsmechanismen sortiert nach den übergeordneten Kategorien aufgelistet.

Im konventionellen Fahrzeugbetrieb wird der Fall der thermischen Alterung des Katalysators durch hohe Abgastemperaturen im Zuge der aktiven DPF-Regeneration oder bei einer hohen Motorlast verursacht [67]. Die chemische Alterung tritt vor allem bei niedrigeren Temperaturen auf. Sie wird durch Vergiftungskomponenten verursacht und steht somit im Zusammenhang mit der Kraftstoffqualität und dem Ölverbrauch. Eine mögliche Vergiftungskomponente des Kraftstoffs ist Schwefel, wogegen im Motoröl vornehmlich Phosphor, Zink sowie Calcium für die Deaktivierung verantwortlich sind. Durch ungewollte Kohlenstoffablagerungen auf der Katalysatoroberfläche wird der Katalysator mechanisch deaktiviert.

Für die vollständige Beschreibung eines Katalysators über die gesamte Lebensdauer müssen Proben des Katalysators in verschiedenen, repräsentativen Alterungszuständen untersucht werden.

¹²DRIFTS: Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (*engl.: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*)

Typ	Mechanismus
thermisch	Edelmetallsinterung
	Washcoatsinterung
	Wechselwirkungen zwischen Edelmetall und Washcoat / Träger
	Bildung von Metallegierungen
	Metallverflüchtigung (Verdampfung)
	Veränderung der Edelmetalloberfläche (Kristallstruktur)
	Edelmetalloxidation
chemisch	Vergiftung: Irreversible Adsorption oder Reaktion von Vergiftungskomponenten auf/mit dem Washcoat (selektiv und nicht selektiv)
	Inhibierung: Reversible Adsorptionskonkurrenz von Vergiftungsprecursoren
	Rekonstruktion der katalytischen Oberfläche durch Vergiftungselemente
mechanisch	physikalisch /chemische Blockierung der Porenstruktur
	Thermoschock
Fouling	Abrieb
	unzureichende Festigkeit
Fouling	Kohlenstoffablagerungen

Tabelle 2.1: Übersicht über die Alterungsphänomene, die auf Katalysatoren auftreten können, nach Carol et al. [13].

Hierbei existieren im Wesentlichen zwei unterschiedliche Ansätze. In anwendungsnahen Betrachtungen wird der Katalysator entweder im Feld-Test oder auf dem Motorenprüfstand einer Alterungsprozedur unterzogen. Dabei werden gezielt Ruß-Regenerationszyklen gefahren, wodurch der Katalysator großer Hitze ausgesetzt wird (thermische Alterung). Andererseits können aber auch chemische Deaktivierungseffekte aufgrund von Kraftstoff- und Motoröladditiven auftreten. Motorprüfstandsversuche spiegeln die Belastungen, denen ein Katalysator im Feld unterliegt,

gut wider, da auch hier regelmäßig Regenerationen (Temperaturhübe) gefahren werden müssen, um beispielsweise den DPF freizubrennen oder eine Desulfatisierung des Katalysators zu erreichen [26].

In der Forschung und Vorentwicklung werden Proben dagegen oft einer hydrothermalen Ofenalterung unterzogen. Diese führt ebenfalls zu einer thermischen Alterung des Katalysators, vernachlässigt jedoch weitestgehend die chemischen und mechanischen Alterungsmechanismen. Dies hat den Vorteil, dass die beobachtete Deaktivierung in diesem Fall eindeutig den thermischen Effekten zugeordnet werden kann. Zum anderen weisen ofengealterte Proben im Vergleich zu feld- oder prüfstandsgelalterten Proben geringere axiale und radiale Aktivitätsgradienten auf. In der vorliegenden Arbeit wurde die Alterung daher in einem Ofen durchgeführt. Die wesentlichen Einflussparameter der thermischen Alterung sind nach Yang im Allgemeinen folgende [109]:

- Alterungstemperatur
- Alterungsdauer
- Alterungsatmosphäre

Im Zuge der thermischen Alterung wird die Aktivität des Katalysators durch Abnahme der katalytisch aktiven Oberfläche gesenkt. Dies ist auf die Sinterung der Edelmetallpartikel auf dem Washcoat zurückzuführen. Je nachdem, welche katalytisch aktive Komponente Anwendung findet, ist die Neigung zum Sintern unterschiedlich:

- **Pt-only:** Sinterungseffekte sind ab einer Alterungstemperatur von 600 °C zu beobachten. Eine oxidierende Atmosphäre bedingt in diesem Zusammenhang auch, dass sich gasförmige Edelmetalloxide bilden können, welche eine erhöhte Mobilität aufweisen [1, 17, 38, 61].
- **Pd-only:** Im Vergleich zu Platin weist Palladium eine deutlich stärkere Resistenz gegen Sinterung der Edelmetallpartikel auf. Dies ist der höheren Stabilität des Palladium-Oxids im Vergleich zu Platin-Oxid geschuldet [103].
- **PtPd-Legierung:** Durch die Anwesenheit von Palladium auf der Partikeloberfläche wird die Tendenz zur Bildung volatiler Platin-Oxide herabgesetzt, was in einer Erhöhung der Resistenz gegen Sinterung resultiert [39].

2.3.1 Sinterungsmechanismen

Bei der Sinterung der Edelmetalle werden zwei unterschiedliche Mechanismen beobachtet und in der Literatur diskutiert. Nach der Vorstellung von Ruckenstein und Pulvermacher wandern Metallpartikel auf der Washcoat-Oberfläche als Ganzes (*crystallite migration*) [90]. Damit dieser Mechanismus dominant ist, müssen die Wechselwirkungen der Edelmetallatome untereinander stärker sein als mit der Oberfläche.

Der zweite Mechanismus sieht vor, dass sich einzelne Atome aus den Edelmetallpartikeln lösen und zu benachbarten Partikeln wandern (*atomic migration*). Diese Vorstellung geht auf Flynn und Wanke zurück, die diese in ihrer Arbeit im Jahr 1974 publizierten [30]. Um die Atome aus dem Partikel herauszulösen, ist eine hohe Aktivierungsenergie vonnöten.

Je nachdem, welche Bedingungen für die Sinterung vorliegen, wird einer der beiden Effekte dominieren und das Alterungsverhalten bestimmen.

Die Ostwald-Reifung stellt einen Spezialfall der *atomic migration* dar. In diesem Fall werden vorwiegend Atome von den kleineren Partikeln abgegeben und wandern zu den größeren Partikeln. Als Folge hieraus wird ein Katalysator, der initial eine schmälere Partikelgrößenverteilung besitzt, langsamer sintern als ein Katalysator mit einer breiteren Anfangsverteilung.

Unter Betriebsbedingungen ist der Sinterungsvorgang irreversibel. Es existieren jedoch erste Arbeiten, die sich mit der Redispersion und mit der daraus resultierenden Reaktivierung von gesinterten Katalysatoren befassen. Als Beispiel sei hier die Arbeit von Chen et al. aus dem Jahr 2014 genannt [14]. Hierin wurde gezeigt, dass die Dispersion von unter fetten Bedingungen gealterten Pd-Katalysatoren zunehmen kann, indem diese Proben anschließend unter Umgebungsluft in Abwesenheit von Wasser 8h bei 550°C oxidiert werden. Die Dispersionszunahme wird dabei zum einen mit dem partiellen Aufreißen der Partikel bei der Oxidation begründet. Zum anderen trägt auch die generelle Volumenzunahme bei der Partikeloxidation dazu bei.

2.3.2 Modellierung gealterter Katalysatoren

In der Praxis ist es notwendig, das Umsatzverhalten eines Katalysators über die gesamte Lebensdauer beschreiben zu können. Hierzu können im Wesentlichen zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt werden.

Zum einen kann zunächst eine große experimentelle Datenbasis erzeugt werden. Hierzu müssen Katalysatorproben derselben Charge jeweils in verschiedene repräsentative Alterungszustände versetzt werden. Mit allen Proben sind dann Messprogramme durchzuführen, um die kumulierten Emissionswerte und/oder die Kinetik zu ermitteln. Hieraus kann dann ein Kennfeld abgeleitet werden. Diese Methode bietet eine gute Verlässlichkeit des Datenmaterials, bedeutet im Umkehrschluss jedoch auch einen hohen Zeit- und Kostenaufwand.

Zum anderen wurde von Hauff et al. sowie Boll et al. eine Methode entwickelt, den Messaufwand für gealterte Proben zu reduzieren [10, 44, 48]. Ansatzpunkt ist die Annahme, dass die katalytisch aktive Oberfläche proportional zur Aktivität des Katalysators ist [106]. Voraussetzung hierbei ist, dass sich die betrachteten Reaktionen strukturinsensitiv auf dem Katalysator verhalten.

In diesem Fall muss dann lediglich die relative Abnahme der aktiven Oberfläche auf den gealterten Proben beispielsweise durch Dispersionsmessungen bestimmt werden.

Diese Art der Messung ist im Vergleich zur Vermessung der kompletten Kinetik deutlich weniger aufwändig, da lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit des frischen Katalysators mit der relativen Abnahme der spezifischen Oberfläche skaliert werden muss. Für Propen und CO wurde dieses Verfahren erfolgreich getestet, wobei die besten Ergebnisse für Propen erzielt wurden. Dies wurde auf die ausgeprägte Strukturinsensitivität der Propen-Oxidation zurückgeführt. Für NO waren die Ergebnisse allerdings nur von begrenzter Güte, was mit der Struktursensitivität der NO-Oxidation begründet wurde.

3

Methodik der experimentellen Untersuchungen

In diesem Kapitel wird die Methodik der experimentell durchgeführten Untersuchungen vorgestellt. Dabei werden einerseits die verwendeten Katalysatorproben sowie deren Präparation beschrieben. Andererseits wird auch der Integralreaktor kurz vorgestellt, in welchem die Messungen durchgeführt wurden.

3.1 Katalysatorproben

Für die vorliegende Arbeit standen insgesamt sechs Modellkatalysatoren der UMICORE AG & Co. KG zur Verfügung ($80 \text{ g}_{\text{Me}}/\text{ft}^3$ - γ - Al_2O_3 , 400 cpsi, Wandstärke 6,5 mil). Dabei entstammen alle jeweils derselben Fertigungscharge, was eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet:

- 2x Pt-only: Monometallische Katalysatoren, die nur Platin als aktive Komponente enthalten
- 2x Pd-only: Monometallische Katalysatoren, die nur Palladium als aktive Komponente enthalten
- 2x PtPd: Katalysatoren, welche eine Legierung aus Platin und Palladium als aktive Komponente enthalten

Die Legierung der PtPd-Katalysatoren besitzt eine Massenzusammensetzung von Pt:Pd = 2:1, was einem molaren bzw. atomaren Verhältnis von ungefähr 1:1 entspricht.

Aus den Monolithen wurden für den Flachbettreaktor geeignete Proben herauspräpariert und vor Beginn der ersten Messung bei 550 °C in synthetischer Luft 24 Stunden vorbehandelt. Diese Konditionierung beschreibt den Probenzustand "frisch". Dies dient einerseits dazu, herstellungsbedingte Verunreinigungen zu entfernen. Andererseits werden hierdurch alle Proben in einen definierten Ausgangszustand gebracht.

3.2 Versuchsaufbau

Die durchgeführten Umsatzmessungen wurden ausschließlich in einem isotherm betriebenen metallischen Flachbettreaktor (FBR) am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart (ICVT) durchgeführt. Abweichungen hiervon sind explizit ausgewiesen. Dieser Typus Integralreaktor wurde erstmals 1997 von Kirchner in seiner Dissertation verwendet [63] und ist seitdem im Bereich der universitären Forschung im Autoabgasbereich bereits in vielen weiteren Arbeiten verwendet und als äußerst vorteilhaft befunden worden [12, 44, 94, 102]. Die Beschreibung der wesentlichen Teile des Anlagenaufbaus sind Bestandteil dieses Abschnitts.

3.2.1 Isothermer Flachbettreaktor

Der Flachbettreaktor setzt sich aus zwei Edelstahlschalen zusammen, die über jeweils acht geregelte Heizpatronen elektrisch beheizt werden. Die große Kontaktfläche des Katalysators mit den Reaktorwänden ermöglicht nahezu isotherme Betriebsbedingungen. Die beiden Edelstahlblöcke sind 47 cm lang und 7,9 cm breit. In der Reaktorunterschale ist eine Nut rechteckigen Querschnittes mit einer Tiefe von 6 mm eingefräst. In diesen Raum werden fünf Katalysatorscheibchen von jeweils 37mm x 30mm x 1,4mm (entspricht einer Kanalhöhe) längs hintereinander angeordnet eingesetzt (Abbildungen 3.1 und 3.2).

Zudem befindet sich ein Strömungsverteiler vor den Katalysatorproben, um die in den Reaktor eintretende Gasströmung gleichmäßig über den Probenquerschnitt zu verteilen. Gleichzeitig dient dieser Bereich als Aufheiz- oder Abkühlstrecke.

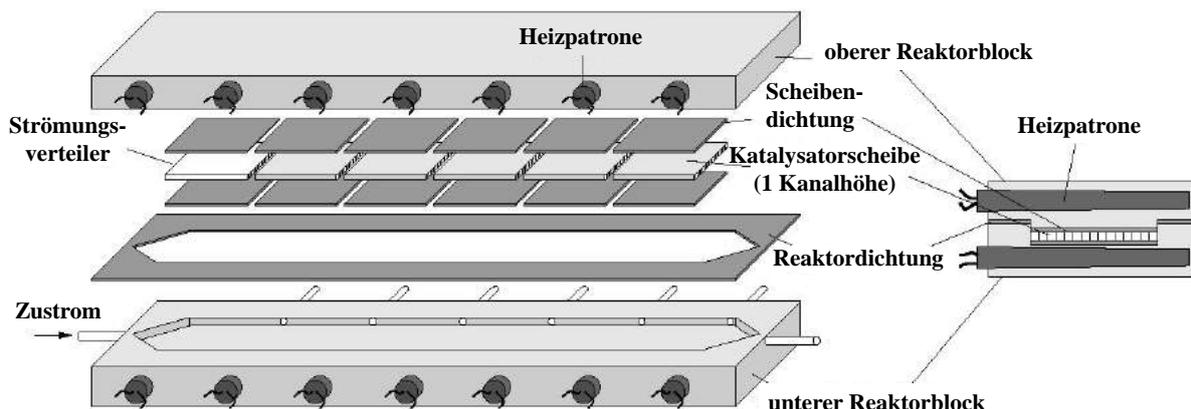


Abbildung 3.1: CAD-Zeichnung des Flachbettreaktors.



Abbildung 3.2: Reaktorunterschale des offenen Flachbettreaktors.

Der im Folgenden benutzte Strömungsverteiler am Zulauf des Flachbettreaktors wurde hierzu additiv [89] von der inspire AG (ETH Zürich) gefertigt und ist in nachfolgender Abbildung 3.3 dargestellt.

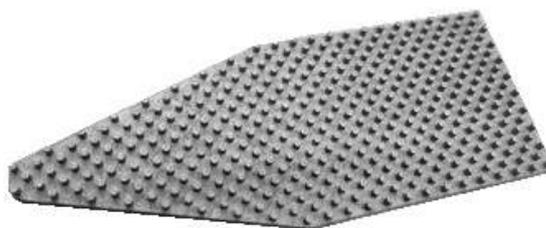


Abbildung 3.3: Additiv gefertigter Strömungsverteiler des Flachbettreaktors.

Die Reaktorober- und -unterseite besitzen eine Feder, die mit einer Tiefe von 3 mm passförmig zur Nut in der Unterschale dimensioniert ist. Beide Metallschalen werden mittels einer Graphitflachdichtung gegeneinander abgedichtet.

Zur Abdichtung der Katalysatorscheibchen gegenüber dem Reaktor werden Graphitplättchen eingesetzt, die jeweils auf und unterhalb jedes Scheibchens positioniert werden. Dies bewirkt außer der Vermeidung von Schlupf auch eine sehr gute Wärmeleitung, wodurch die am Katalysator freigesetzte Wärme sehr schnell in die Reaktorschale abgeführt wird. Dies trägt entscheidend zur Aufrechterhaltung der Isothermie im Reaktor bei. Außerdem ist das Volumen der Katalysatorproben im Vergleich zu konventionellen Rohrreaktoren deutlich kleiner, wodurch auch die absolut freigesetzte Wärmemenge beim Flachbettreaktor geringer ist als bei einem Rohrreaktor unter gleichen Versuchsbedingungen.

3.2.2 Anlagenperipherie

Der Flachbettreaktor selbst ist in eine Anlagenperipherie eingebettet, welche in Abbildung 3.4 dargestellt ist. Diese besteht zunächst aus der Gasdosierung, in der synthetisches Abgas aus Einzelgasen gemischt wird.

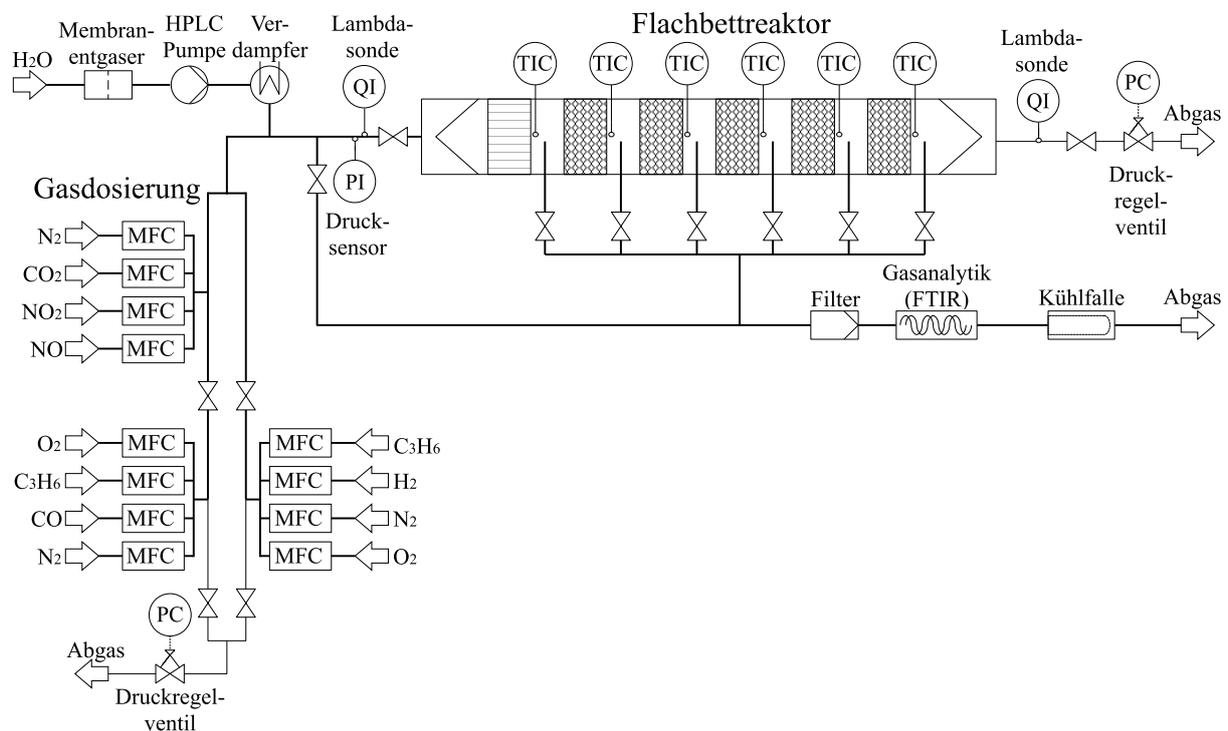


Abbildung 3.4: Fließbild der verwendeten Anlagenperipherie.

Die Dosierung aus den Gasflaschen erfolgt über Massendurchflussregler. Zum Einstellen des Wasser-Anteils, der typischerweise in Autoabgasen vorhanden ist, wird

durch eine HPLC¹-Pumpe Wasser dosiert, in einem pulsationsarmen Totalverdampfer verdampft und dem Feed beigemischt [31]. Dieser kann dann wahlweise durch den Reaktor oder alternativ über den Bypass geleitet werden. Die Analyse des Gasstroms erfolgt schließlich im nachgeschalteten FTIR.

3.2.3 Gasanalyse

Die Analyse des synthetischen Abgasgemischs erfolgt in einem Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometer (FTIR) "Multigas2030" der Firma MKS Instruments. Diese Messmethode beruht auf der molekularen Infrarot-Absorption. Hierbei werden einzelne Gasmoleküle durch ihre Wechselwirkung mit Infrarot-Strahlung und deren Absorption bei spezifischer Wellenlänge detektiert. Einen wesentlichen Bestandteil dieser Messeinheit bildet dabei das Interferometer, das in Abbildung 3.5 dargestellt ist.

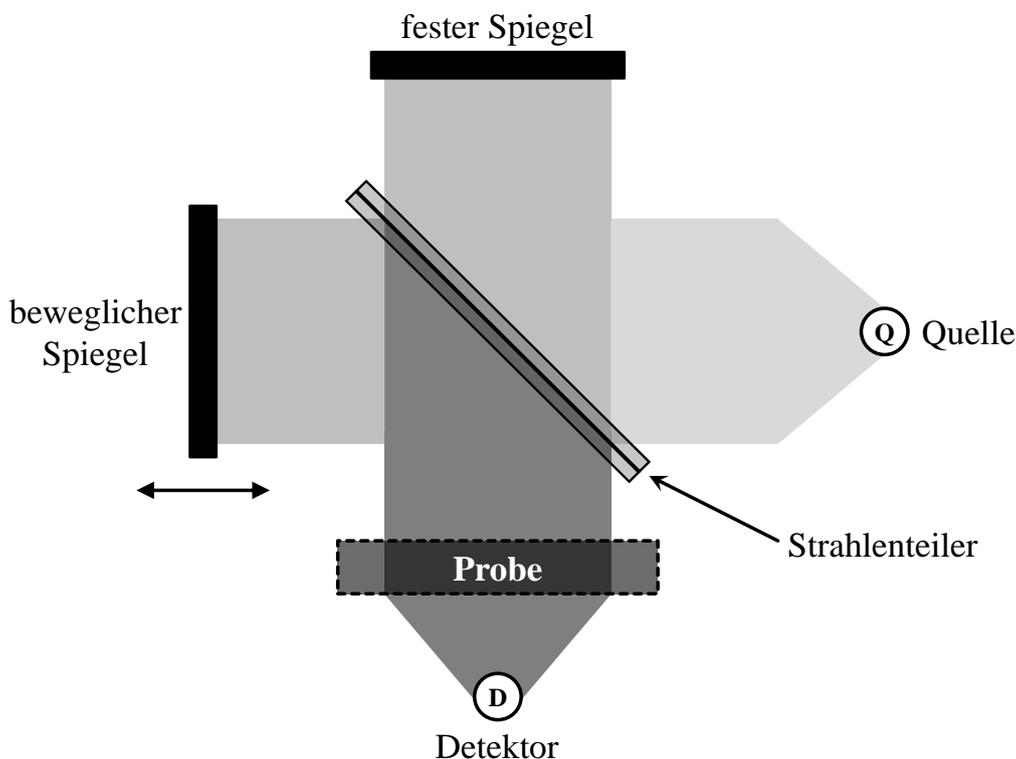


Abbildung 3.5: Aufbau und Funktionsprinzip des Interferometers im FTIR (Abbildung nach [92]).

¹HPLC: Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (*engl.: High Performance Liquid Chromatography*)

Dieses setzt sich aus einer Lichtquelle, einem festen Spiegel, einem beweglichen Spiegel und einem Strahlteiler zusammen. Die Strahlung der Lichtquelle trifft zuerst auf den Strahlteiler (halbdurchlässiger Spiegel). Ein Teil der Strahlung passiert den Strahlteiler und trifft auf den beweglichen Spiegel. Der andere Teil der Strahlung wird reflektiert und gelangt auf den festen Spiegel. Die Strahlen werden an beiden Spiegeln reflektiert, treten durch die Probe und treffen auf den Detektor.

Die Interferenzbildung, das heißt die Amplitudenänderung bei der Überlagerung von Lichtwellen, ist dabei vom Abstand der Spiegel zum Strahlteiler abhängig. Bei einem gleich großen Abstand der Spiegel zum Strahlteiler kommt es zur konstruktiven Interferenz, da sich die Lichtwellen maximal verstärken. Durch die Verschiebung des beweglichen Spiegels ändert sich dieser Abstand, und es ergibt sich ein Gangunterschied zwischen den Lichtwellen, was im Grenzfall schließlich zu einer destruktiven Interferenz führt. Dabei erfolgt die Spiegelbewegung kontinuierlich mit einer konstanten Geschwindigkeit. Die Strahlung wird dabei durch die Probe geführt und selektiv absorbiert. Mittels des Detektors wird ein Interferogramm, das einen sinusförmigen Verlauf der Lichtwellenintensität über der Ortsverschiebung des beweglichen Spiegels zeigt, aufgenommen. Dieses Interferogramm liegt als Funktion der Zeit vor. Durch eine Fourier-Transformation wird das resultierende Interferogramm in ein Spektrum umgewandelt, in welchem die Intensität als Funktion der Wellenzahl ausgedrückt wird. Hierbei sind die absorbierten Frequenzen und ihre Intensität von der Atomart innerhalb einer Verbindung und der Bindungsstärke abhängig [21, 92].

3.3 Versuchsbedingungen

In diesem Abschnitt werden die Versuchsbedingungen dargestellt, unter denen die Versuche im isothermen Flachbettreaktor durchgeführt wurden.

Bei dem verwendeten Feedgas handelt es sich um synthetisches Abgas mit den folgenden Spezifikationen:

- permanente Gasbestandteile: CO₂ (7%), O₂ (5%) und H₂O (5%). Das Restgas ist in allen Fällen Stickstoff (N₂).
- Die Raumgeschwindigkeit beträgt 40.000 h⁻¹.
- Die aufgeprägte rampenförmige Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit beträgt ±3 K/min.

Durch die Wahl dieser Bedingungen soll eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander sichergestellt werden. Abweichungen und Variation dieser Konditionen sind an der jeweiligen Stelle entsprechend ausgewiesen. Die exakten Versuchsbedingungen werden in den einzelnen Kapiteln beschrieben.

4

Mathematisches Modell

Für die simulative Beschreibung der Vorgänge am Katalysator wird ein eindimensionales Konvektions-Diffusions-Modell verwendet. Als Bilanzvolumen dient dabei das Hohlraumvolumen eines Katalysatorkanals. Zur Beschreibung der Reaktionskinetiken existieren im Wesentlichen zwei unterschiedliche Ansätze. Zum einen wird im Fall von mikrokinetischen Modellen versucht, jede Elementarreaktion darzustellen und zu parametrieren. Zum anderen wird bei einer globalkinetischen Modellbildung die Anzahl der Reaktionsraten deutlich reduziert, indem für Adsorptions- und Desorptionsvorgänge von Gasphasenspezies auf der Oberfläche der Gleichgewichtszustand angenommen wird. Diese Annahme ist meist zulässig, da diese Vorgänge im Allgemeinen viel schneller erfolgen als die Oberflächenreaktionen.

Da diese Reduktion an Reaktionsraten auch eine Beschränkung des Parameterraums bedeutet, finden globalkinetische Modelle in der Praxis häufig Anwendung. Aus diesem Grund erfolgt die Beschreibung der Katalysator-Kinetik auch in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe eines globalkinetischen Ansatzes. Diese Herangehensweise hat sich darüber hinaus in vielen Forschungsvorhaben [19, 45, 46] sowie in der Anwendung als zweckmäßig herausgestellt.

4.1 Modellannahmen

Wie bereits in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, werden in dem verwendeten metallischen Flachbettreaktor isotherme Bedingungen in axialer Richtung des Katalysators

erreicht. Aus diesem Grund ist zunächst festzuhalten, dass für die Beschreibung des Systems die Komponentenbilanzen der jeweiligen Komponenten genügen und auf die Formulierung der Energiebilanz verzichtet werden kann. Zur Vereinfachung des Modells werden zunächst die nachfolgenden Annahmen getroffen, die bereits von T. Kirchner in seiner Dissertation im Jahr 1997 für das besagte System formuliert wurden [63]:

- Die Gasphase verhält sich ideal.
- Der Druck über die Kanallänge ist konstant .
- Der Monolith wird gleichmäßig über den Querschnitt angeströmt. Dies wird durch den optimierten Strömungsverteiler (Abbildung 3.3) vor der ersten Katalysatorscheibe sichergestellt.
- Das Umsatzverhalten des Katalysators wird durch einen repräsentativen Katalysator kanal wiedergegeben.
- Die Strömung innerhalb eines Katalysator kanals ist laminar.
- Stoffübergang von der Gasphase an die Washcoatoberfläche findet ausschließlich durch molekulare Diffusion in radialer Richtung statt. Die Beschreibung erfolgt durch geeignete Sherwood-Korrelationen.
- Einlaufeffekte am Anfang jedes Katalysatorscheibchens werden vernachlässigt, da der Stoffübergangskoeffizient bereits nach geringer Entfernung zum Eintritt einen konstanten Wert annimmt.
- Die Gesamtstoffmenge bleibt konstant, da nur geringe Schadstoffkonzentrationen vorliegen und in den Reaktionen umgesetzt werden.
- Homogene Gasphasenreaktionen werden aufgrund der geringen Temperaturen von maximal 450 °C vernachlässigt.
- Reaktionen finden ausschließlich an der Washcoatoberfläche statt.

4.2 Komponentenbilanzen

Grundlage des Modells stellen die Komponentenbilanzen für die Gasphase (4.1) sowie für die Washcoatoberfläche (4.2) dar. Die Gleichungen sind jeweils über den diffusiven Stoffübergang gekoppelt. Die Bilanzen werden für den Molanteil y_j jeder

Komponente j formuliert, wobei Bulk- und Surface-Werte durch die Indizes b und s diskriminiert werden.

$$\underbrace{\frac{\partial y_j^b}{\partial t}}_{\text{Akkumulation}} = \underbrace{-v \frac{\partial y_j^b}{\partial z}}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{D_b \frac{\partial^2 y_j^b}{\partial z^2}}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{\frac{a_v}{\epsilon^g} \beta_j (y_j^b - y_j^s)}_{\text{Stoffübergang}} \quad (4.1)$$

$$\underbrace{\frac{\partial y_j^s}{\partial t}}_{\text{Akkumulation}} = \underbrace{\frac{a_v}{1 - \epsilon^g} \beta_j (y_j^b - y_j^s)}_{\text{Stoffübergang}} + \underbrace{\frac{a_v}{1 - \epsilon^g} \frac{RT}{p} \sum_{i=1}^I \nu_{ij} r_i}_{\text{Reaktion}} \quad (4.2)$$

Der Vollständigkeit halber ist die Herleitung dieser Systemgleichungen aus der Bilanz eines infinitesimalen Kanalelements in Anhang B zu finden.

Weiterhin ist die Definition von Randbedingungen nötig, um den Zustand an den Rändern der Gasphase anzugeben. Diese werden nach Danckwerts [16] aufgestellt:

$$\frac{\partial y_j^b(z=0, t)}{\partial z} = -\frac{v}{D_b} \left[y_j^{feed} - y_j^b(z=0, t) \right] \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial y_j^b(z=L, t)}{\partial z} = 0 \quad (4.4)$$

Die in den Gleichungen enthaltenen konstanten Größen sind die Temperatur T , die universelle Gaskonstante R , der axiale Dispersionskoeffizient D_b sowie der Druck p . Der geometrische Parameter a_v ist die spezifische geometrische Kanaloberfläche. Genaue Informationen zu deren Definition und Ermittlung sind in Anhang A zu finden. Der Anteil ϵ^g beschreibt den Anteil der Gasphase am gesamten durchströmten Kanalvolumen. Da die räumliche Ausdehnung der Washcoatoberfläche gegenüber der Gasphase jedoch vernachlässigbar klein ist und sich experimentell praktisch nicht erfassen lässt, wurde in der vorliegenden Arbeit ein Wert von $(1 - \epsilon^g) = 10^{-6}$ gewählt.

Im Zuge der Modellbildung wird in Abschnitt 4.4 der Anteil Θ_{Me} des reduzierten Edelmetalls eingeführt werden. Da sich dessen Wert ebenfalls sowohl örtlich als auch zeitlich verändert, wird das Modell um eine zusätzliche Bilanzgleichung erweitert:

$$\underbrace{\frac{\partial \Theta_{Me}}{\partial t}}_{\text{Akkumulation}} = \underbrace{\frac{a_v}{\omega_{Me}} \sum_{i=1}^I \nu_{ij} r_i}_{\text{Reaktion}} \quad (4.5)$$

Es sei bereits hier darauf hingewiesen, dass die hier eingehenden Reaktionsraten r_i andere sind, als die in Gleichung (4.2) berücksichtigten. Während in der Komponentenbilanz des Washcoats das Umsatzverhalten der einzelnen Schadgaskomponenten abgebildet wird, tragen die in Gleichung (4.5) auftretenden Reaktionsraten der Veränderung des Katalysatorzustands Rechnung.

Weiterhin ist die in Gleichung (4.5) auftretende Größe ω_{Me} die molare Edelmetallbeladung des Katalysators bezogen auf das Katalysatorvolumen (Einheit: $\left[\frac{\text{mol}_{Me}}{\text{m}^3_{kat}}\right]$). Die entsprechenden Werte der Katalysatoren sind in Anhang A aufgeführt.

4.3 Globale Reaktionsansätze

Im Reaktionsterm der Materialbilanz der Katalysatoroberfläche (4.2) tritt die globalkinetische Reaktionsrate r_i auf, die es entsprechend zu beschreiben gilt. Im Gegensatz zur Mikrokinetik, bei der sämtliche Vorgänge auf der Oberfläche sowie alle Ad- und Desorptionsraten einzeln beschrieben werden, werden im Rahmen der Globalkinetik verschiedene Annahmen getroffen, die schließlich auf eine einzelne Gesamtrate führen. Die beiden am häufigsten hierfür verwendeten Ansätze sind einerseits der Eley-Rideal Ansatz, andererseits der Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson Mechanismus (LHHW). Auch wenn diese beiden Ansätze mittlerweile zum Stand der Technik zählen, sollen diese Ansätze im Folgenden trotzdem kurz hergeleitet werden, um die *Struktur* dieser etablierten Ansätze zu verdeutlichen.

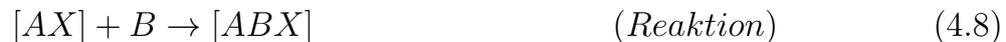
4.3.1 Eley-Rideal Mechanismus

Man betrachtet zunächst die Reaktion zweier Edukte A und B entsprechend folgender Reaktionsgleichung:



Diese Reaktion setzt sich im Allgemeinen aus mehreren Teilschritten wie Adsorption, Reaktion und Desorption zusammen. Der Eley-Rideal Mechanismus geht davon aus, dass für die Reaktion lediglich *ein* Edukt auf der Oberfläche adsorbieren muss und das andere Edukt aus der Gasphase mit dem adsorbierten Edukt reagieren kann.

Das sich hieraus ergebende Reaktionsgleichungssystem lautet:



In Abbildung 4.1 werden diese Vorgänge schematisch dargestellt. Dabei ist Edukt A weiß und Edukt B schwarz koloriert. Im Rahmen der globalkinetischen Beschreibung wird nun angenommen, dass Ad- und Desorption wesentlich schneller ablaufen als der Reaktionsschritt. Daher kann für diese beiden Raten der Gleichgewichtszustand angesetzt werden.

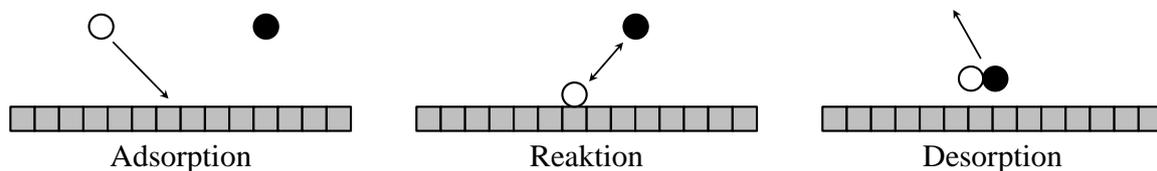


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Eley-Rideal Mechanismus.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist somit lediglich der Reaktionsschritt. Dies führt auf folgenden Ausdruck für die Reaktionsrate:

$$r = \frac{k(T) \cdot y_A \cdot y_B}{1 + K_{Inh}^A(T) \cdot y_A + K_{Inh}^{AB}(T) \cdot y_{AB}} \quad (4.10)$$

Sowohl die darin auftretende Geschwindigkeitskonstante k wie auch die Inhibierungskonstanten K_{Inh}^A und K_{Inh}^{AB} sind temperaturabhängig, was über den Arrhenius-Ansatz beschrieben wird:

$$k(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)} \quad (4.11)$$

$$K_{Inh}^A(T) = K_{Inh}^{A,0} \cdot e^{-\frac{E_{Inh}^A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)} \quad (4.12)$$

$$K_{Inh}^{AB}(T) = K_{Inh}^{AB,0} \cdot e^{-\frac{E_{Inh}^{AB}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)} \quad (4.13)$$

Die Reaktionsrate wird demnach im Fall des Eley-Rideal Mechanismus lediglich durch Edukt A und das Produkt AB gehemmt, nicht jedoch durch B, da nur A sich für die Reaktion auf der Oberfläche befinden muss.

4.3.2 Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson Mechanismus (LHHW)

Bei Verwendung des Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson Mechanismus (LHHW) geht man dagegen davon aus, dass sich beide Edukte A und B auf der Oberfläche befinden müssen, um eine Reaktion zu ermöglichen. Das entsprechende Reaktionsgleichungssystem lautet daher:



Diese Vorgänge werden schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt. Wiederum wird angenommen, dass sich Ad- und Desorptionsvorgänge im Gleichgewicht befinden, da sie signifikant schneller sind als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (Reaktion).

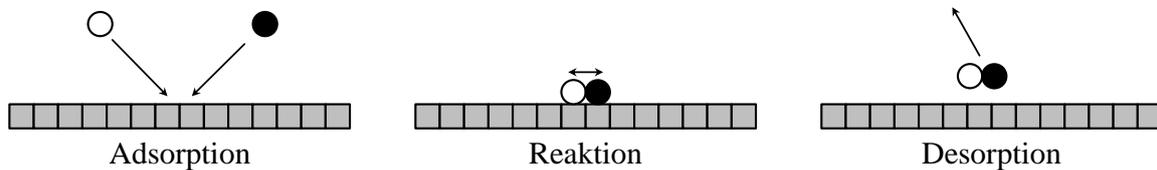


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson Mechanismus.

Dies führt auf folgenden Ausdruck für die Reaktionsrate:

$$r = \frac{k(T) \cdot y_A \cdot y_B}{(1 + K_{Inh}^A(T) \cdot y_A + K_{Inh}^B(T) \cdot y_B + K_{Inh}^{AB}(T) \cdot y_{AB})^2} \quad (4.18)$$

Sowohl die darin auftretende Geschwindigkeitskonstante k als auch die Inhibierungskonstanten K_{Inh}^A , K_{Inh}^B und K_{Inh}^{AB} sind temperaturabhängig und werden über den Arrhenius-Ansatz beschrieben:

$$k(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)} \quad (4.19)$$

$$K_{Inh}^A(T) = K_{Inh}^{A,0} \cdot e^{-\frac{E_{Inh}^A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)} \quad (4.20)$$

$$K_{Inh}^B(T) = K_{Inh}^{B,0} \cdot e^{-\frac{E_{Inh}^B}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)} \quad (4.21)$$

$$K_{Inh}^{AB}(T) = K_{Inh}^{AB,0} \cdot e^{-\frac{E_{Inh}^{AB}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)} \quad (4.22)$$

Die Reaktionsrate wird in diesem Fall sowohl durch die Konzentration von Edukt A als auch durch die von B gehemmt, da sich beide Edukte für die Reaktion auf der Oberfläche befinden müssen.

Darüber hinaus können im Feedgas auch noch weitere Stoffe (C, D, ...) enthalten sein, die ebenfalls auf der Oberfläche adsorbieren und damit die Rate hemmen können. Diese werden durch Erweiterung des Inhibierungsterms (Nenner der Reaktionsrate) wie folgt eingebunden:

$$r = \frac{k(T) \cdot y_A \cdot y_B}{(1 + K_{Inh}^A(T) \cdot y_A + K_{Inh}^B(T) \cdot y_B + K_{Inh}^C(T) \cdot y_C + \dots + K_{Inh}^{AB}(T) \cdot y_{AB})^2} \quad (4.23)$$

In der vorliegenden Arbeit werden alle Globalraten als LHHW-Mechanismus beschrieben. Es sei hier bereits darauf hingewiesen, dass die Verwendung einer einzelnen LHHW Kinetik in einer Komponentenbilanz dazu führt, dass bei einer festen Temperatur genau ein eindeutiger Umsatz der Komponenten A und B am Reaktorende erzielt wird. Dass dies nicht immer der Realität entspricht, stellt eine Kernproblematik dieser Arbeit dar und wird in Abschnitt 4.4 weiter ausgeführt.

4.4 Globalkinetisches Edelmetalloxidationsmodell

Durch die partielle Oxidation der Edelmetallpartikel auf dem Washcoat während des Betriebs kann die katalytische Aktivität von Katalysatoren signifikant beeinflusst werden. Speziell für Pt-Katalysatoren wurde eine reversible Deaktivierung nachgewiesen und auch modellmäßig beschrieben. In der vorliegenden Arbeit orientieren sich sowohl die Versuchsführung als auch die Modellierung im Wesentlichen an den Erkenntnissen von Hauptmann [50, 51] und den Arbeiten von Hauff et al. [44, 47, 49]. Im Gegensatz zu Hauptmann verwendeten Hauff et al. jedoch einen globalkinetischen Ansatz, der auch in dieser Arbeit Anwendung finden wird. Hauptmann dagegen beschreibt das System mikrokinetisch. Dieser Abschnitt befasst sich zunächst mit der physikalisch-mathematischen *Struktur* des globalkinetischen Ansatz-

zes. Die detaillierte kinetische Modellierung ist dagegen Bestandteil von Kapitel 5. In Abbildung 4.3 wird schematisch der Umsatz einer Schadstoffkomponente j über der Temperatur diskutiert. Würde man im Rahmen einer Temperaturrampenmessung mit einem reduzierten Pt-Katalysator den oberen Ast erhalten, so ließe sich das Umsatzverhalten des Katalysators beispielsweise durch den in Abschnitt 4.3.2 vorgestellten LHHW Ansatz beschreiben, und jeder Temperatur würde bei gleichbleibenden Feed-Bedingungen ein eindeutiger fester Wert des Umsatzes zugeordnet werden.

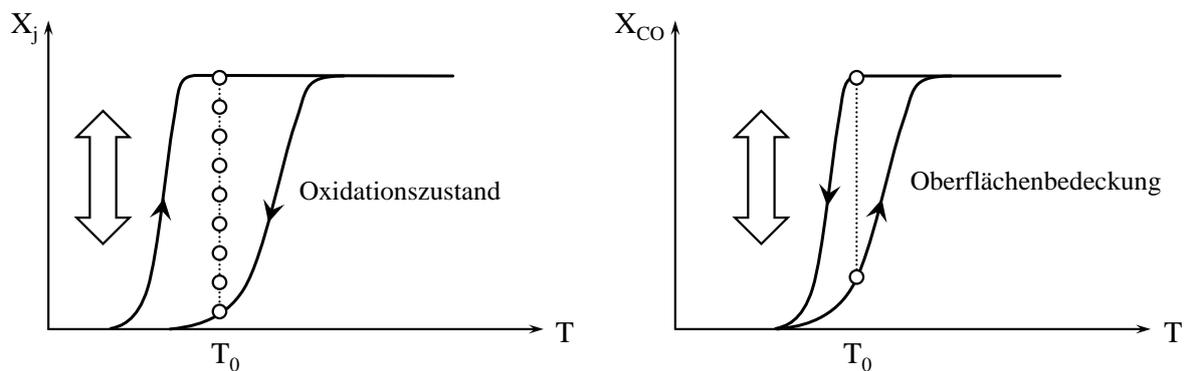


Abbildung 4.3: Schematischer Verlauf des Umsatzes einer Schadstoff-Komponente über der Temperatur während eines Light-Off/Light-Out Zyklus (—); die \circ -Symbole deuten mögliche Zwischenzustände bei konstantem Halten der Temperatur an; *links*: Bei Oxidation oder Reduktion des Katalysators bei einer fixen Temperatur T_0 können beliebig viele Zwischenwerte zwischen den Grenzkurven angenommen werden; *rechts*: Auch die Oberflächenbedeckung kann zu mehrdeutigen Zuständen im Umsatz führen. Dies ist beispielsweise bei der CO-Oxidation auf einem Pt-Katalysator zu beobachten.

Da der Katalysator im Betrieb jedoch oxidiert und dadurch an Aktivität verliert, nimmt der Schadstoffumsatz ab. Die \circ -Symbole in Abbildung 4.3 (*links*) deuten schematisch die mit der Zeit abnehmenden Umsätze an. Meist existieren unter diesen Voraussetzungen zwei Grenzkurven, die den Umsatz im reduzierten und im (weitgehend) oxidierten Zustand des Katalysators beschreiben.

Auch die Bedeckung der Katalysatoroberfläche kann den Umsatz des Katalysators wesentlich beeinflussen. Dieses Phänomen führt beispielsweise bei der Oxidation von CO auf einem Pt-Katalysator ebenfalls zu mehrdeutigen Zuständen [43]. Abbildung 4.3 (*rechts*) zeigt schematisch diesen Sachverhalt. Eine Beschreibung von derartigen kurzzeitigen Hystereseffekte ist beispielsweise durch mikrokinetische

Ansätze möglich, welche die Ein- und Ausspeicherung von Oberflächenspezies explizit berücksichtigen [91]. Einige weiterführende experimentellen Untersuchungen zur CO-Oxidation auf dem hier verwendeten Pt-only Katalysator sind in Anhang F zu finden.

Die zwei genannten Phänomene unterscheiden sich nicht nur grundlegend bezüglich ihrer Entstehung, sondern auch bezüglich ihrer Eigenschaften:

- **Zeitskala:** Während Oberflächeneffekte sehr schneller Natur sind und sich Veränderungen der Bedeckung meist innerhalb von Sekunden oder Minuten auf das Umsatzverhalten auswirken, schreiten Änderungen des Oxidationszustands eher langsam im Bereich von Stunden voran.
- **Stabilität:** Bei gleichbleibender Feed-Konzentration und Temperatur wird sich die Oberflächenbedeckung im Mittel nicht maßgeblich verändern. Damit dies geschieht muss eine externe Störung beispielsweise in Form eines kurzfristigen Sprungs im Feed aufgeprägt werden. Dagegen ist die Veränderung des Oxidationszustands ein stetiger Prozess, der auch nach langen Haltezeiten oftmals keinen stationären Zustand erreicht.
- **Temperaturbereich:** Der Temperaturbereich, in dem mehrdeutige Zustände durch Oberflächenbedeckungsphänomene auftreten können, ist vergleichsweise klein und je nach Feed-Bedingungen meist in der Größenordnung von 10-30K. Im Fall von Änderungen des Oxidationszustands ist dieser Bereich deutlich breiter und erstreckt sich über mehrere 100 K.

Eine kurze experimentelle Betrachtung der mehrdeutigen Zustände auf dem Pt-only Katalysator während der CO-Oxidation ist Anhang F zu entnehmen.

Für die Modellbildung werden Oberflächeneffekte im Folgenden vernachlässigt, da sie hauptsächlich in Gegenwart von nur *einer* Schadgas-Komponente beobachtet werden. Dieser Fall ist für das Anwendungsfeld Autoabgas-Katalyse jedoch von geringem Interesse, da fast immer *mehrere* Schadgase gleichzeitig durch einen DOC geführt werden. Insbesondere für die NO-Oxidation wurde durch Hauptmann und Hauff et al. aber gezeigt, dass die Veränderung des Oxidationszustandes unter realitätsnahen Abgaszusammensetzungen sehr wohl zu großen Unterschieden im Umsatz führen kann.

Aus diesem Grund wurde von Hauff et al. das globalkinetische Modell um eine weitere Komponente erweitert, die im Folgenden als Edelmetallanteil Θ_{Me} bezeichnet wird. Im Gegensatz zu mikrokinetischen Modellen beschreibt Θ_{Me} hier jedoch nicht

den Anteil an Metall-Atomen, auf denen reaktiver Sauerstoff adsorbiert ist, sondern den Anteil an reduziertem Edelmetall [44].

Weiterhin nimmt man an, dass das oxidierte Edelmetall ebenso wie dessen reduzierte Form eine gewisse Aktivität besitzt. Das bedeutet, dass jede Reaktion i zwei unterschiedliche Reaktionsraten besitzen kann, nämlich eine auf dem reduzierten Edelmetall (r_i^{Me}) und eine auf der oxidierten Form (r_i^{MeO}).

Diese beiden Raten werden dann mit dem Edelmetallanteil Θ_{Me} gewichtet interpoliert, was schließlich auf die Gesamtrate r_i^{ges} führt:

$$r_i^{ges} = r_i^{Me} \cdot \Theta_{Me} + r_i^{MeO} \cdot (1 - \Theta_{Me}) \quad (4.24)$$

Dieses Vorgehen ist schematisch in Abbildung 4.4 dargestellt. Dabei ist zunächst zu beachten, dass hier noch kein Zusammenhang zwischen den Parametern der Einzelraten r_i^{Me} und r_i^{MeO} postuliert wird. Theoretisch können sich die Parameter beider Reaktionsraten grundlegend unterscheiden. Des Weiteren müssen die Oxidation und die Reduktion des Edelmetalls in der Bilanz des Edelmetallanteils (4.5) in Form von geeigneten Reaktionsraten berücksichtigt werden.

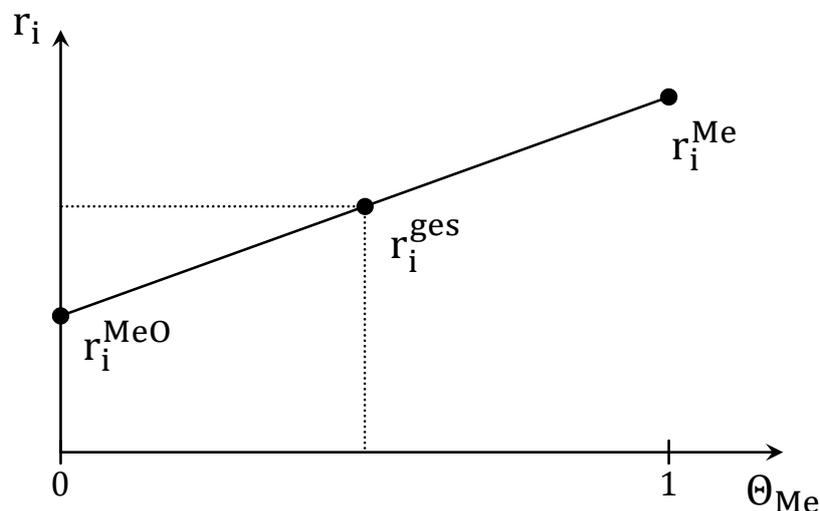


Abbildung 4.4: Exemplarische Darstellung der Berechnung der Gesamtrate einer Reaktion i nach dem bestehenden Edelmetall-Oxidationsmodell.

In den Arbeiten von Hauff et al. wurde eben dieser Ansatz für die NO-Oxidation auf einem Pt-DOC verwendet und hat sich in diesem Kontext als zweckmäßig erwiesen [44, 47].

5

Makrokinetische Modellbildung

Im Rahmen der makrokinetischen Modellbildung werden zunächst Vorversuche auf dem Pt-, dem Pd- sowie dem PtPd-Mischkatalysator gezeigt. Als erstes wird dabei das Umsatzverhalten von CO- und Propen-only nach unterschiedlichen Vorbehandlungen der Proben untersucht. In einem nächsten Schritt wird die NO-only Oxidation betrachtet, wobei hier der Fokus auf dem Vergleich des Hystereseverhaltens liegt. Daraufhin wird auf allen drei Katalysatoren eine Vielzahl an Hysterese-Experimenten gezeigt, bei denen sich Mischungen der betrachteten Schadstoffe CO, NO und Propen im Feed befinden. Hieraus wird schließlich eine detaillierte phänomenologische Modellvorstellung für die monometallischen Katalysatoren abgeleitet. Es wird gezeigt, dass für den Mischkatalysator nach derzeitigem Kenntnisstand nur eine eingeschränkte Modellbildung erfolgen kann. Abschließend werden noch die Phänomene diskutiert, die in den Messungen beobachtet wurden, aber in die Modellbildung bisher nicht eingehen.

5.1 Kinetische Voruntersuchungen

Begonnen wird mit den Versuchen zur CO- und zur Propen-Oxidation welche außerdem Informationen liefern, bis zu welchen unteren Temperaturen die Versuche im weiteren Verlauf des Kapitels gefahren werden müssen um den Zünd- und Löschvorgang dieser beiden Komponenten noch zu erfassen.

5.1.1 CO- und Propen-Oxidation

Zunächst ist zu klären, inwieweit auch die CO- und die Propen-Oxidation auf den drei Katalysatoren vom Oxidationszustand abhängen. Zu diesem Zweck wurden umfangreiche Light-Off-Messungen mit verschiedenen CO- oder Propen-Konzentrationen im Feed durchgeführt. Neben den permanent im Abgas vorhandenen Komponenten (siehe Abschnitt 3.3) wurden die in Tabelle 5.1 aufgeführten Konzentrationen dem Feed beigefügt.

Versuchsnummer	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6
y_{CO} [ppm]	800	1600	2400	0	0	0
$y_{C_3H_6}$ [ppm]	0	0	0	100	200	300

Tabelle 5.1: Schadstoffkonzentrationen von CO und Propen für die Light-Off-Messungen der kinetischen Voruntersuchungen.

Vor jedem Versuch wurden die Proben im Reaktor einer Vorbehandlung unterzogen, die entweder in reduzierender oder in oxidierender Atmosphäre stattfinden kann. Eine reduzierende Vorbehandlung bewirkt dabei, dass möglicherweise auf dem Katalysator vorhandene Edelmetalloxide reduziert werden, was alle drei Katalysatoren theoretisch in denselben Ausgangszustand versetzt. Da insbesondere der Einfluss der Edelmetalloxid-Bildung auf das Umsatzverhalten ein wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Arbeit ist, wird zunächst nur die reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350°C) vor den Versuchen verwendet.

Nach dem Abkühlen wurde jeweils ein Light-Off-Versuch mit einer Temperaturrampen-Steigung von 3K/min gefahren. Die Ergebnisse der Messungen sind als Umsatz-Temperaturkurven für alle drei Katalysatoren in Abbildung 5.1 dargestellt. Wie zu erwarten, verschlechtert sich in allen Fällen die Light-Off-Temperatur, wenn die Konzentration der Schadstoff-Komponente erhöht wird. Dies zeigt bereits, dass sowohl die CO- wie auch die Propen-Oxidation auf allen drei Katalysatoren einer Selbsthemmung unterliegt. Auffällig ist die Sattelbildung im Umsatzverlauf des Propens auf dem Pd-only Katalysator. Je höher die Feed-Konzentration des Propens gewählt wird, desto stärker ausgeprägt ist dieses Phänomen. Es wird weder auf dem Pt-only, noch auf dem PtPd-Katalysator beobachtet.

Zudem scheint sich das Umsatzverhalten auf dem Mischkatalysator im Allgemeinen nicht zwischen dem auf Pt- und dem auf Pd-only beobachteten Verhalten

einordnen zu lassen. Auch zeigt sich keine Tendenz, dass die Aktivität für CO und Propen auf dem Pt/Pd-Katalysator generell höher oder niedriger ist als auf den Einzelmetallkatalysatoren.

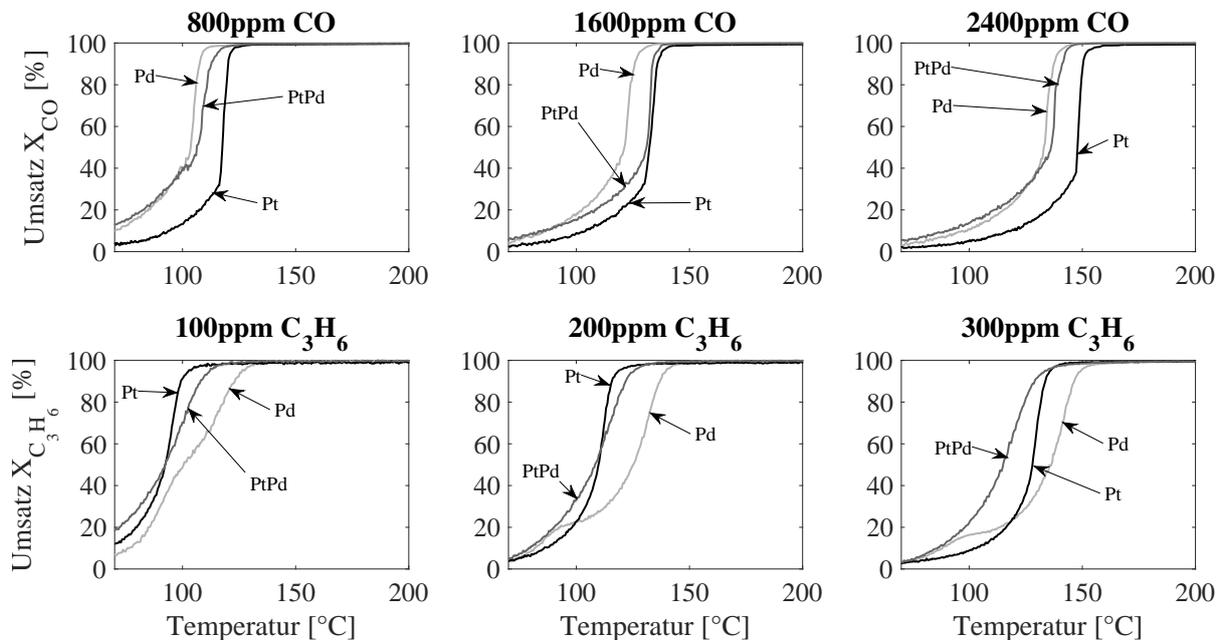


Abbildung 5.1: Light-Off-Messungen zur CO- und Propen-Oxidation auf den frischen Katalysatoren nach reduzierender Vorbehandlung (Versuche 1.1-1.6 entsprechend Tabelle 5.1).

Die PtPd-Aktivität bezüglich der CO-Oxidation ähnelt bei 800 bzw. 2400 ppm CO im Feed der Aktivität des Pd-Katalysators. Befinden sich dagegen 1600 ppm CO im Feed, so ähnelt es eher dem Platin-Katalysator.

Im Fall der Propen-Oxidation weicht das Verhalten des Mischkatalysators sogar derart ab, dass die Umsatzkurve teilweise (bei 100 und 200 ppm C_3H_6) oder vollständig (bei 300 ppm C_3H_6) außerhalb der Einzelmetall-Umsätze liegt.

Im nächsten Schritt wird jetzt betrachtet, wie sich die Umsatzverläufe der CO- und Propen-Oxidation auf den drei Katalysatoren bei vorangegangener oxidierender Vorbehandlung (5% O_2 , 7% CO_2 , 5% H_2O in N_2 , 1h, 400°C) verhalten. Die jeweiligen Schadstoffkonzentrationen entsprechen denen, die auch bei den Versuchen mit reduzierender Vorbehandlung verwendet wurden (Tabelle 5.1).

Im Gegensatz zu einer reduzierenden Vorbehandlung befindet sich der Katalysator nach einer oxidierenden Vorbehandlung in einem partiell oxidierten Zustand, welcher auch bei Fahrzeugen im Feld auftritt. Anhand dieser Messungen wird untersucht, ob die unterschiedliche Vorbehandlung und der daraus resultierende unterschiedliche

Oxidationszustand der Katalysatoren einen Einfluss auf die Aktivität haben, wie es bereits für die NO-Oxidation auf Pt-only von Hauptmann und Hauff et al. beobachtet wurde [49, 51]. Die Ergebnisse sind Abbildung 5.2 zu entnehmen.

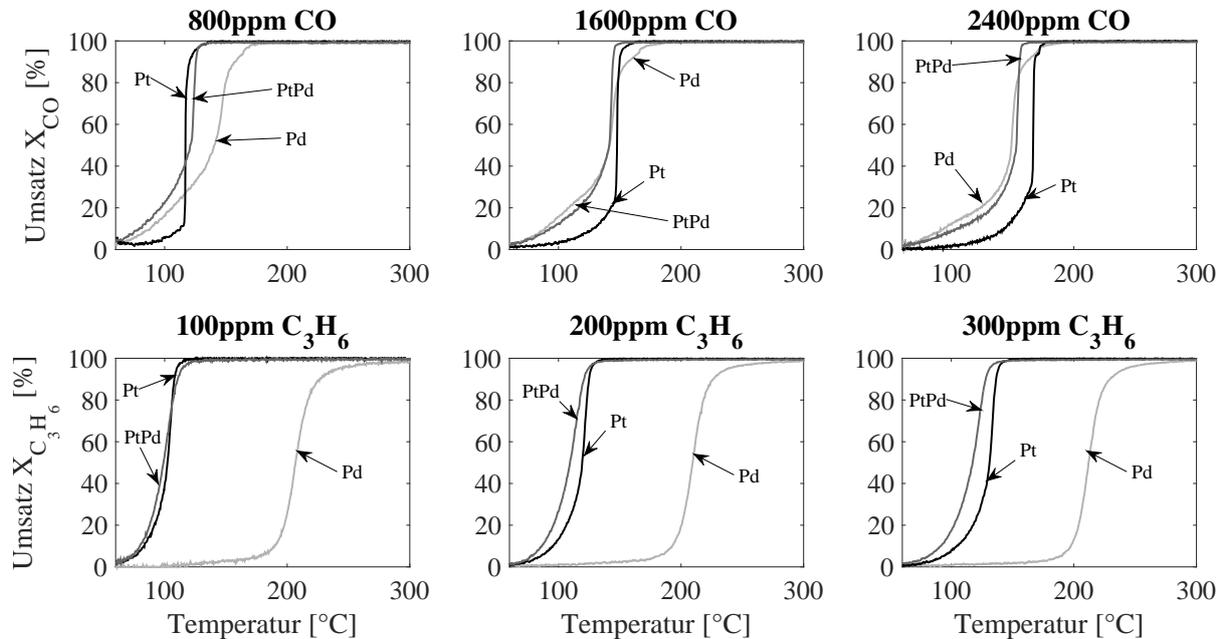


Abbildung 5.2: Light-Off-Messungen zur CO- und Propen-Oxidation auf den frischen Katalysatoren nach oxidierender Vorbehandlung (Versuche 1.1-1.6 entsprechend Tabelle 5.1).

Für die CO-Oxidation ist auffällig, dass das Umsatzverhalten des Mischkatalysators bei 1600 und 2400ppm CO sehr ähnlich zum auf Pd-only beobachteten Verlauf ist. Dies stellt sich im Fall von 800ppm CO jedoch genau andersherum dar, da hier der Mischkatalysator-Verlauf eher dem auf Pt-only gemessenen entspricht.

Für die Propen-Oxidation ist festzustellen, dass der Umsatz des PtPd-Katalysators für alle drei verwendeten Feed-Konzentrationen von Propen dem auf Pt-only gemessenen ähnelt. Die Abweichung zwischen den Verläufen nimmt mit ansteigender Propen-Konzentration zu. Es ist zudem anzumerken, dass der Mischkatalysator stets etwas vor dem Pt-Katalysator zündet. Für Pd-only ist festzuhalten, dass die nach reduzierender Vorbehandlung beobachtete Sattelform hier nach der oxidierenden Vorbehandlung nicht auftritt. Der Propen-Light-Off ist außerdem zu stark höheren Temperaturen verschoben.

Es sei auch hier darauf hingewiesen, dass sowohl die CO- wie auch die Propen-Oxidation einer Selbstinhibierung unterliegen, da eine Erhöhung der Schadstoffkonzentration in beiden Fällen mit einer Erhöhung des Zündbereichs einhergeht.

Dabei fällt auf, dass die Selbsthemmung bei dem reinen Pd-Katalysator wesentlich geringer ist als bei den anderen beiden Katalysatoren.

Um das unterschiedliche Zündverhalten der drei Katalysatoren in Bezug auf den Katalysator-Zustand quantitativ zu vergleichen, werden die Light-Off-Temperaturen aller Versuche aus Tabelle 5.1 jeweils mit reduzierender und oxidierender Vorbehandlung gegenübergestellt. Die Light-Off-Temperatur (T_{LOF}) einer Spezies ist definiert als diejenige Temperatur, bei der 50% dieser Komponente umgesetzt werden. Zudem wird die prozentuale Änderung Δ_{ox}^{red} der Light-Off-Temperatur vom oxidierten Zustand (Index "ox") im Vergleich zum reduzierten Zustand (Index "red") entsprechend Gleichung

$$\Delta_{ox}^{red}[\%] = \frac{T_{LOF}^{ox} - T_{LOF}^{red}}{T_{LOF}^{red}} \cdot 100\% \quad (5.1)$$

dargestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Auf allen drei Katalysatoren ist zu beobachten, dass eine oxidierende Vorbehandlung zu einer Erhöhung der Light-Off-Temperatur im Vergleich zur reduzierenden Vorbehandlung führt. Dieser Effekt ist am stärksten auf Pd-only und am schwächsten auf dem Mischkatalysator ausgeprägt.

	Pt-only			Pd-only			PtPd		
	T_{LOF}^{red} [°C]	T_{LOF}^{ox} [°C]	Δ_{ox}^{red} [%]	T_{LOF}^{red} [°C]	T_{LOF}^{ox} [°C]	Δ_{ox}^{red} [%]	T_{LOF}^{red} [°C]	T_{LOF}^{ox} [°C]	Δ_{ox}^{red} [%]
800ppm CO	117,2	117,6	+0,3	103,5	140,8	+36,0	106,4	120,9	+13,6
1600ppm CO	132,2	147,7	+11,7	121,1	142,0	+17,3	130,9	141,3	+7,9
2400ppm CO	147,1	166,8	+13,4	133,0	149,2	+12,2	136,1	152,6	+12,1
100ppm C ₃ H ₆	92,5	102,1	+10,4	100,3	206,7	+106,1	92,4	98,8	+6,9
200ppm C ₃ H ₆	110,1	119,5	+8,5	124,7	209,3	+67,8	108,9	109,3	+0,4
300ppm C ₃ H ₆	127,9	130,9	+2,3	136,1	212,1	+55,8	115,1	117,3	+1,9

Tabelle 5.2: Light-Off-Temperaturen aller Versuche aus Tabelle 5.1 auf Pt-only jeweils nach reduzierender und oxidierender Vorbehandlung.

Hieraus lassen sich bereits für die Modellbildung folgende Rückschlüsse beziehungsweise Anforderungen ableiten:

- Das Umsatzverhalten des Mischkatalysators kann sich je nach Reaktion, Katalysatorzustand und Schadstoffkonzentration wie Pt-only, Pd-only oder sogar grundlegend verschieden verhalten.

- Da sich das Umsatzverhalten der beiden Schadstoffe in Abhängigkeit des Oxidationszustands des jeweiligen Katalysators verändert, ist es notwendig, die in Abschnitt 4.4 vorgestellte Struktur des globalkinetischen Edelmetalloxidationsmodells auch auf die CO- und die Propen-Oxidation zu übertragen.

5.1.2 NO-Oxidation

In einem nächsten Schritt werden die Voruntersuchungen vorgestellt, die bezüglich der Hystereseverläufe im NO-Umsatz durchgeführt wurden.

Pt-only Katalysator

Hauptmann et al. zeigen in ihren Arbeiten, dass der NO-Umsatz auf Pt-Katalysatoren stark vom Oxidationszustand der Edelmetallpartikel abhängt [50, 51]. In den Arbeiten von Hauff et al. wurde dieses Phänomen anhand von zyklisch durchgeführten Light-Off/Light-Out-Versuchen detailliert untersucht [49] und ein passendes globalkinetisches Modell vorgeschlagen [47]. Der entsprechende Temperaturverlauf samt der verwendeten Nomenklatur der einzelnen Rampen ist Abbildung 5.3 zu entnehmen.

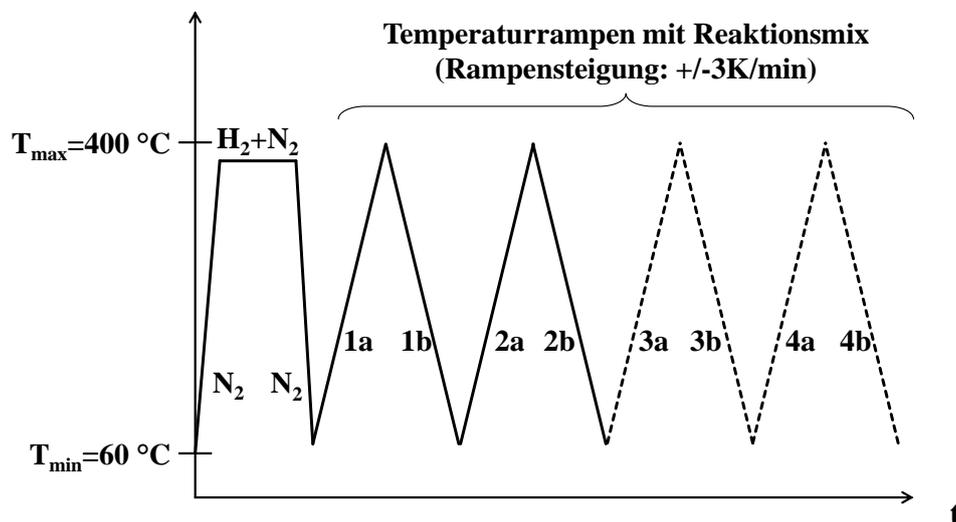


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des zeitlichen Temperaturprofils der Light-Off/Light-Out-Versuche.

Nach einer reduzierenden Vorbehandlung mit H_2 in N_2 bei 350 °C erfolgen die Reaktionsversuche zur NO-Oxidation mit zyklisch wechselnden Temperaturrampen. Hierbei sollte zunächst getestet werden, ob die NO-Umsatzverläufe qualitativ den

bekanntem Verläufen aus oben genannten Arbeiten entsprechen. Es wurde die gleiche Schadgaskonzentration an NO gewählt. Die Konzentrationen der restlichen Abgaskomponenten (CO_2 , O_2 und H_2O) wurden jedoch entsprechend Abschnitt 3.3 gewählt, und die Minimaltemperatur im Experiment wurde herabgesetzt, da in der vorliegenden Arbeit insbesondere die Wechselwirkungen mit CO/Propen Gegenstand der Untersuchungen sind. Weil diese Komponenten bereits bei sehr niedrigen Temperaturen zünden (Abbildungen 5.1 und 5.2, sowie Tabelle 5.2), wurde eine Minimaltemperatur von 60 °C gewählt.

Durch die Vorbehandlung des Katalysators mit 3% Wasserstoff in Stickstoff (1h, 350 °C) werden zunächst alle Edelmetallpartikel vollständig reduziert. Im Anschluss wird der Katalysator in Stickstoff auf die Starttemperatur von 60 °C abgekühlt. Dann wird ein NO-haltiger Feed (500ppm NO, 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2) aufgeschaltet und sukzessive eine variable Anzahl von Light-Off/Light-Out-Rampen abgefahren. Die Ergebnisse des Reproduktionsversuchs sind Abbildung 5.4 zu entnehmen.

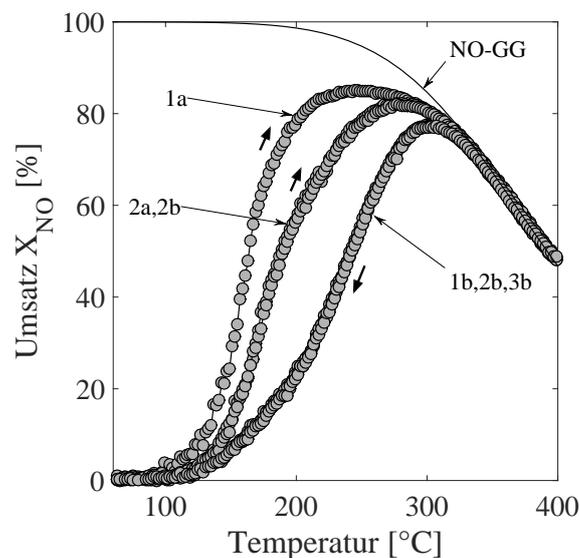


Abbildung 5.4: NO-Umsatzverlauf auf Pt-only; reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 , 1h, 350 °C); anschließend Feed: 500ppm NO, 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 ; insgesamt 3 Temperaturzyklen.

Direkt nach der reduzierenden Vorbehandlung besitzt der Katalysator die höchste Aktivität. Während des ersten Aufheizvorgangs (1a) beginnt die Oberfläche bei Temperaturen oberhalb von 200 °C zu oxidieren, was in einem Rückgang des Umsatzes resultiert. Des Weiteren ist die NO-Oxidation gleichgewichtslimitiert. Der maximal mögliche Gleichgewichtsumsatz ist ebenfalls in der Abbildung

ingezeichnet (NO-GG). Es ist zu erkennen, dass der Umsatz bei Temperaturen oberhalb von 300 °C praktisch ausschließlich durch das thermodynamische Gleichgewicht limitiert ist. Gleichzeitig kommt es bei Temperaturen um 400 °C nach Hauff et al. [49] bereits zu thermischem Zerfall des Metalloxids.

Beim darauffolgenden Abkühlvorgang ist der Umsatz weiterhin bis ca. 300 °C gleichgewichtsbestimmt. Allerdings oxidiert der Katalysator weiter, weshalb der erste Light-Out-Ast (1b) deutlich unterhalb des ersten Light-Off-Asts (1a) liegt. Bei niedrigen Temperaturen erfolgt dann wiederum eine partielle Reduktion der Katalysatoroberfläche durch NO, welches dabei zu NO₂ oxidiert wird. Die entsprechende Aktivitätserhöhung wird bei Betrachtung des zweiten Light-Off-Asts (2a) ersichtlich. Dieser liegt oberhalb von 1b, aber unterhalb von 1a, das heißt, es wurde ein Teil der Aktivität – jedoch nicht die volle Aktivität – wiederhergestellt. Die weiteren durchgeführten Rampen zeigen, dass sich das System auf eine konstante Hystereseschleife einschwingt. So sind der zweite und dritte Light-Off-Ast (2a, 3a) identisch ebenso wie der zweite und dritte Light-Out-Ast (2b, 3b). Im Folgenden wird dieses Verhalten als *zyklisch-stationärer Zustand* bezeichnet.

Pd-only Katalysator

Um einen Eindruck bezüglich der Übertragbarkeit des bestehenden globalkinetischen Edelmetall-Oxidationsmodells nach Hauff et al. [47] zu erhalten, wird der gleiche Versuch sowohl auf dem Pd-only als auch auf dem Mischkatalysator durchgeführt. Zunächst sind die Ergebnisse für Pd-only in Abbildung 5.5 dargestellt. Der NO-Umsatz auf dem Pd-only Katalysator ist signifikant niedriger als auf dem Pt-only Katalysator.

Wie auf dem Pt-Katalysator zeigt auch Palladium die höchste Aktivität direkt nach der reduzierenden Vorbehandlung (1a). Dies scheint zunächst im Widerspruch zur Literatur zu stehen, da oft den oxidierten Formen des Palladiums eine höhere Aktivität zugerechnet wird [81, 87]. Allerdings widmen sich diese Literaturstellen in den meisten Fällen der katalytischen Methan-Oxidation, da Palladium hierfür in der Praxis vielfach verwendet wird. Diese Oxidationsreaktion unterscheidet sich mikrokinetisch jedoch grundlegend von den in dieser Arbeit betrachteten Oxidationsreaktionen.

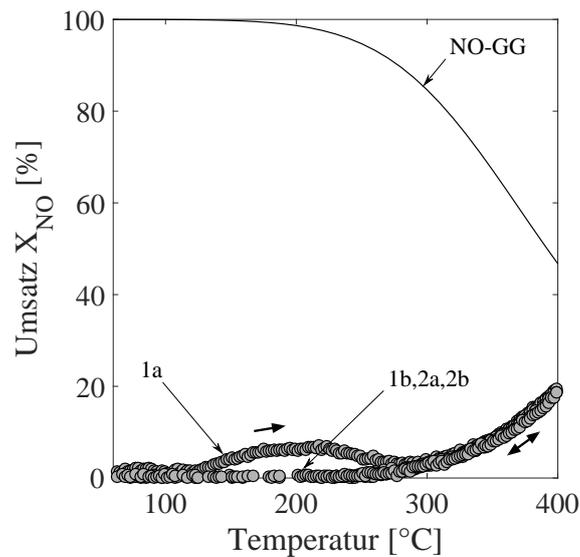


Abbildung 5.5: NO-Umsatzverlauf auf Pd-only; reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 , 1h, 350 °C); anschließend Feed: 500ppm NO, 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 ; insgesamt 3 Temperaturzyklen.

Darüber hinaus existieren durchaus Literaturstellen, die metallisches Palladium [72] oder auch Mischformen aus metallischem und oxidiertem Palladium [110] als die aktivste Form identifizieren. Eine Übersicht über verschiedene Ergebnisse zu dieser Thematik liefert Satsuma [93].

Die für die vorliegende Arbeit aber wohl wesentlichsten Erkenntnisse liefert Zorn in seiner Arbeit aus dem Jahr 2011 [111]. Er identifiziert metallisches Palladium als die in Bezug auf die Oxidation von CO aktivere Form im Vergleich zum oxidierten Zustand. Dies unterstützt somit die Beobachtung, dass auch die NO-Oxidation auf elementarem Palladium schneller abläuft als auf PdO.

Während des ersten Aufheizvorgangs durchläuft der Umsatz ein Maximum und sinkt anschließend zunächst ab, bevor er wieder steigt. Dies deutet darauf hin, dass auch hier während des Light-Offs das Edelmetall oxidiert und hierdurch die Aktivität vermindert wird. Nach Durchlaufen des Minimums ist die Oxidbildung dann abgeschlossen, und der Umsatz steigt allein aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate.

Die Reaktion wird in diesem Temperaturbereich nicht durch das Gleichgewicht limitiert. Alle weiteren Äste (1b bis 3b) zeigen einen identischen Verlauf ohne lokale Extrema. Dies deutet darauf hin, dass keine Reaktivierung stattfindet und sich der Katalysator bereits nach einem Aufheizvorgang in einem stabilen Zustand befindet. Hieraus folgt, dass sich das Edelmetall-Oxidationsmodell des Pt-only Katalysators

unter Vernachlässigung der Metalloxid-Reduktion bei niedrigen Temperaturen vermutlich auf den Pd-only Katalysator übertragen lässt.

Alternativ könnte argumentiert werden, dass die gesteigerte Aktivität des Pd-only Katalysators direkt nach der reduzierenden Vorbehandlung mit H_2 darauf beruht, dass Palladium große Mengen Wasserstoff einlagern kann. So zeigte Sieverts bereits 1915 in seiner Arbeit, dass die Speicherfähigkeit von Wasserstoff in Palladium bei Temperaturen um 350 °C bis zu $\frac{12,5mg_{H_2}}{100g_{Pd}}$ beträgt [96]. Dieser gespeicherte Wasserstoff könnte dann beim Aufheizen ausgespeichert werden und dabei möglicherweise auch die Aktivität bezüglich der NO-Oxidation vergrößern. Um diese Hypothese zu widerlegen, wurde die erste Temperaturrampe der NO-Oxidation auf dem Pd-only Katalysator wiederholt, wobei die Art der Vorbehandlung (VB) variiert wurde.

Da CO ebenfalls ein starkes Reduktionsmittel ist, wurde die Probe zunächst mit 5.000ppm CO in N_2 bei 350 °C vorbehandelt und nach dem Abkühlen eine Temperaturrampe für die NO-Oxidation gemessen. Anschließend wurde die CO Konzentration bei der Vorbehandlung auf 2.400ppm gesenkt und der Versuch wiederholt. Die Ergebnisse sind Abbildung 5.6 zu entnehmen.

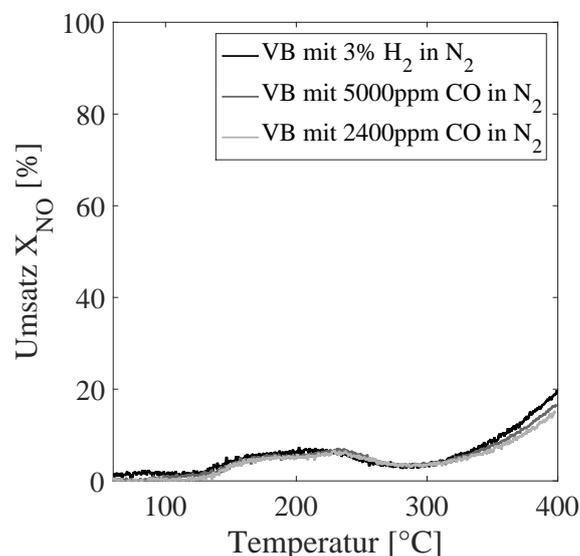


Abbildung 5.6: NO-Umsatzverlauf auf Pd-only; reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 / 5.000ppm CO in N_2 / 2.400ppm CO in N_2 , 1h, 350 °C); anschließend Feed: 300ppm C_3H_6 , 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 ; jeweils 1 Temperaturzyklus.

Es ist deutlich zu erkennen, dass in allen Fällen einer reduzierenden Vorbehandlung die initiale Aktivitätssteigerung gefolgt vom Umsatzrückgang und dem anschließenden Wiederanstieg beobachtet werden kann. Alle Kurven zeigen einen erstaunlich

ähnlichen Verlauf, insbesondere bei Temperaturen bis 300 °C, in dem vermutlich die Oxidation des Palladiums stattfindet. Dies lässt darauf schließen, dass die beobachtete Aktivitätsänderung auf die Änderung des Oxidationszustands bei Aufheizen zurückzuführen ist und nicht auf das verwendete Reduktionsmittel während der Vorbehandlung.

PtPd-Katalysator

Im Gegensatz zu den monometallischen Katalysatoren zeigt der Mischkatalysator ein grundsätzlich anderes Verhalten. Die Ergebnisse der Temperaturrampen-Experimente für die NO-Oxidation sind zunächst in Abbildung 5.7 aufgeführt.

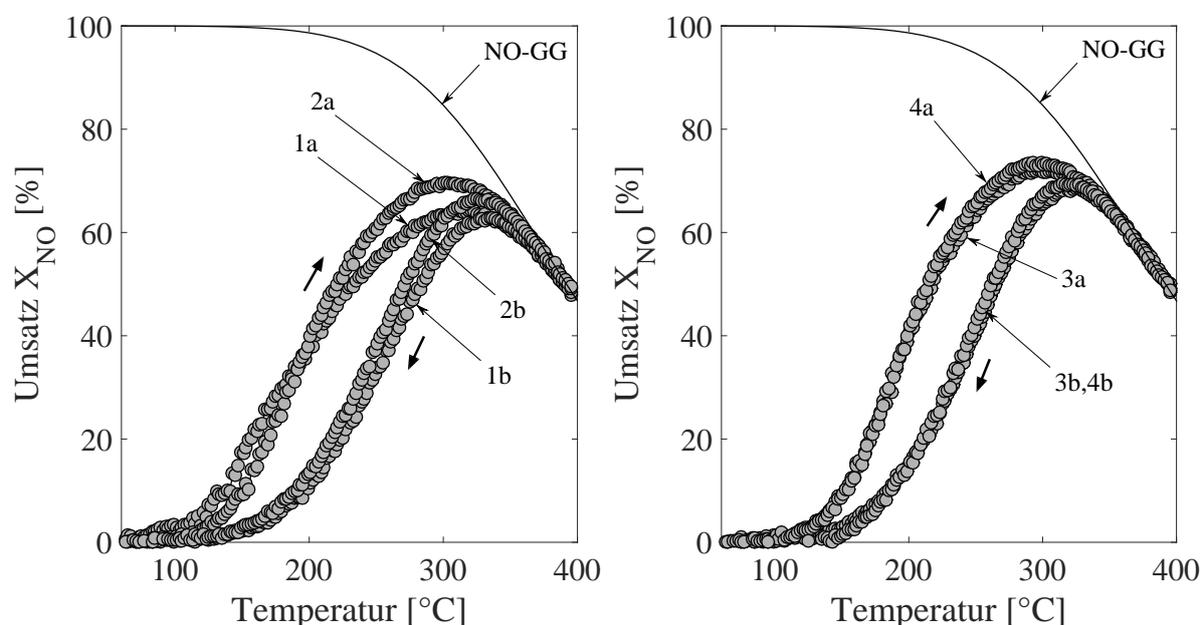


Abbildung 5.7: NO-Umsatzverlauf auf PtPd; reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 , 1h, 350 °C); anschließend Feed: 500ppm NO, 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 ; (*links*): Rampen 1 und 2; (*rechts*): Rampen 3 und 4.

Die auf Pt-only beobachtete inverse Hysterese ist auch auf dem Mischkatalysator zu beobachten. Es tritt zudem eine Gleichgewichtslimitierung bei hohen Temperaturen auf. Offensichtlich kommt es auch hier zu einer Reaktivierung bei niedrigen Temperaturen. Allerdings weist der erste Light-Off (1a) im Vergleich zu den weiteren Zündkurven (2a, 3a, 4a) bei Temperaturen oberhalb von 200 °C den geringsten Umsatz auf. Unterhalb dieser kritischen Temperatur liegt er darüber, was aufgrund der Messergebnisse auf den monometallischen Katalysatoren über dem gesamten

Temperaturbereich zu erwarten wäre. Während der weiteren Rampen steigt der NO-Umsatz dann sukzessive, bis auch hier ein zyklisch stationärer Zustand erreicht wird.

Vier wesentliche Erkenntnisse für die Modellbildung lassen sich folglich aus diesen Beobachtungen ableiten:

- Der Oxidationszustand des PtPd-Katalysators beeinflusst offenbar den NO-Umsatz.
- Es existiert offenbar mindestens ein Edelmetall- beziehungsweise Legierungszustand mit einer höheren und einer mit einer geringeren Aktivität für die NO-Oxidation.
- Nach vollständiger Reduktion besitzt der Katalysator nicht die maximale Aktivität.
- Dem Wechsel zwischen oxidiertem und reduziertem Zustand ist offensichtlich ein weiterer Effekt überlagert, der die Aktivität zwischen 200 und 300 °C verbessert. Dieser besitzt augenscheinlich eine signifikant größere Zeitkonstante als die Oxidation und die Reduktion.

Für die Modellbildung bedeutet dies zunächst, dass das bestehende Edelmetall-Oxidationsmodell dem initialen Aktivitäts-Drift nicht Rechnung tragen kann. Im Folgenden wird für den Mischkatalysator daher lediglich der eingeschwungene Zustand betrachtet. In der vorliegenden Arbeit wird dieser als *zyklisch-stationär* bezeichnet. Dieser soll dann mit dem bestehenden Modell beschrieben werden, wobei die zwei Grenzzustände nicht dem vollständig reduzierten beziehungsweise oxidierten Zustand des Edelmetalls entsprechen. Vielmehr werden zwei fiktive Zustände mit höchstmöglicher bzw. geringster Aktivität betrachtet. Hierdurch ergibt sich offensichtlich keine vollständige, physikalisch motivierte Beschreibung der Reaktion. Da in der Praxis aber der vollständig reduzierte Zustand des Katalysators fast nicht auftreten kann, wäre es trotzdem eine wichtige Erkenntnis, wenn sich wenigstens die Modellstruktur nutzen ließe, um die Umsätze mit ausreichender Genauigkeit zu beschreiben.

Zwischenfazit

Die Ergebnisse dieses Abschnitts zeigen, dass die explizite Formulierung der Reaktionsraten in den Modellen für alle drei Katalysatoren getrennt vorgenommen und dargestellt werden müssen. Die sich daraus ergebenden Simulationsergebnisse sind Gegenstand von Kapitel 6. Die Parametrierung der Modelle ist Anhang A zu entnehmen.

5.2 Hystereseverhalten

In der vorliegenden Arbeit soll das für Pt-only bestehende Edelmetall-Oxidationsmodell insbesondere um den CO- und Propen-Einfluss (als HC-Repräsentant) erweitert werden. Daher wurde in einem nächsten Schritt eine umfangreiche Messkampagne mit allen drei Katalysatoren durchgeführt, wobei die Schadstoff-Konzentrationen im Feed variiert wurden. Wie an Abbildung 5.3 erläutert, erfolgte in jedem Versuch zunächst eine reduzierende Vorbehandlung. Nach Abkühlen in Stickstoff wurde das Feed-Gas aufgeschaltet und eine variable Anzahl von Rampen gefahren, bis sich der zyklisch stationäre Zustand eingestellt hatte.

In jedem Experiment ist die niedrigste Temperatur 60 °C und die Maximaltemperatur 400 °C. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden im Folgenden insbesondere bei den NO-freien Experimenten jedoch nur Ausschnitte aus diesem Temperaturbereich gezeigt, da weder die CO- noch die Propen-Oxidation gleichgewichtslimitiert ist und somit keine Veränderung des Umsatzes oberhalb der Temperatur erfolgt, ab der Vollumsatz erreicht wird. Durchgezogene Verläufe werden in diesem Kapitel an den Stellen verwendet, an denen ansonsten der Verlauf der Messpunkte nicht intuitiv nachvollzogen werden kann. Das ist speziell dann der Fall, wenn die *gemessenen* Umsatzverläufe im Zündbereich eine große Steigung aufweisen. Die durchgezogenen Verläufe sind somit *keine* simulativ erzeugten Daten. Die unterschiedlichen Feed-Konzentrationen sind Tabelle 5.3 zu entnehmen.

Es werden nun zunächst die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Anschließend wird jeweils für alle drei Katalysatoren eine phänomenologische Modellvorstellung abgeleitet. Abschließend werden die beobachteten Phänomene diskutiert, die in der Modellbildung vernachlässigt wurden.

Versuchsnummer	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7
y_{CO} [ppm]	800	0	0	800	800	0	800
y_{NO} [ppm]	0	500	0	500	0	500	500
$y_{C_3H_6}$ [ppm]	0	0	300	0	300	300	300

Tabelle 5.3: Schadstoffkonzentrationen von CO, NO und Propen für die Light-Off/Light-Out-Messungen.

Auf Versuch 2.2 wird in diesem Zusammenhang nicht gesondert eingegangen, da diese Ergebnisse bereits Bestandteil des Abschnitts 5.1.2 (NO-only) waren.

5.2.1 Platin-Katalysator

CO-only und Propen-only

In einem ersten Schritt werden die Umsatzhysteresen von CO und Propen auf Platin untersucht (Versuche 2.1 und 2.3 entsprechend Tabelle 5.3). Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.8 dargestellt.

Versuch 2.1 (CO) zeigt die aus der Literatur bekannte reguläre Umsatzhysterese [24, 25, 28, 82]. Nach übereinstimmender Ansicht ist die CO-Hysterese auf eine unterschiedliche adsorptive Bedeckung der Edelmetalloberfläche zurückzuführen. Bei niedrigen Temperaturen ist die CO-Bedeckung aufgrund des großen Haftkoeffizienten derart ausgeprägt, dass O₂ von der Oberfläche verdrängt wird. Bei fallender Temperatur liefert die weiterhin gezündete CO-Oxidation weiterhin freie Plätze für die O₂-Adsorption. Erst in dem Moment, in dem die Light-Out-Temperatur unterschritten wird reicht diese Bereitstellung von Oberflächenplätzen nicht mehr aus, um weiterhin genügend Sauerstoff zum Aufrechterhalten der Reaktion auf der Oberfläche bereitzustellen und die Reaktion verlöscht folglich. Dieses Auseinanderfallen von Zünd- und Löschkuve wird als reguläre Hysterese bezeichnet, wobei der Begriff "regulär" in der vorliegenden Arbeit insbesondere ausdrückt, dass der Light-Out bei niedrigeren Temperaturen erfolgt als der Light-Off.

Die Durchführung weiterer Zyklen führt zu einer Verschiebung der Light-Off-Kurven zu leicht höheren Temperaturen. Das könnte auf eine gewisse Deaktivierung des Katalysators durch eine sich langsam aufbauende Oxidschicht hindeuten.

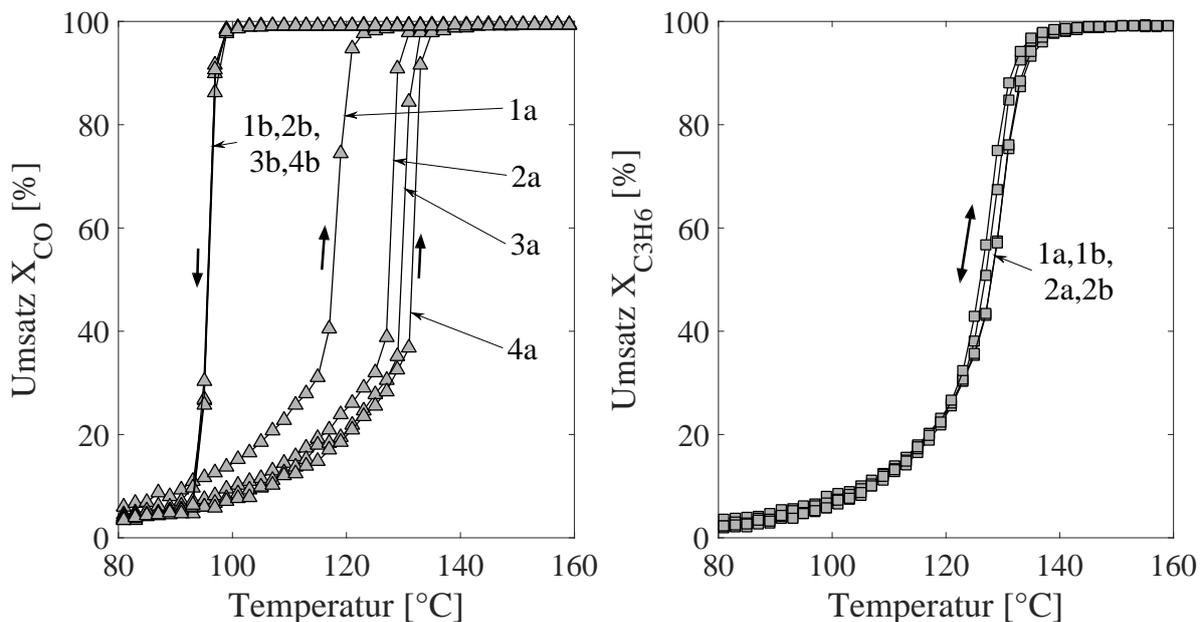


Abbildung 5.8: CO-Umsatzverlauf auf Pt-only (*links*, Versuch 2.1) und Propen-Umsatzverlauf (*rechts*, Versuch 2.3); reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO (*links*) bzw. 300ppm C₃H₆ (*rechts*), 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂; insgesamt 4 (*links*) bzw. 2 (*rechts*) Temperaturzyklen.

Bemerkenswert ist jedoch, dass der Light-Out-Ast in allen Zyklen absolut identisch ist. Eine mögliche Schlussfolgerung aus dieser Beobachtung ist, dass das Löschverhalten der CO-Oxidation lediglich von der Oberflächenbedeckung, nicht aber vom Oxidationszustand des Katalysators abhängt. Genauere Untersuchungen über den tatsächlichen Einfluss des Oxidationsgrads auf die beobachteten mehrdeutigen Zustände der CO-Oxidation auf Platin liegen jedoch nicht vor.

Die im Fall der CO-Oxidation auf Platin auftretende Hysterese ist deutlich von den im weiteren Verlauf beobachteten Hysteresen zu unterscheiden. Die reguläre CO-Hysterese beruht auf der unterschiedlichen Oberflächenbedeckung mit CO und Sauerstoff. Hierdurch können sich *mehrdeutige, stabile* Zustände im Umsatzverhalten ausbilden.

Im Gegensatz dazu beruht die bereits in Abschnitt 5.1.2 beschriebene inverse Hysterese der NO-Oxidation auf der De- und Reaktivierung des Katalysators durch reversible Edelmetalloxid-Bildung. Die großen Zeitkonstanten der Oxidations- und Reduktionsraten des Edelmetalls sind in diesem Fall die Ursache für das Auseinanderfallen von Zünd- und Löschast.

Würden die CO- und NO-Einkomponentenversuche daher mit einer (nahezu) un-

endlich langsamen Temperatursteigerung durchgeführt, würde dies im Fall der CO-Oxidation weiterhin zu einem Auseinanderfallen von Light-Off- und Light-Out-Ast führen, während dies bei der NO-Oxidation nicht der Fall wäre. Aus diesem Grund beschreibt der Terminus "inverse Hysterese", der in der vorliegenden Arbeit verwendet wird, genauer gesagt eine *scheinbare* inverse Hysterese, da die Mehrdeutigkeiten im Umsatzverlauf nicht stabil sind.

Für die reine Propen-Oxidation (Versuch 2.3) zeigt sich keine Hysterese im Umsatz. Hieraus lässt sich ableiten, dass die Reaktionsrate der Propen-Oxidation offenbar nicht vom Oxidationszustand abzuhängen scheint, da der Katalysator im ersten Lauf (1a) bis zum Zünden weitestgehend reduziert ist und dann beim Light-Out (1b) oxidiert vorliegt.

CO + NO

Betrachtet man nun die binäre Mischung aus CO und NO (Abbildung 5.9, links), so erkennt man, dass die reguläre CO-Hysterese, die für CO-only in Versuch 2.1 beobachtet wurde, verschwindet. Dies lässt sich vermutlich dadurch erklären, dass die Anwesenheit von 500 ppm NO die Sauerstoffbedeckung des Katalysators während des Light-Outs derart beeinflusst, dass diese zum Aufrechterhalten der CO-Oxidation bei niedrigeren Temperaturen verglichen mit dem Light-Off nicht ausreicht. NO stört also offenbar den für CO-only beobachteten und beschriebenen Effekt in Abbildung 5.8 (links).

Des Weiteren fällt auf, dass der erste und der zweite NO-Light-Off (1a, 2a) praktisch identisch sind. Dies ist als Indiz dafür zu sehen, dass offensichtlich CO, analog zu NO, in der Lage ist, den Katalysator zu reduzieren.

Während in Versuch 2.2 (Abbildung 5.4) der Katalysator zu Beginn des zweiten Light-Offs (2a) nur partiell durch NO reduziert wurde, kann durch die Hinzunahme von CO anscheinend eine vollständige Reduktion erfolgen und die Ausgangsaktivität wiederhergestellt werden.

Zur Identifikation möglicher Nebenreaktionen ist in Abbildung 5.9 (rechts) der Konzentrationsverlauf der Komponenten CO, NO und NO₂ dargestellt. Zusätzlich sind in dieser Abbildung der NO_x-Wert

$$y_{NO_x} = y_{NO} + y_{NO_2} \quad (5.2)$$

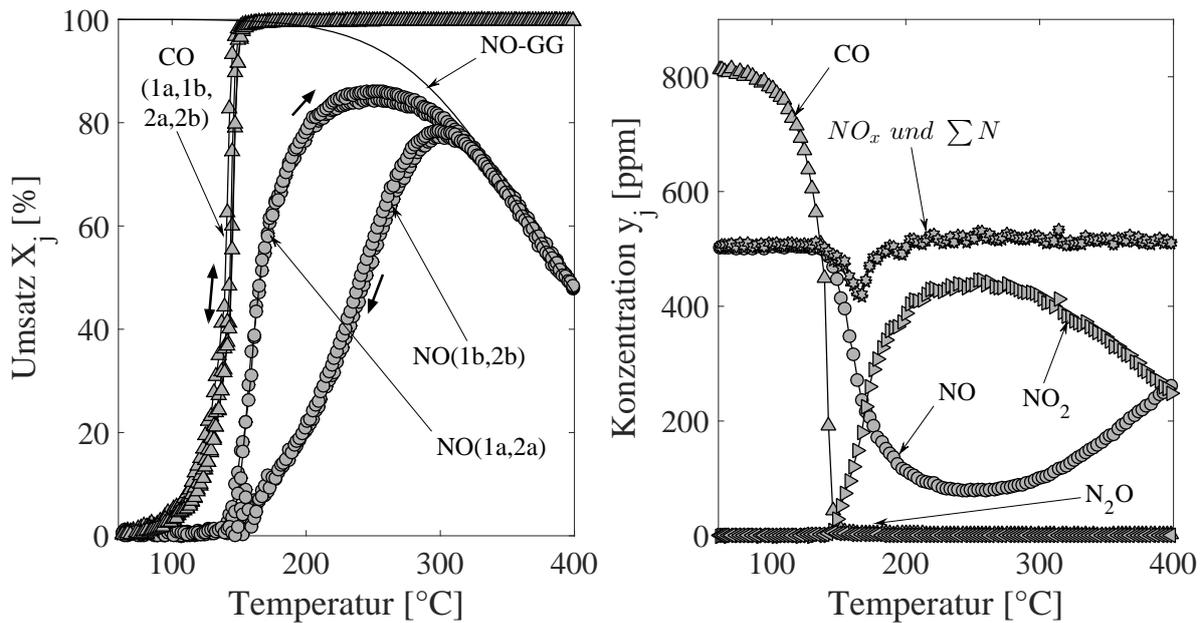


Abbildung 5.9: CO- und NO-Umsatzverlauf auf Pt-only (*links*, Versuch 2.4) und Konzentrationsverlauf der ersten Rampe 1a (*rechts*, Versuch 2.4); reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 , 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 500ppm NO, 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 ; insgesamt 2 Temperaturzyklen.

sowie der Verlauf der Stickstoff-Bilanz

$$\sum N = y_{NO} + y_{NO_2} + y_{NH_3} + 2 \cdot y_{N_2O} \quad (5.3)$$

zu entnehmen.

Summiert werden hier nur die im FTIR messbaren Stickstoff-Komponenten NO, NO_2 , NH_3 und N_2O . N_2 selbst wird nicht berücksichtigt.

Auffällig ist, dass im Bereich des NO-Light-Offs sowohl der NO_x -Wert als auch die Stickstoff-Bilanz kurz einbrechen und ein Minimum aufweisen. Dies deutet darauf hin, dass hier trotz des großen Sauerstoff-Überschusses im Feedgas die DeNO_x-Reaktion



abläuft. Dies könnte von einer kurzzeitigen Verarmung an Sauerstoff auf der Katalysator-Oberfläche herrühren, wodurch der DeNO_x-Mechanismus favorisiert würde. Auf jeden Fall wird die Reaktion im Modell berücksichtigt.

Eine Möglichkeit, das Ablufen dieser Reaktion nachzuweisen wäre, den Versuch in Argon (Ar) statt N_2 als Restgas zu wiederholen. Hierdurch könnte die N_2 Produktion gemessen werden. Allerdings müsste die Messung der Gaszusammensetzung in diesem Fall beispielsweise mit einem Massenspektrometer erfolgen, da N_2 mit der hier eingesetzten FTIR Technik *nicht* gemessen werden kann.

CO + Propen

Nun wird die Mischung von CO und Propen im Feed betrachtet (Abbildung 5.10). Es ist deutlich zu erkennen, dass sich sowohl im CO- als auch im Propen-Umsatz eine *inverse* Hysterese ausbildet. Dies ist besonders bemerkenswert, da die reine CO-Oxidation eine *reguläre* Hysterese und die Propen-Oxidation überhaupt keine Hysterese zeigt (Versuch 2.3, Abbildung 5.8).

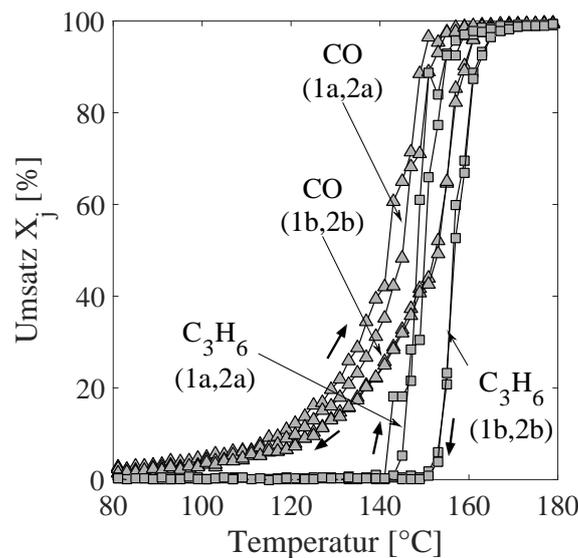


Abbildung 5.10: CO- und C_3H_6 -Umsatzverlauf auf Pt-only (Versuch 2.5); reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 , 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 300ppm C_3H_6 , 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 ; insgesamt 2 Temperaturzyklen.

Die Ergebnisse des zuvor diskutierten CO-only Versuchs (Abbildung 5.8, *links*) deuten daraufhin, dass auch das Verhalten der hier gezeigten binären Mischung aus CO und Propen vermutlich durch Oberflächenbedeckungsphänomene beeinflusst wird. Offenbar muss das *ursprünglich vorhandene* CO zunächst vollständig abreagieren, bevor Propen reagiert. Mechanistisch betrachtet wird Propen bei der Reaktion über den Zwischenschritt einer partiellen Oxidation abgebaut, wobei wiederum CO gebildet wird. Dies könnte als Erklärung für die beobachtete *scheinbare* inverse

CO-Hysterese gesehen werden. Eine reguläre Löschyterese tritt wegen der hohen C_3H_6 Konzentration nicht auf, da die Oberfläche stets mit aus Propen gebildetem CO bedeckt ist.

Da bereits in Abschnitt 4.4 für die Entwicklung des globalkinetischen Modells die Vernachlässigung von Oberflächenbedeckungsphänomenen angenommen wird, soll nun versucht werden, die experimentellen Befunde in Form der Theorie von zwei unterschiedlichen Reaktionsraten auf Pt bzw. PtO zu plausibilisieren.

Für die reine Propen-Oxidation (Abbildung 5.8, *rechts*) wurde kein Auseinanderfallen von Zünd- und Löschkurve beobachtet. Das bedeutet, dass dieser Versuch durch einen reinen LHHW Ansatz abgebildet werden könnte. In dem erweiterten Modell mit den jeweiligen zwei Reaktionsraten auf Pt bzw. PtO müssten beide Raten identisch parametrisiert werden. Da jedoch die binäre CO/Propen-Mischung insbesondere im Propen-Verlauf eine (scheinbare) inverse Hysterese aufweist, wird versucht werden, dieses Verhalten durch eine entsprechende Parametrisierung der wechselseitigen Inhibierungsterme zu erreichen. Dabei müssen sich *diese* Parameter insbesondere für die Propen-Oxidation für die beiden Raten auf Pt bzw. PtO offensichtlich unterscheiden.

NO + Propen

Gegenstand der Betrachtung soll jetzt die Mischung aus Propen und NO im Feed sein (Versuch 2.6, Abbildung 5.11). Es ist zu erkennen, dass sich der Propen-Light-Off zu höheren Temperaturen im Vergleich zum C_3H_6 -only Versuch (Abbildung 5.8, *rechts*) verschiebt.

Die Propen-Oxidation wird also offensichtlich durch das anwesende NO gehemmt, da durch das zusätzliche NO der für die Propen-Oxidation zur Verfügung stehende Sauerstoff vermindert wird. Andererseits erkennt man auch, dass es zum Zünden von NO notwendig ist, dass Propen nahezu vollständig abreagiert. Dies wiederum zeigt, dass umgekehrt auch Propen die NO-Oxidation stark hemmt. Aufgrund des späten Zündens von Propen wird die Ausprägung der NO-Umsatz-Hysterese signifikant verringert.

Es fällt jedoch auf, dass auch hier der erste und zweite Light-Off-Ast (1a, 2a) der NO-Oxidation nahezu übereinstimmen. Der Katalysator liegt also offenbar auch hier zu Beginn des zweiten Light-Offs (2a) nahezu vollständig reduziert vor. Eine mögliche Erklärung könnte daher sein, dass auch die Anwesenheit von Propen im Feed unter mageren Bedingungen die PtO Reduktion begünstigt.

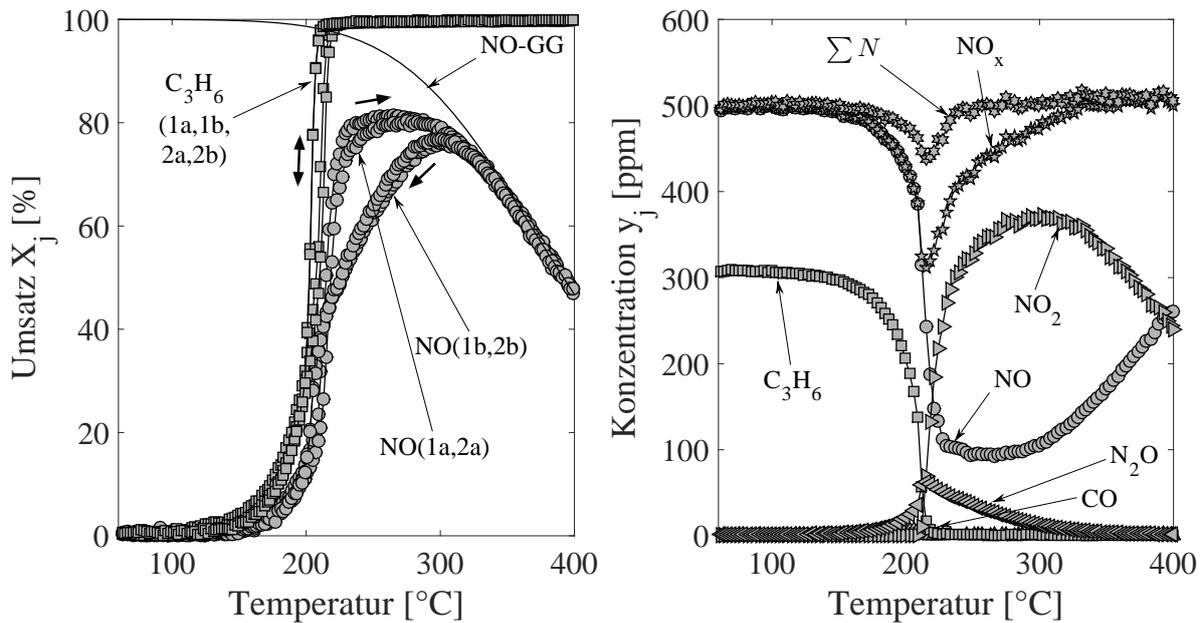


Abbildung 5.11: NO- und Propen-Umsatzverlauf auf Pt-only (*links*, Versuch 2.6) und Konzentrationsverlauf der ersten Rampe 1a (*rechts*, Versuch 2.6); reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 , 1h, 350 °C); anschließend Feed: 500ppm NO, 300ppm C_3H_6 , 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 ; insgesamt 2 Temperaturzyklen.

Mechanistisch wird dies vermutlich von der partiellen Reduktion des Propens zu CO welches dann in der Lage ist das Oberflächenoxid zu reduzieren.

Andererseits führt die Inhibierung der NO-Oxidation durch Propen aber auch dazu, dass NO über einen breiteren Temperaturbereich auf die Katalysatoroberfläche einwirkt. Dies könnte ebenfalls dazu führen, dass der Katalysator stärker reduziert wird als im NO-only Versuch. Denkbar ist natürlich auch, dass beide Mechanismen parallel stattfinden. Es ist daher im Wesentlichen zu ermitteln, ob Propen tatsächlich zu einer Reaktivierung beiträgt. Da sich im Propen-only Versuch (Versuch 2.3) keinerlei Hysterese im Propen-Umsatz ausbildet, wurde geschlossen, dass die Reaktionsraten auf Pt und auf PtO der Propen-Oxidation gleich groß sind. Offensichtlich eignet sich die Propen-Oxidation daher selbst nicht als Testreaktion, weshalb hierfür die NO-Oxidation verwendet wird.

Abbildung 5.12 zeigt schematisch das durchgeführte Versuchsprogramm sowie die experimentell bestimmten Umsätze der NO-Oxidation.

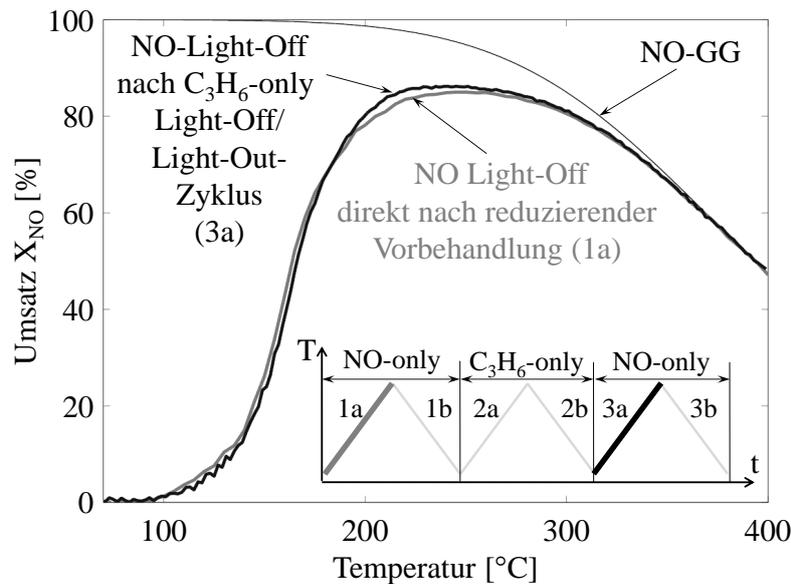


Abbildung 5.12: Zusatzversuch zum Nachweis, dass Propen in der Lage ist, PtO zu reduzieren; Vergleich des NO-Umsatzes während des Light-Offs direkt nach reduzierender Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C) dargestellt in Schwarz und nach einem Light-Off/Light-Out-Zyklus mit Propen-only (grau).

Zunächst wurde der Katalysator hierbei reduzierend vorbehandelt (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C), und es wurde der NO-Umsatz während eines Light-Off/Light-Out-Zyklus (1a,1b) mit NO-only gemessen (Versuchsbedingungen entsprechend Versuch 2.2). Am Ende des Zyklus liegt der Katalysator entsprechend den Erkenntnissen aus Versuch 2.2 partiell oxidiert vor, da NO den Katalysator unter den gegebenen Bedingungen nur *partiell* reduzieren kann. Eine weitere NO-Light-Off Rampe würde daher Umsätze unterhalb der Werte von Rampe 1a zeigen. Statt eines weiteren NO-Zyklus wird jedoch ein Propen-only Zyklus durchgeführt (2a/2b, Versuchsbedingungen entsprechend Versuch 2.3). Offensichtlich wird der Katalysator während des Light-Offs in jedem Fall oxidiert, sobald das Propen abreagiert ist. Bei Temperaturen oberhalb von 350 °C wird ein Teil des Oxids zerfallen. Beim Light-Out (2b) wird der Katalysator jedoch wieder oxidiert. Wenn nun aber die Propen-Oxidation bei Temperaturen unterhalb von 130 °C verlischt und Propen nicht in der Lage wäre PtO zu reduzieren, dann müsste der NO-Umsatz des im nachfolgend durchgeführten NO-only Light-Offs (3a) deutlich unter dem liegen, der zu Beginn direkt nach der reduzierenden Vorbehandlung mit Wasserstoff in Stickstoff gemessen wurde (1a). Es zeigt sich jedoch, dass die beiden Umsatzäste praktisch deckungsgleich sind, was wiederum bedeutet, dass PtO unter magerer Atmosphäre auch allein durch die Anwesenheit von Propen im Feed reduziert werden kann.

Arvajová et al. haben hierzu kürzlich eine Arbeit veröffentlicht, in welcher die Reaktivierung eines Platin-Katalysators ebenfalls durch Propen beobachtet wird. In Ihrem globalkinetischen Modell beschreiben Sie die Reaktivierung des Katalysators durch eine globale PtO Reduktionsrate durch C_3H_6 [3]. Dieser pragmatische Ansatz wurde auch in der hier vorliegenden Arbeit als zweckmäßig angesehen, weshalb eine entsprechende Reaktionsrate bei der Modellbildung berücksichtigt wurde.

Um auftretende Nebenreaktionen zu identifizieren, wird in Abbildung 5.11 (rechts) der Verlauf der Komponentenkonzentrationen während des ersten Light-Offs dargestellt. Vier wesentliche Aspekte fallen hier auf:

1. Zwischen 200 und 300 °C kommt es zu einer signifikanten Lachgas-Bildung ($\sim 60\text{ppm}$).
2. Die NO_x -Bilanz weist in diesem Bereich einen starken Einbruch auf.
3. Auch in der Stickstoff-Bilanz ist ein Abfall in diesem Bereich zu verzeichnen. Allerdings ist dieser weniger stark ausgeprägt als in der NO_x -Bilanz.
4. Schließlich werden in diesem Bereich auch noch geringe Mengen an CO ($\sim 10\text{ppm}$) am Reaktorausstritt gemessen.

Diese Phänomene wurden von Khosravi et al. bereits 2014 auf PtPd legierten Katalysatoren beobachtet [59], und in einer Folgearbeit wird ein globalkinetischer Mechanismus vorgeschlagen, der diesem Rechnung trägt [58]. Durch das dort postulierte Modell werden jedoch keine Hysteresen abgebildet.

CO + NO + Propen

Abschließend wird jetzt der Fall diskutiert, dass sich alle drei Schadstoff-Komponenten CO, NO und Propen im Feed befinden. Wie unschwer aus Abbildung 5.13 (links) ersichtlich ist, treten im ersten Light-Off/Light-Out-Zyklus starke Oszillationen im Umsatz aller drei Komponenten auf.

Diese sind auf unterschiedlichen Proben reproduzierbar und verschwinden nach einem Zyklus. Zur besseren Übersichtlichkeit erfolgt die Darstellung des ersten und zweiten Zyklus daher in zwei getrennten Diagrammen. In Abbildung 5.14 wird der Verlauf der Schadstoffkomponenten während des ersten und des zweiten Light-Offs dargestellt, um auftretende Nebenreaktionen zu identifizieren.

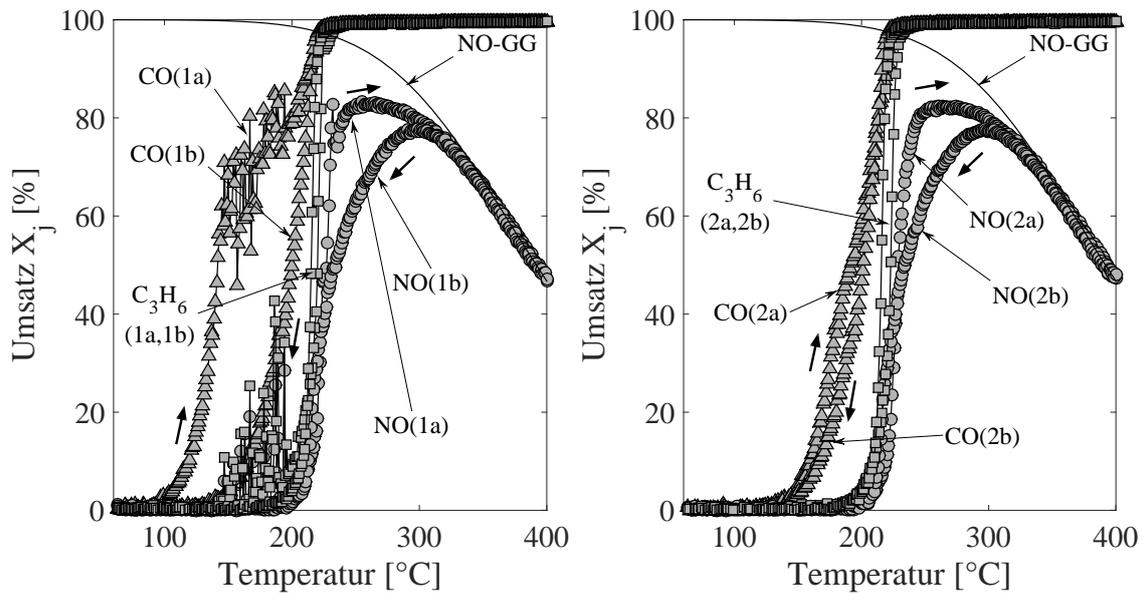


Abbildung 5.13: CO-, NO- und Propen-Umsatzverlauf auf Pt-only für Versuch 2.7, *links*: erster Zyklus (1a, 1b) und *rechts*: zweiter Zyklus (2a, 2b); reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 500ppm NO, 300ppm C₃H₆, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂; insgesamt 2 Temperaturzyklen.

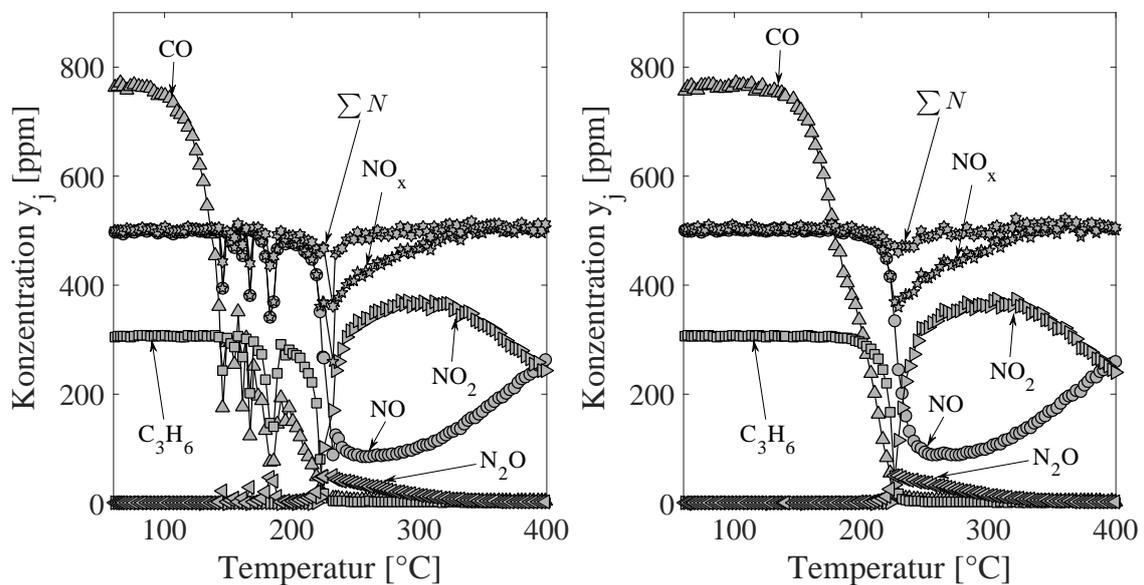


Abbildung 5.14: Konzentrationsverlauf der ersten beiden Light-Off-Rampen für Versuch 2.7 auf Pt-only; *links*: erster Light-Off (1a) und *rechts*: zweiter Light-Off (2a); reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 500ppm NO, 300ppm C₃H₆, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂.

Bis auf die auftretenden Oszillationen spiegeln die Ergebnisse des Versuchs 2.7 das Umsatzverhalten des Pt-Katalysators hinsichtlich Umsatzhysterese und Inhibition wieder, das basierend auf den Ergebnissen von 2.1 bis 2.6 zu erwarten ist. Es ergeben sich demnach keine weiteren zu berücksichtigenden globalen Reaktionsraten. Da die Oszillationen durch ein Globalmodell nicht wiedergegeben werden können und unter Realbedingungen aller Wahrscheinlichkeit nach nicht auftreten, wird für die spätere Modellanpassung hier nur der zweite Zyklus berücksichtigt.

Reaktionsraten des globalkinetischen Modells für Pt-only

Für den Pt-Katalysator wird aufgrund der gerade geschilderten Beobachtungen folgendes globalkinetische Modell postuliert:

1. $\text{CO} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ (CO-Oxidation)

$$r_1^{\text{Pt/PtO}} = \frac{k_1^{\text{Pt/PtO}} \cdot y_{\text{CO}}^s \cdot y_{\text{O}_2}^s}{I_1^{\text{Pt/PtO}^2}} \quad (5.5)$$

$$I_1^{\text{Pt/PtO}} = 1 + K_{1,\text{CO}}^{\text{Pt/PtO}} \cdot y_{\text{CO}}^s + K_{1,\text{NO}}^{\text{Pt/PtO}} \cdot y_{\text{NO}}^s + K_{1,\text{C}_3\text{H}_6}^{\text{Pt/PtO}} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s + K_{1,\text{N}_2\text{O}}^{\text{Pt/PtO}} \cdot y_{\text{N}_2\text{O}}^s + K_{1,\text{NO},\text{C}_3\text{H}_6}^{\text{Pt/PtO}} \cdot y_{\text{NO}}^s \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s \quad (5.6)$$

2. $\text{NO} + 0,5 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$ (NO-Oxidation)

$$r_2^{\text{Pt/PtO}} = \frac{k_2^{\text{Pt/PtO}} \cdot y_{\text{NO}}^s \cdot y_{\text{O}_2}^s}{I_2^{\text{Pt/PtO}^2}} \cdot \left(1 - \frac{y_{\text{NO}_2}^s}{y_{\text{NO}}^s \cdot \sqrt{y_{\text{O}_2}^s} \cdot K_{\text{NO},\text{O}_2}^{\text{GG}}} \right) \quad (5.7)$$

$$I_2^{\text{Pt/PtO}} = 1 + K_{2,\text{CO}}^{\text{Pt/PtO}} \cdot y_{\text{CO}}^s + K_{2,\text{NO}}^{\text{Pt/PtO}} \cdot y_{\text{NO}}^s + K_{2,\text{C}_3\text{H}_6}^{\text{Pt/PtO}} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s + K_{2,\text{NO}_2}^{\text{Pt/PtO}} \cdot y_{\text{NO}_2}^s + K_{2,\text{CO},\text{C}_3\text{H}_6}^{\text{Pt/PtO}} \cdot y_{\text{CO}}^s \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s \quad (5.8)$$

3. $\text{C}_3\text{H}_6 + 4,5 \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (Propen-Oxidation)

$$r_3^{\text{Pt/PtO}} = \frac{k_3^{\text{Pt/PtO}} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s \cdot y_{\text{O}_2}^s}{I_3^{\text{Pt/PtO}^2}} \quad (5.9)$$

$$I_3^{\text{Pt/PtO}} = 1 + K_{3,\text{CO}}^{\text{Pt/PtO}} \cdot y_{\text{CO}}^s + K_{3,\text{NO}}^{\text{Pt/PtO}} \cdot y_{\text{NO}}^s + K_{3,\text{C}_3\text{H}_6}^{\text{Pt/PtO}} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s + K_{3,\text{CO}/\text{NO}}^{\text{Pt/PtO}} \cdot y_{\text{CO}}^s \cdot y_{\text{NO}}^s \quad (5.10)$$

Dies sind zunächst die drei Hauptreaktionsraten. Der hochgestellte Index "Pt/PtO" deutet an, dass jede Reaktionsrate doppelt parametrisiert ist, d.h. es existiert jeweils eine Reaktionsgeschwindigkeit auf Pt und eine auf PtO. Mit Hilfe des in Abschnitt 4.4 eingeführten Edelmetall-Anteils Θ_{Pt} wird jeweils aus diesen beiden Reaktionsgeschwindigkeiten eine Gesamtrate durch gewichtete Interpolation bestimmt:

$$r_i = r_i^{Pt} \cdot \Theta_{Pt} + r_i^{PtO} \cdot (1 - \Theta_{Pt}) \quad (5.11)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_i^{Pt/PtO}$ sowie die Inhibierungskonstanten $K_{i,j}^{Pt/PtO}$ sind temperaturabhängig und werden nach dem Arrhenius-Ansatz beschrieben:

$$k_i^{Pt/PtO}(T) = k_{0,i}^{Pt/PtO} \cdot \exp \left[-\frac{E_{a,i}^{Pt/PtO}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T^s} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (5.12)$$

$$K_{i,j}^{Pt/PtO}(T) = K_{0,i,j}^{Pt/PtO} \cdot \exp \left[-\frac{E_{i,j}^{Pt/PtO}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T^s} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (5.13)$$

Die Referenztemperatur T_0 wird als 423,15K angesetzt. Da es sich bei der NO-Oxidation um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, geht die Gleichgewichtskonstante K_{NO,O_2}^{GG} in die Reaktionsrate mit ein. Sie wird mit Daten aus dem NIST Chemistry WebBook berechnet [71].

Weiterhin enthalten die Reaktionsraten auch die Produkthemmungen " $y_{NO}^s \cdot y_{C_3H_6}^s$ ", " $y_{CO}^s \cdot y_{C_3H_6}^s$ " und " $y_{CO}^s \cdot y_{NO}^s$ ". Diese haben sich als zweckmäßig bei der Parameteranpassung in Kapitel 6 erwiesen.

Als nächstes werden die Reaktionsraten betrachtet, die zu einer Veränderung des Platin-Anteils beitragen:

4. $Pt + 0,5 O_2 \rightleftharpoons PtO$ (Pt-Oxidation durch O_2)

$$r_4 = k_4 \cdot \left(\Theta_{Pt} \cdot y_{O_2}^s - \frac{1}{K_{Pt,O_2}^{GG}} \cdot (1 - \Theta_{Pt}) \right) \quad (5.14)$$

5. **PtO + CO → Pt + CO₂** (PtO-Reduktion durch CO)

$$r_5 = \frac{k_5}{I_5^2} \cdot y_{CO}^s \cdot (1 - \Theta_{Pt}) \quad (5.15)$$

$$I_5 = 1 + K_{5,NO} \cdot y_{NO}^s + K_{5,C_3H_6} \cdot y_{C_3H_6}^s \quad (5.16)$$

6. **PtO + NO ⇌ Pt + NO₂**(PtO-Reduktion durch NO sowie Pt-Oxidation durch NO₂)

$$r_6 = \frac{k_6}{I_6^2} \cdot \left((1 - \Theta_{Pt}) \cdot y_{NO}^s \cdot a_{6,NO} - \frac{1}{K_{PtO,NO}^{GG}} \cdot \Theta_{Pt} \cdot y_{NO_2}^s \right) \quad (5.17)$$

$$I_6 = 1 + K_{6,NO} \cdot y_{NO}^s \cdot a_{6,NO} + K_{6,NO_2} \cdot y_{NO_2}^s \cdot a_{6,NO_2} \quad (5.18)$$

7. **9 PtO + C₃H₆ → 9 Pt + 3 CO₂ + 3 H₂O** (PtO-Reduktion durch Propen)

$$r_7 = k_7 \cdot (1 - \Theta_{Pt}) \cdot y_{C_3H_6}^s \quad (5.19)$$

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass es sich bei Reaktion 7 auf jeden Fall um eine Brutto-Rate handelt, die in dieser Form sicherlich nicht den tatsächlichen mechanistischen Vorgang auf dem Katalysator beschreibt. Tatsächlich wird der Reduktionsprozess vermutlich über Zwischenschritte ablaufen, bei denen Propen zunächst unter Bildung von CO partiell oxidiert wird und das hierbei freiwerdende CO dann den Katalysator reduziert, wobei es selbst zu CO₂ oxidiert wird. Für die Verwendung des Ansatzes aus Gleichung (5.19) spricht jedoch zum einen die leichtere Parametrierbarkeit bezogen auf den hier vorgestellten Anwendungsfall. Zum anderen ist dieser Ansatz bereits kürzlich in einer Arbeit von Arvajová et al. publiziert worden [3].

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeits- und Inhibierungskonstanten erfolgt nach Arrhenius analog zu den Gleichungen (5.12) und (5.13). Die Gleichgewichtskonstante K_{Pt,O_2}^{GG} , welche den thermischen Oxidzerfall bei hohen Temperaturen abbildet, wurde bereits in den Arbeiten von Hauff et al. in geeigneter Weise für Pt-only Katalysatoren gefittet [44, 47] und wird in der vorliegenden Arbeit verwendet. Dagegen wird die Gleichgewichtskonstante $K_{PtO,NO}^{GG}$ der PtO-Reduktion durch NO mit Daten aus dem NIST Chemistry WebBook berechnet [71]. Ferner sei angemerkt, dass die Rückreaktion der Reaktionsrate 6 - also die Oxidation

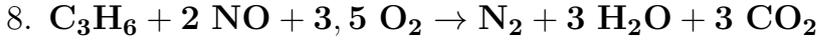
des Edelmetalls durch NO_2 - im Modell von Hauff [44] nicht berücksichtigt wird. Die Aktivierungsenergie von r_6 wird damit negativ, wodurch ein thermodynamisch inkonsistentes Verhalten bei Temperaturen unterhalb von 160 °C auftritt, da die Edelmetallreduktion dann stark überschätzt wird. Aufgrund dessen und aufgrund der Tatsache, dass W. Hauptmann bereits 2009 zeigte, dass die inverse NO-Hysterese unter Berücksichtigung der Edelmetalloxid-Bildung durch NO_2 zufriedenstellend abgebildet werden kann [51], wurde die Reaktion im Modell berücksichtigt. Arvajová et al. verwenden in ihrer Arbeit aus dem Jahr 2016 ebenfalls beide Reaktionen, wobei die Hin- und Rückreaktion im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit getrennt formuliert und parametrisiert werden [3].

Des Weiteren ist die Reduktion von NO im Modell zu berücksichtigen. Dabei kann einerseits Lachgas oder auch N_2 entstehen. Folgende Beobachtungen wurden hierzu in den Experimenten gemacht:

- Im NO-only Versuch (2.2) wurde kein N_2O am Reaktorauslass nachgewiesen.
- N_2O Bildung tritt dann auf, wenn sich sowohl NO wie auch Propen im Feed befinden (Versuche 2.6 und 2.7).
- Die Reduktion von NO durch Propen erfolgt nicht nur zu N_2O , sondern auch zu N_2 . Dies ist einerseits daran zu erkennen, dass sowohl der NO_x -Verlauf als auch die Stickstoffbilanz $\sum N$ in den Versuchen 2.6 ($\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6$) und 2.7 ($\text{NO} + \text{CO} + \text{C}_3\text{H}_6$) beide einen Einbruch zeigen, die beiden Verläufe aber nicht deckungsgleich sind.
- Auch in Abwesenheit von CO ($\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6$, Versuch 2.6) im Feed wurden geringe Mengen CO am Reaktorausstritt gemessen.

Khosravi et al. haben in ihrer Publikation aus dem Jahr 2014 einen globalkinetischen Ansatz aus Brutto-Raten auf PtPd-Katalysatoren vorgestellt, welcher diesen beiden Reduktionsschritten Rechnung trägt [59]. Jedoch wird im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit die Validierung nicht über mehrere Temperaturzyklen vorgenommen.

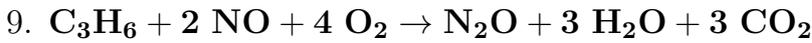
Die hieraus verwendeten Gleichungen sind nachfolgend dargestellt:



(NO-Reduktion durch Propen zu N_2)

$$r_8^{Pt/PtO} = \frac{k_8^{Pt/PtO} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s \cdot y_{\text{NO}}^s \cdot y_{\text{O}_2}^s}{I_8^{Pt/PtO^2}} \quad (5.20)$$

$$I_8^{Pt/PtO} = 1 + K_{8,\text{NO}}^{Pt/PtO} \cdot y_{\text{NO}}^s + K_{8,\text{C}_3\text{H}_6}^{Pt/PtO} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s \quad (5.21)$$



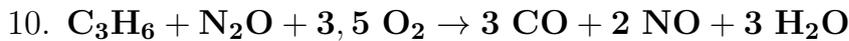
(NO-Reduktion durch Propen zu N_2O)

$$r_9^{Pt/PtO} = \frac{k_9^{Pt/PtO} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s \cdot y_{\text{NO}}^s \cdot y_{\text{O}_2}^s}{I_9^{Pt/PtO^2}} \quad (5.22)$$

$$I_9^{Pt/PtO} = 1 + K_{9,\text{CO}}^{Pt/PtO} \cdot y_{\text{CO}}^s + K_{9,\text{NO}}^{Pt/PtO} \cdot y_{\text{NO}}^s + K_{9,\text{C}_3\text{H}_6}^{Pt/PtO} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s + K_{9,\text{N}_2\text{O}}^{Pt/PtO} \cdot y_{\text{N}_2\text{O}}^s \quad (5.23)$$

Der hochgestellte Index "Pt/PtO" bedeutet auch hier, dass jede Reaktionsrate *doppelt* parametrisiert ist.

Zusätzlich wurde jedoch die Bildung einer geringen Menge CO am Reaktorende in Gegenwart von NO und Propen in den Versuchen 2.6 und 2.7 im Bereich der Lachgasbildung festgestellt. Dies deutet darauf hin, dass offenbar das entstehende N_2O in magerer Atmosphäre auch oxidiert werden kann. Der hierfür verwendete Ansatz ist nachfolgend dargestellt.



(CO-Bildung aus C_3H_6 und N_2O)

$$r_{10} = \frac{k_{10} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s \cdot y_{\text{N}_2\text{O}}^s \cdot y_{\text{O}_2}^s}{I_{10}^{Pt/PtO^2}} \quad (5.24)$$

$$I_{10} = 1 + K_{10,\text{CO}} \cdot y_{\text{CO}}^s + K_{10,\text{NO}} \cdot y_{\text{NO}}^s + K_{10,\text{C}_3\text{H}_6} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s \quad (5.25)$$

Diese Reaktionsrate dient dazu, die geringen Konzentrationen von CO abzubilden, die in den Versuchen 2.6 (Abbildung 5.11, $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6$) und 2.7 (Abbildung 5.14, $\text{CO} + \text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6$) gemessen wurden. Ebenso könnte man versuchen, das gebildete CO auch durch eine partielle Oxidation des Propens abzubilden.

Allerdings hätten dann auch beim Propen-only Versuch am Reaktionsauslass geringe Mengen CO auftreten müssen, was nicht der Fall war. Aus diesem Grund wird der hier vorgestellte pragmatische Ansatz gewählt.

Zu beachten ist, dass die CO-Bildung aus Lachgas (Reaktion 10) hier als direkt gekoppelt an die Lachgas-Bildung (Reaktion 9) angesehen wird. Es wird daher auf die doppelte Parametrierung (Pt/PtO) für Reaktion 10 verzichtet.

Abschließend wird noch die im Light-Off-Bereich der CO-Oxidation beobachtete NO-Reduktion durch CO wie folgt beschrieben:



$$r_{11}^{Pt/PtO} = \frac{k_{11}^{Pt/PtO} \cdot y_{CO}^s \cdot y_{NO}^s}{I_{11}^{Pt/PtO}{}^2} \quad (5.26)$$

$$I_{11}^{Pt/PtO} = 1 + K_{11,CO}^{Pt/PtO} \cdot y_{CO}^s + K_{11,NO}^{Pt/PtO} \cdot y_{NO}^s + K_{11,C_3H_6}^{Pt/PtO} \cdot y_{C_3H_6}^s \quad (5.27)$$

Diese Reaktion wurde insbesondere in Form eines Einbruchs im NO_x -Verlauf in Versuch 2.4 (CO + NO) beobachtet.

Zum Ende dieses Abschnitts soll nun dargelegt werden, warum genau die oben dargestellten Raten gewählt wurden, indem alternative Ansätze genannt und als nicht zweckdienlich für die gezeigten Messungen identifiziert werden.

In einer kürzlich von Kubiak et al. veröffentlichten Arbeit wird die Bildung von Lachgas auf Pt-BaO/Al₂O₃-Katalysatoren diskutiert. Darin wird insbesondere die Möglichkeit aufgezeigt, dass die Lachgasbildung durch dissoziative Spaltung von NO auf der Katalysatoroberfläche



und die nachfolgende Reaktion des Oberflächennitrids mit gasförmigem NO



erfolgen kann [66]. Eine Berücksichtigung dieses Reaktionswegs hätte zur Folge, dass einerseits der Katalysator bei der N₂O-Bildung leicht oxidiert würde. Andererseits müsste damit auch Lachgas nachweisbar sein, wenn sich lediglich NO als Schadgaskomponente im Feed befindet (Versuch 2.2), was den experimentellen

Befunden dieser Arbeit widerspricht. Deshalb werden diese Reaktionsschritte in der Modellbildung nicht berücksichtigt.

Da bereits in Versuch 2.4 ($\text{NO} + \text{CO}$) gezeigt wurde, dass Kohlenmonoxid ebenfalls reduzierende Eigenschaften besitzt, könnte ein möglicher Reaktionsweg auch in der Reduktion von NO durch CO bestehen:



Dieser Weg ist jedoch auszuschließen, da in diesem Fall auch in Versuch 2.4 ein messbarer Anteil an N_2O anfallen müsste, was offensichtlich nicht der Fall ist.

5.2.2 Palladium-Katalysator

CO-only und Propen-only

Auch für den Pd-Katalysator werden zunächst die Umsatzhysteresen von CO und Propen untersucht (Versuche 2.1 und 2.3 entsprechend Tabelle 5.3). Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.15 dargestellt.

Im Gegensatz zum Pt-Katalysator zeigt sich im CO -Verlauf eine inverse Hysterese. Dies deutet darauf hin, dass die CO -Adsorption das Umsatzverhalten von CO auf Palladium weniger stark beeinflussen als auf Platin. Nach der Vorstellung einer Oberflächenblockierung durch CO bei niedrigen Temperaturen würde eine Bedeckungshysterese regulär und nicht invers verlaufen. Andererseits bedeutet dies auch, dass wahrscheinlich der reduzierte Zustand des Palladiums eine höhere Aktivität bezüglich der CO -Oxidation aufweist als der oxidierte, denn der Light-Off der ersten Rampe (1a) direkt nach der reduzierenden Vorbehandlung besitzt die niedrigste Light-Off-Temperatur. Zudem wurde bereits gezeigt, dass ein positiver Einfluss von möglicherweise eingelagertem Wasserstoff in Palladium offenbar keinen nennenswerten Einfluss auf die Reaktivität besitzt (siehe Abbildung 5.6 in Abschnitt 5.1.2). Diese erkennbare leichte Tendenz des CO , PdO zu reduzieren, ist somit im Modell zu berücksichtigen.

Beim Propen-Versuch in Abbildung 5.15 zeigt sich dagegen keine fortdauernde Hysterese. Lediglich der erste Light-Off (1a) direkt nach der reduzierenden Vorbehandlung zeigt eine deutlich höhere Aktivität. Alle weiteren Äste weisen einen

nahezu identischen Verlauf auf. Dies stützt die Annahme, dass Palladium in der reduzierten Form auch für Propen eine höhere Aktivität besitzt.

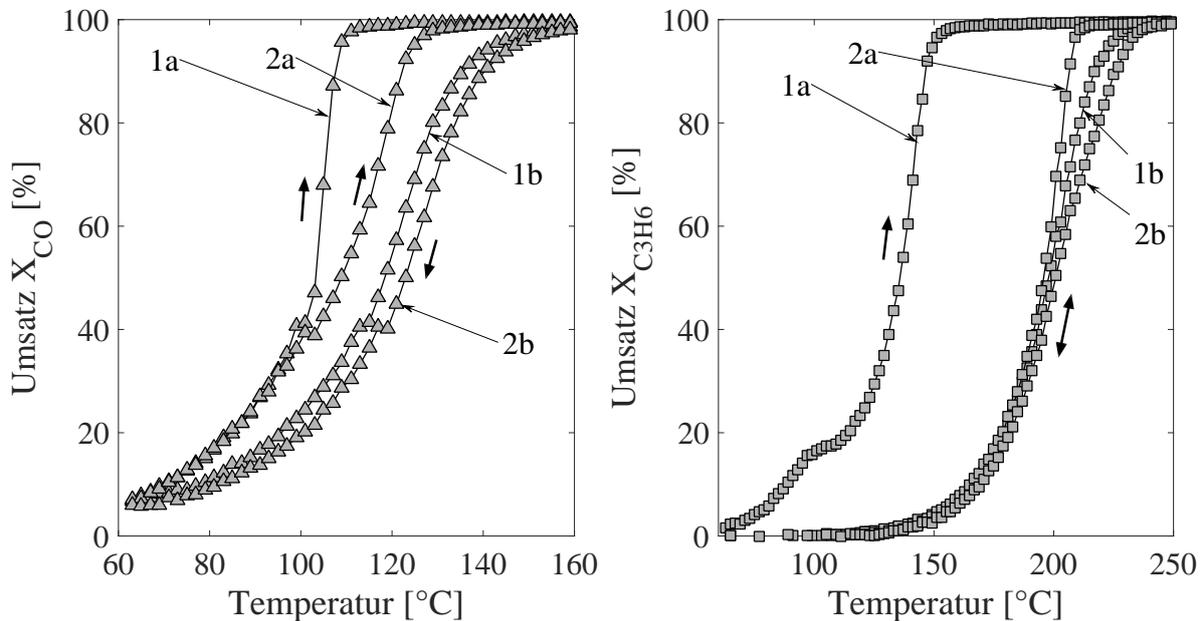


Abbildung 5.15: CO-Umsatzverlauf auf Pd-only (*links*, Versuch 2.1) und Propen-Umsatzverlauf (*rechts*, Versuch 2.3); reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO (*links*) bzw. 300ppm C₃H₆ (*rechts*), 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂; insgesamt nach 2 Temperaturzyklen zyklisch-stationär.

Außerdem folgt für die Modellbildung, dass die Reduktion durch Propen (Reaktion 7) vernachlässigt werden kann. Darüber hinaus kann im ersten Light-Off nach der reduzierenden Vorbehandlung (1a) eine Sattelbildung im Propen-Umsatz beobachtet werden. Dieses Phänomen wird für die Modellbildung nicht berücksichtigt. Dies ist einerseits dadurch begründet, dass der Ursprung des Phänomens noch nicht abschließend geklärt ist. Andererseits wird dieses Verhalten ausschließlich direkt nach der reduzierenden Vorbehandlung beobachtet, womit sich der Katalysator offensichtlich in keinem praxisrelevanten Zustand befindet. Einige weiterführende Untersuchungen zur Sattelbildung werden am Ende dieses Kapitels in Abschnitt 5.4.2 dargestellt.

CO + NO

Betrachtet man nun die binäre Mischung aus CO und NO in Abbildung 5.16, so stellt man fest, dass sich auch auf Palladium das Verhalten von CO-only und in der

Mischung mit NO unterscheidet, denn wie auch auf Pt-only verschwindet hier die CO-Hysterese in Gegenwart von NO nahezu vollständig.

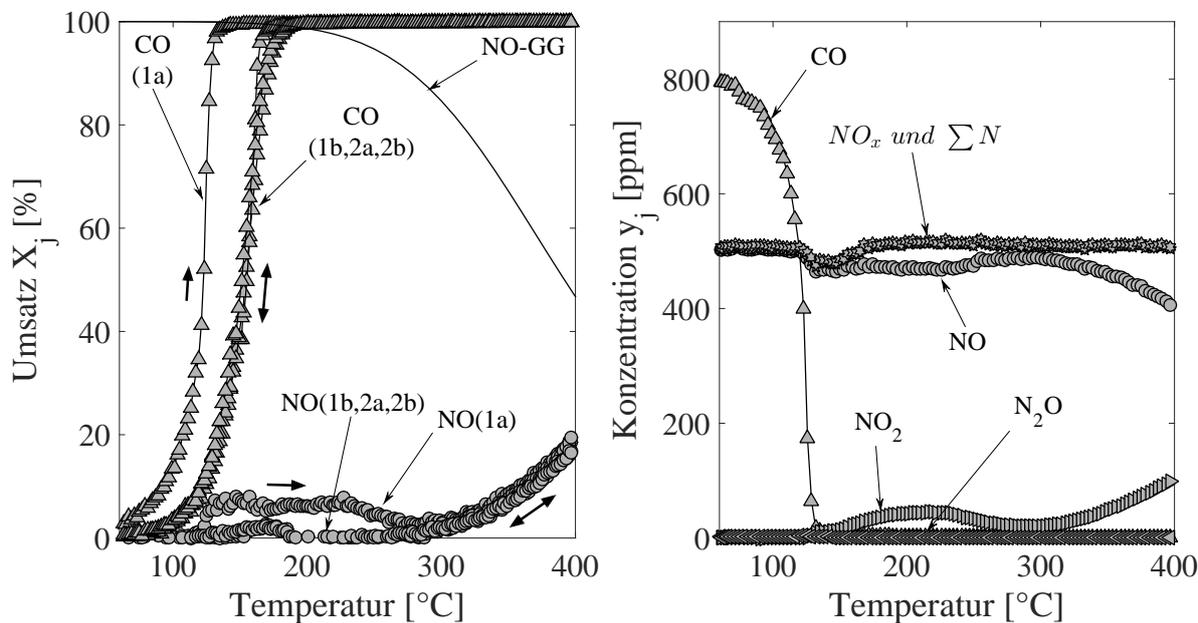


Abbildung 5.16: CO- und NO-Umsatzverlauf auf Pd-only (*links*, Versuch 2.4) und Konzentrationsverlauf der ersten Rampe 1a (*rechts*, Versuch 2.4); reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 500ppm NO, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂; insgesamt nach 2 Temperaturzyklen zyklisch-stationär.

Diese Veränderung ist vermutlich durch eine NO-Inhibierung der Edelmetall-Reduktionsrate durch CO zu erklären. Dass es sich bei dem beobachteten Effekt um ein reines Oberflächenbedeckungsphänomen handelt, erscheint unwahrscheinlich, da bereits die inverse CO-Hysterese in Versuch 2.1 vermutlich nicht darauf zurückzuführen ist.

Außerdem fällt auf, dass der NO-Umsatz während des ersten Light-Offs (1a) zunächst bei Null verharrt. Erst wenn CO praktisch vollständig abreagiert ist, zündet NO. Im Vergleich zur reinen NO-Oxidation verläuft dieser Zündvorgang jedoch steiler, wenn sich CO im Feed befindet. Dies ist wahrscheinlich auf zwei Effekte zurückzuführen. Zum einen wird Palladium durch CO länger im reduzierten und damit aktiveren Zustand gehalten, was eine höhere Aktivität bezüglich der NO-Oxidation zur Folge hat. Zum anderen ist aus den Konzentrationsverläufen der ersten Rampe (Abbildung 5.16, rechts) zu erkennen, dass im Bereich des Light-Offs der NO_x -Wert und die Stickstoffbilanz einen lokalen Einbruch aufweisen. Es ist

daher auch in diesem Fall davon auszugehen, dass hier eine Reduktion des NO durch CO stattfindet, was wiederum im Modell zu berücksichtigen ist.

CO + Propen

Als nächstes wird der Fall betrachtet, dass sich sowohl CO als auch Propen im Feed befinden (Abbildung 5.17). In diesem Fall ist eine ausgeprägte inverse Umsatzhysterese beider Komponenten zu beobachten.

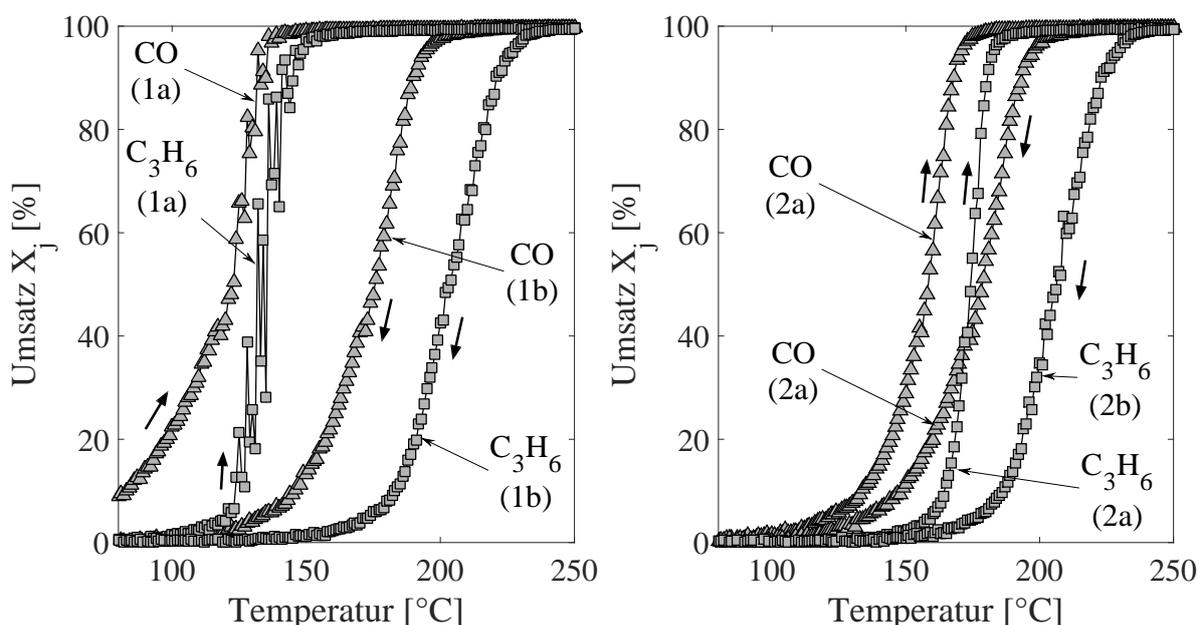


Abbildung 5.17: CO- und C₃H₆-Umsatzverläufe auf Pd-only (Versuch 2.5); *links:* erster Zyklus (1a, 1b) und *rechts:* zweiter Zyklus (2a, 2b); reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 300ppm C₃H₆, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂; insgesamt nach 2 Temperaturzyklen zyklisch-stationär.

Diese ist vermutlich durch eine partielle Reduktion des PdO bei niedrigen Temperaturen und der sich damit einstellenden leichten Reaktivierung des Katalysators zu erklären. Gleichzeitig lässt dies auch auf eine gegenseitige Inhibierung der Komponenten schließen, die sich im reduzierten sowie im oxidierten Zustand unterscheiden. Außerdem treten insbesondere im ersten Propen-Light-Off (1a) starke Oszillationen auf. Dieses Phänomen wird für die Modellbildung nicht berücksichtigt, da einerseits die Ursache hierfür nicht abschließend geklärt ist. Andererseits tritt diese Anomalie nur direkt nach der reduzierenden Vorbehandlung auf, womit sich der Katalysator offensichtlich in keinem praxisrelevanten Zustand befindet.

NO + Propen

Abbildung 5.18 zeigt die Ergebnisse von Versuch 2.6 auf dem Pd-Katalysator. Auch hier ist zu erkennen, dass der Katalysator in Abwesenheit von CO offensichtlich nach dem Durchlaufen der ersten Temperaturrampe (1a) einen stabilen Zustand erreicht hat und sich die Aktivität nur noch marginal ändert.

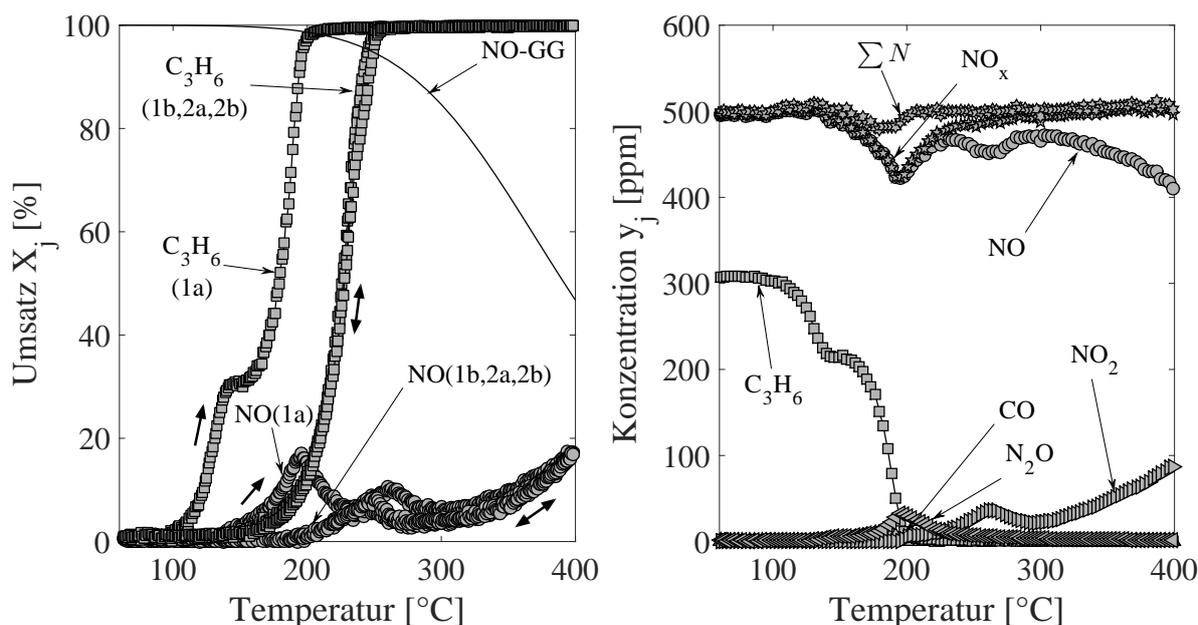


Abbildung 5.18: NO- und Propen-Umsatzverlauf auf Pd-only (*links*, Versuch 2.6) und Konzentrationsverlauf der ersten Rampe 1a (*rechts*, Versuch 2.6); reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 , 1h, 350 °C); anschließend Feed: 500ppm NO, 300ppm C_3H_6 , 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 ; insgesamt nach 2 Temperaturzyklen zyklisch-stationär.

Im Gegensatz zum NO-Versuch 2.2 auf Palladium (Abbildung 5.5, links) weist der erste NO-Light-Off nun zwei lokale Maxima auf. In allen weiteren Rampen bleibt ebenfalls ein Maximum bestehen, das in Abwesenheit von Propen nicht beobachtet wurde. Dies lässt sich durch die Reduktion von NO durch Propen erklären. NO wird dabei einerseits zu Stickstoff und andererseits zu Lachgas umgesetzt. Die Konzentrationsverläufe des ersten Light-Off-Asts in Abbildung 5.18 (rechts) belegen dies. Wie auf dem Platin-Katalysator erkennt man in dem Bereich, in dem signifikante Mengen an N_2O entstehen, einen Einbruch sowohl in der Stickstoffbilanz als auch im NO_x -Wert. Jedoch ist dieser im NO_x -Wert weitaus stärker ausgeprägt. Beide Reduktionsreaktionen müssen also wie im Pt-Modell berücksichtigt werden. Außerdem werden in diesem Bereich geringe Mengen CO gemessen, was auch in

vollständiger Analogie zu den Befunden auf dem Platin-Katalysator steht. Das bedeutet, dass ebenfalls die Reaktionsrate r_{10} von Propen und Lachgas zu CO in das Modell eingeht. Ferner tritt auch hier im Propen-Umsatz direkt nach der reduzierenden Vorbehandlung (1a) eine Sattelbildung auf. Diese ist sogar noch stärker ausgeprägt als im Propen-only Versuch (2.3), wird im Modell jedoch nicht berücksichtigt.

CO + NO + Propen

Abschließend wird nun noch der Fall betrachtet, dass sich alle drei Schadstoffe im Feed befinden (Versuch 2.7). Die Ergebnisse sind den Abbildungen 5.19 und 5.20 zu entnehmen. Zur besseren Übersichtlichkeit erfolgt die Darstellung des ersten und zweiten Zyklus wieder in zwei getrennten Diagrammen.

Die Umsatzverläufe liefern auch in diesem Fall ein Bild, das sich im Wesentlichen mit den Erwartungen aus den Ein- und Zweikomponentenversuchen deckt. Es ist jedoch auffallend, dass der Palladium-Katalysator anscheinend zwischen erstem Light-Out (1b) und zweitem Light-Off (2a) leicht reduziert wird.

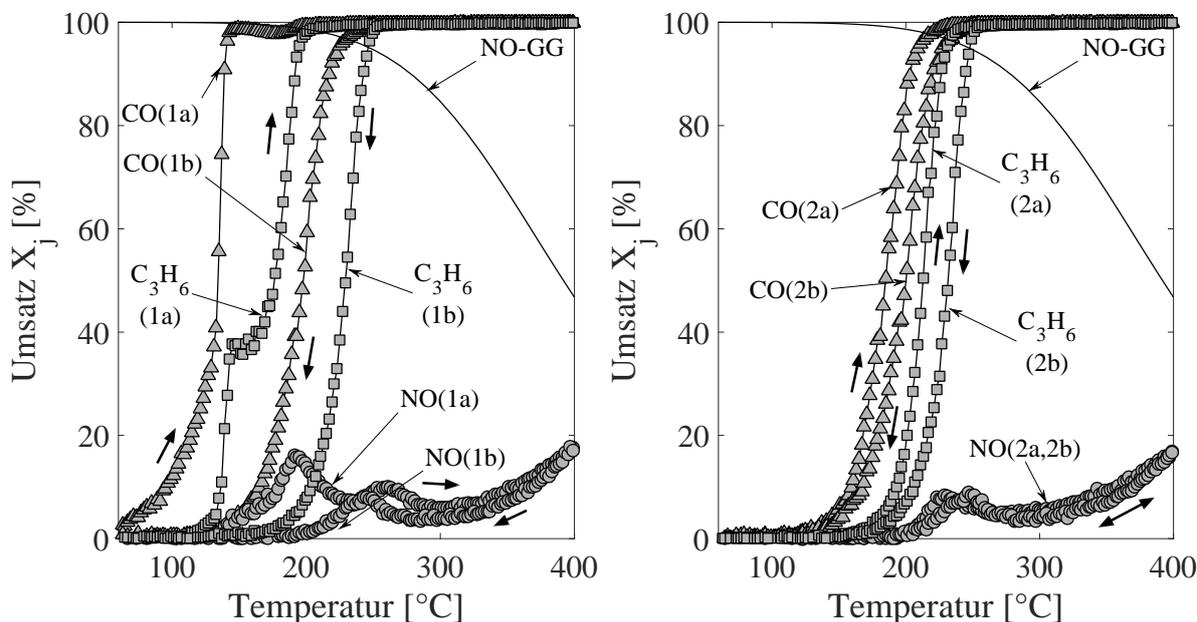


Abbildung 5.19: CO-, NO- und Propen-Umsatzverläufe auf Pd-only für Versuch 2.7, *links*: erster Zyklus (1a, 1b) und *rechts*: zweiter Zyklus (2a, 2b); reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 500ppm NO, 300ppm C₃H₆, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂; insgesamt nach 2 Temperaturzyklen zyklisch-stationär.

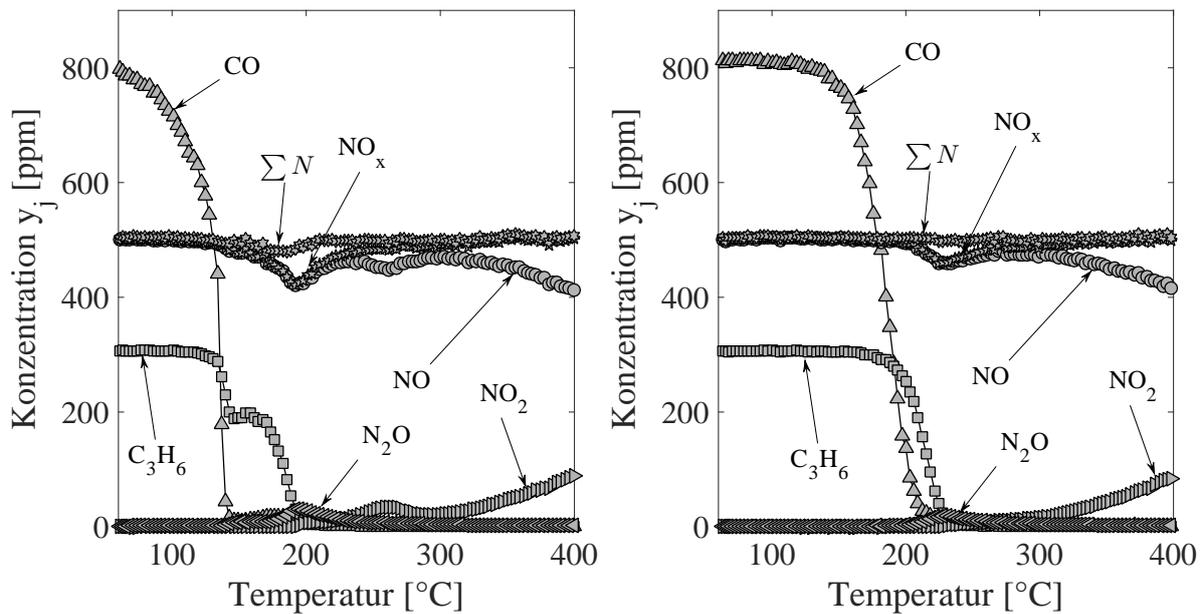


Abbildung 5.20: Konzentrationsverläufe der ersten beiden Light-Off-Rampen für Versuch 2.7 auf Pd-only; *links*: erster Light-Off (1a) und *rechts*: zweiter Light-Off (2a); reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 500ppm NO, 300ppm C₃H₆, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂.

Dies scheint verwunderlich, da CO allein offensichtlich eine leichte Reaktivierung bewirken kann (Versuch 2.1). Allerdings konnte weder diese Wirkung in Gegenwart von NO gezeigt werden (Versuch 2.4), noch besitzt Propen die dafür notwendige reduzierende Tendenz (Versuche 2.3 und 2.6). Die Erklärung für dieses Verhalten ist vermutlich der Tatsache geschuldet, dass CO in Gegenwart von NO und Propen erst bei deutlich erhöhten Temperaturen zündet. Es steht demnach mehr CO über einen längeren Zeitraum und insbesondere über einen größeren Temperaturbereich zur Verfügung, wodurch die partielle Reaktivierung erreicht werden kann.

Die Sattelbildung im C₃H₆-Umsatz ist auch in diesem Fall zu beobachten und noch weiter ausgeprägt, als es in der binären Mischung (NO+Propen) der Fall ist. Diese Beobachtung wird in der Modellbildung nicht berücksichtigt.

Reaktionsraten des globalkinetischen Modells für Pd-only

Für den Pd-Katalysator wird aufgrund der geschilderten Beobachtungen folgendes globalkinetisches Modell postuliert. Es entspricht im Wesentlichen den Gleichungen (5.5) bis (5.26) für den Pt-Katalysator, jedoch mit für Pd und PdO deutlich verschiedenen Parameterwerten.

1. $\text{CO} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ (CO-Oxidation)

$$r_1^{Pd/PdO} = \frac{k_1^{Pd/PdO} \cdot y_{CO}^s \cdot y_{O_2}^s}{I_1^{Pd/PdO}} \quad (5.31)$$

$$I_1^{Pd/PdO} = 1 + K_{1,CO}^{Pd/PdO} \cdot y_{CO}^s + K_{1,NO}^{Pd/PdO} \cdot y_{NO}^s + K_{1,C_3H_6}^{Pd/PdO} \cdot y_{C_3H_6}^s + K_{1,N_2O}^{Pd/PdO} \cdot y_{N_2O}^s + K_{1,NO,C_3H_6}^{Pd/PdO} \cdot y_{NO}^s \cdot y_{C_3H_6}^s \quad (5.32)$$

2. $\text{NO} + 0,5 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$ (NO-Oxidation)

$$r_2^{Pd/PdO} = \frac{k_2^{Pd/PdO} \cdot y_{NO}^s \cdot y_{O_2}^s}{I_2^{Pd/PdO}} \cdot \left(1 - \frac{y_{NO_2}^s}{y_{NO}^s \cdot \sqrt{y_{O_2}^s} \cdot K_{NO,O_2}^{GG}} \right) \quad (5.33)$$

$$I_2^{Pd/PdO} = 1 + K_{2,CO}^{Pd/PdO} \cdot y_{CO}^s + K_{2,NO}^{Pd/PdO} \cdot y_{NO}^{q_{2,NO}} + K_{2,C_3H_6}^{Pd/PdO} \cdot y_{C_3H_6}^s + K_{2,NO_2}^{Pd/PdO} \cdot y_{NO_2}^{q_{2,NO_2}} + K_{2,CO,C_3H_6}^{Pd/PdO} \cdot y_{CO}^s \cdot y_{C_3H_6}^s \quad (5.34)$$

3. $\text{C}_3\text{H}_6 + 4,5 \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (Propen-Oxidation)

$$r_3^{Pd/PdO} = \frac{k_3^{Pd/PdO} \cdot y_{C_3H_6}^s \cdot y_{O_2}^s}{I_3^{Pd/PdO}} \quad (5.35)$$

$$I_3^{Pd/PdO} = 1 + K_{3,CO}^{Pd/PdO} \cdot y_{CO}^s + K_{3,NO}^{Pd/PdO} \cdot y_{NO}^s + K_{3,C_3H_6}^{Pd/PdO} \cdot y_{C_3H_6}^s + K_{3,CO/NO}^{Pd/PdO} \cdot y_{CO}^s \cdot y_{NO}^s \quad (5.36)$$

Der hochgestellte Index "Pd/PdO" deutet an, dass auch hier jede Reaktionsrate doppelt parametrisiert ist, d.h. es existiert jeweils eine Reaktionsgeschwindigkeit auf Pd und eine auf PdO. Analog zu dem in Abschnitt 4.4 eingeführten Edelmetall-Anteil Θ_{Me} wird hier jeweils aus diesen beiden Reaktionsgeschwindigkeiten eine Gesamtrate durch gewichtete Interpolation anhand der mitbilanzierten Größe Θ_{Pd} bestimmt:

$$r_i = r_i^{Pd} \cdot \Theta_{Pd} + r_i^{PdO} \cdot (1 - \Theta_{Pd}) \quad (5.37)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_i^{Pd/PdO}$ sowie die Inhibierungskonstanten $K_{i,j}^{Pd/PdO}$ sind temperaturabhängig und werden nach dem Arrhenius-Ansatz in Analogie zu den Gleichungen (5.12) und (5.13) beschrieben.

Als nächstes werden die Reaktionsraten betrachtet, die zu einer Veränderung des Palladium-Anteils Θ_{Pd} beitragen:



$$r_4 = k_4 \cdot \Theta_{Pd} \cdot y_{O_2}^s \quad (5.38)$$

Im Gegensatz zu Gleichung (5.14) für den Pt-Katalysator wird die Pd-Oxidation somit *irreversibel* angesetzt.



Wie bei Pt kann eine PdO-Reduktion durch CO erfolgen, während eine Reduktion durch NO analog zu Gleichung (5.17) nicht beobachtet wurde.

$$r_5 = \frac{k_5}{I_5^2} \cdot y_{CO}^s \cdot (1 - \Theta_{Pd}) \quad (5.39)$$

$$I_5 = 1 + K_{5,NO} \cdot y_{NO}^s + K_{5,C_3H_6} \cdot y_{C_3H_6}^s \quad (5.40)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeits- und Inhibierungskonstanten erfolgt nach Arrhenius analog zu den Gleichungen (5.12) und (5.13).

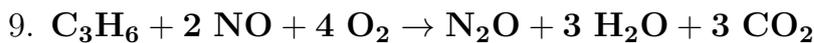
Schließlich müssen noch die Lachgas-Bildung und die DeNO_x-Reaktionen berücksichtigt werden. Da die experimentellen Befunde hierzu qualitativ den auf Pt-only gemessenen Verläufen entsprechen, werden die Reaktionen 8 bis 11 auch im Modell für den Pd-Katalysator aufgenommen:



(NO Reduktion durch Propen zu N₂)

$$r_8^{Pd/PdO} = \frac{k_8^{Pd/PdO} \cdot y_{C_3H_6}^s \cdot y_{NO}^s \cdot y_{O_2}^s}{I_8^{Pd/PdO^2}} \quad (5.41)$$

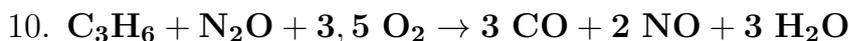
$$I_8^{Pd/PdO} = 1 + K_{8,NO}^{Pd/PdO} \cdot y_{NO}^s + K_{8,C_3H_6}^{Pd/PdO} \cdot y_{C_3H_6}^s \quad (5.42)$$



(NO Reduktion durch Propen zu N₂O)

$$r_9^{Pd/PdO} = \frac{k_9^{Pd/PdO} \cdot y_{C_3H_6}^s \cdot y_{NO}^s \cdot y_{O_2}^s}{I_9^{Pd/PdO^2}} \quad (5.43)$$

$$I_9^{Pd/PdO} = 1 + K_{9,CO}^{Pd/PdO} \cdot y_{CO}^s + K_{9,NO}^{Pd/PdO} \cdot y_{NO}^s + K_{9,C_3H_6}^{Pd/PdO} \cdot y_{C_3H_6}^s + K_{9,N_2O}^{Pd/PdO} \cdot y_{N_2O}^s \quad (5.44)$$



(CO Bildung aus C₃H₆ und N₂O)

$$r_{10} = \frac{k_{10} \cdot y_{C_3H_6}^s \cdot y_{N_2O}^s \cdot y_{O_2}^s}{I_{10}^{Pd/PdO^2}} \quad (5.45)$$

$$I_{10} = 1 + K_{10,CO} \cdot y_{CO}^s + K_{10,NO} \cdot y_{NO}^s + K_{10,C_3H_6} \cdot y_{C_3H_6}^s \quad (5.46)$$



$$r_{11}^{Pd/PdO} = \frac{k_{11}^{Pd/PdO} \cdot y_{CO}^s \cdot y_{NO}^s}{I_{11}^{Pd/PdO^2}} \quad (5.47)$$

$$I_{11}^{Pd/PdO} = 1 + K_{11,CO}^{Pd/PdO} \cdot y_{CO}^s + K_{11,NO}^{Pd/PdO} \cdot y_{NO}^s + K_{11,C_3H_6}^{Pd/PdO} \cdot y_{C_3H_6}^s \quad (5.48)$$

Auch in diesem Fall wird die CO-Bildung aus Lachgas (Reaktion 10) als direkte Folgereaktion der Lachgas-Bildung (Reaktion 9) angesehen. Es wird daher für diese Rate auf die doppelte Parametrisierung verzichtet.

5.2.3 Platin/Palladium-Katalysator

CO-only und Propen-only

Zunächst werden die Ergebnisse der CO- und Propen-only-Versuche in Abbildung 5.21 dargestellt. Es lässt sich feststellen, dass der CO-Umsatz eine schwach ausgeprägte inverse Hysterese, ähnlich der auf Pd-only beobachteten (Abbildung 5.15, links), aufweist.

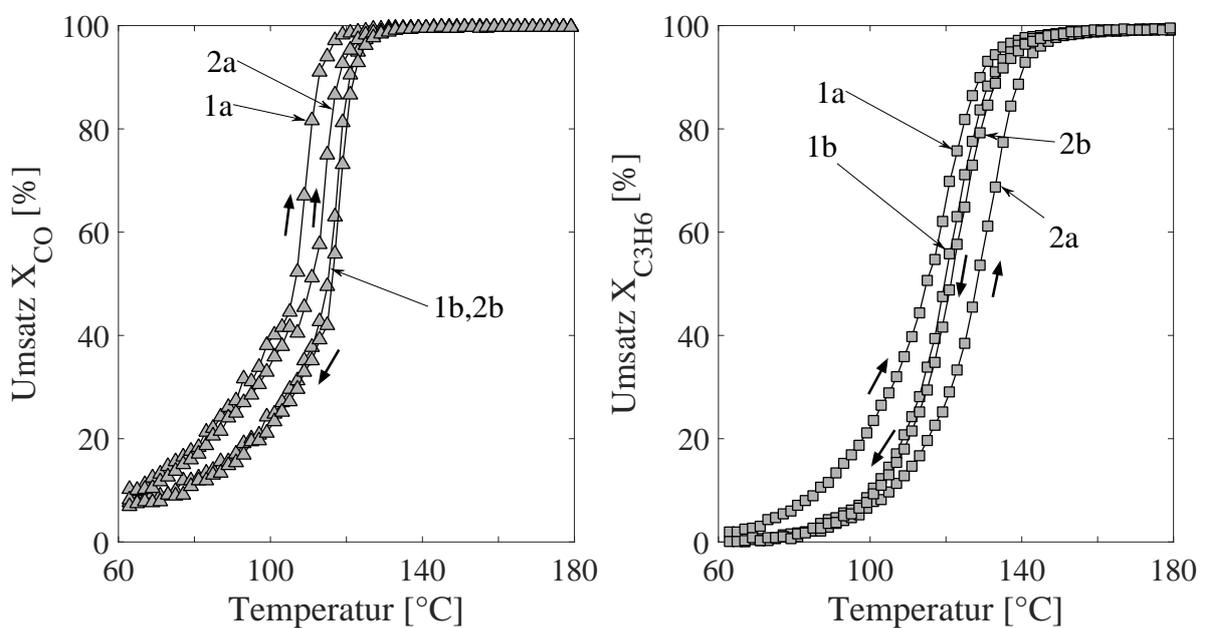


Abbildung 5.21: CO-Umsatzverlauf auf PtPd (*links*, Versuch 2.1) und Propen-Umsatzverlauf (*rechts*, Versuch 2.3); reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 , 1h, $350^{\circ}C$); anschließend Feed: 800ppm CO (*links*) bzw. 300ppm C_3H_6 (*rechts*), 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 ; insgesamt 2 Temperaturzyklen.

Diese ist im ersten Lauf stärker ausgeprägt als im zweiten Lauf. Für die Propen-Oxidation zeigt sich jedoch ein qualitativ anderes Bild: Während sich im ersten Lauf eine inverse Hysterese ausbildet, schlägt diese im darauffolgenden Zyklus in eine reguläre um. Ausgehend von der Struktur des bestehenden Edelmetalloxid-Modells für Pt- und Pd-only folgt zunächst, dass sich das Verhalten aller Zyklen von CO-only darstellen ließe - der Hystereseumschlag bei Propen-only jedoch nicht.

CO + NO

Die Ergebnisse des Versuchs 2.4 (CO + NO) sind den Abbildungen 5.22 und 5.23 zu entnehmen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Umsatzverläufe der Zyklen jeweils in einem eigenen Diagramm dargestellt. Wie bereits für NO-only in Versuch 2.2 in Abbildung 5.7 (rechts) beobachtet, kommt es auch hier zu einer Erhöhung des NO-Umsatzes vom ersten bis zum dritten Zyklus, wenn sich zusätzlich CO mit im Feed befindet. Offensichtlich wird sich auch dieser sukzessive Anstieg nicht mit dem bestehenden Modell abbilden lassen. Im selben Versuch weist CO im ersten Zyklus eine schwach inverse Hysterese auf, welche während der weiteren Zyklen nahezu verschwindet.

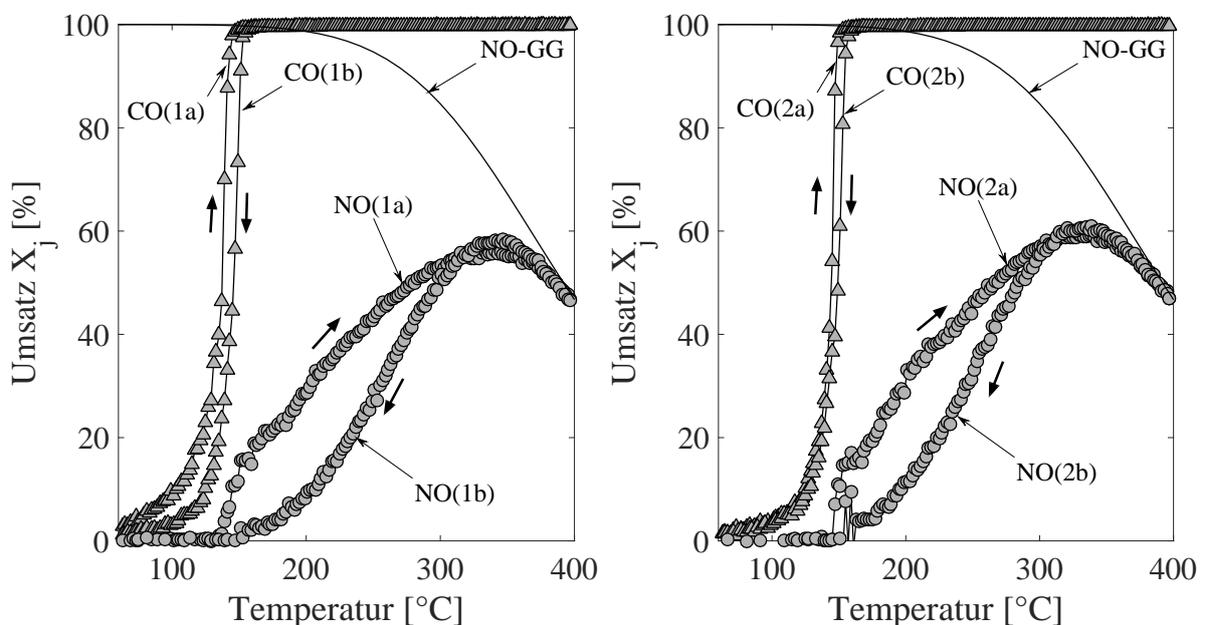


Abbildung 5.22: CO- und NO-Umsatzverläufe auf PtPd des ersten Zyklus (1a/1b, links, Versuch 2.4) und des zweiten Zyklus (2a/2b, rechts, Versuch 2.4); reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 500ppm NO, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂.

Dieses Verhalten ist ähnlich zu dem auf Palladium beobachteten. Dort verschwindet die CO-Hysterese auch in Gegenwart von NO nach dem ersten Zyklus nahezu vollständig. Dieses Verhalten könnte dementsprechend durch das Modell beschrieben werden. Darüber hinaus ist den Konzentrationsverläufen der ersten Rampe (1a) in Abbildung 5.23 (rechts) zu entnehmen, dass sowohl der NO_x-Wert als auch die Stickstoff-Bilanz einen lokalen Einbruch im Bereich des CO- und NO-Light-Offs

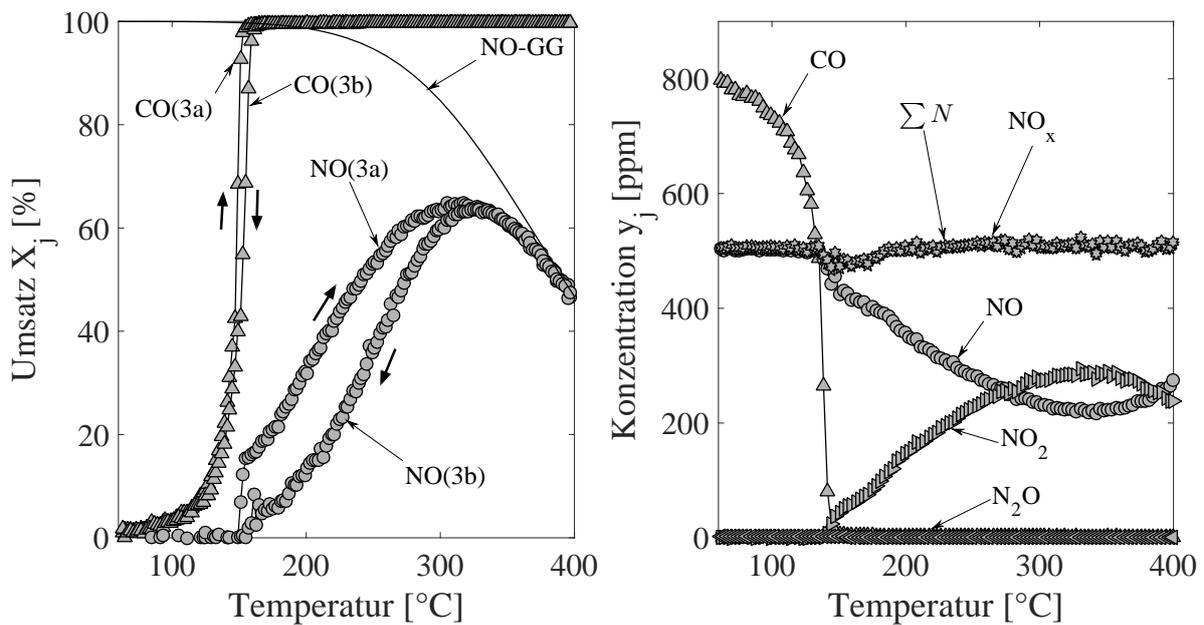


Abbildung 5.23: CO- und NO-Umsatzverlauf auf PtPd (3a/3b, *links*, Versuch 2.4) und Konzentrationsverlauf der ersten Rampe 1a (*rechts*, Versuch 2.4); reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 , 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 500ppm NO, 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 .

aufweisen. Es ist demnach auch hier davon auszugehen, dass in dieser Region eine Reduktion des Stickoxids durch CO erfolgt. Wie auch für die beiden monometallischen Katalysatoren ist diese Reaktion im Modell zu berücksichtigen.

CO + Propen

Die Ergebnisse von Versuch 2.5 (CO + Propen) sind Abbildung 5.24 zu entnehmen. Das Verhalten entspricht hier qualitativ dem, welches auch auf Pt- und Pd-only beobachtet werden kann.

Sowohl im CO- als auch im Propen-Umsatz ist eine inverse Hysterese zu erkennen, die im ersten Zyklus stark ausgebildet und im zweiten Lauf praktisch vernachlässigbar ist. Weiterhin ist in jedem Zyklus zu erkennen, dass die CO- und Propen-Oxidation sich gegenseitig hemmen, da alle Light-Off- und Light-Out-Äste im Vergleich zu den Einkomponenten-Versuchen 2.1 und 2.3 (Abbildung 5.21) zu höheren Temperaturen verschoben sind.

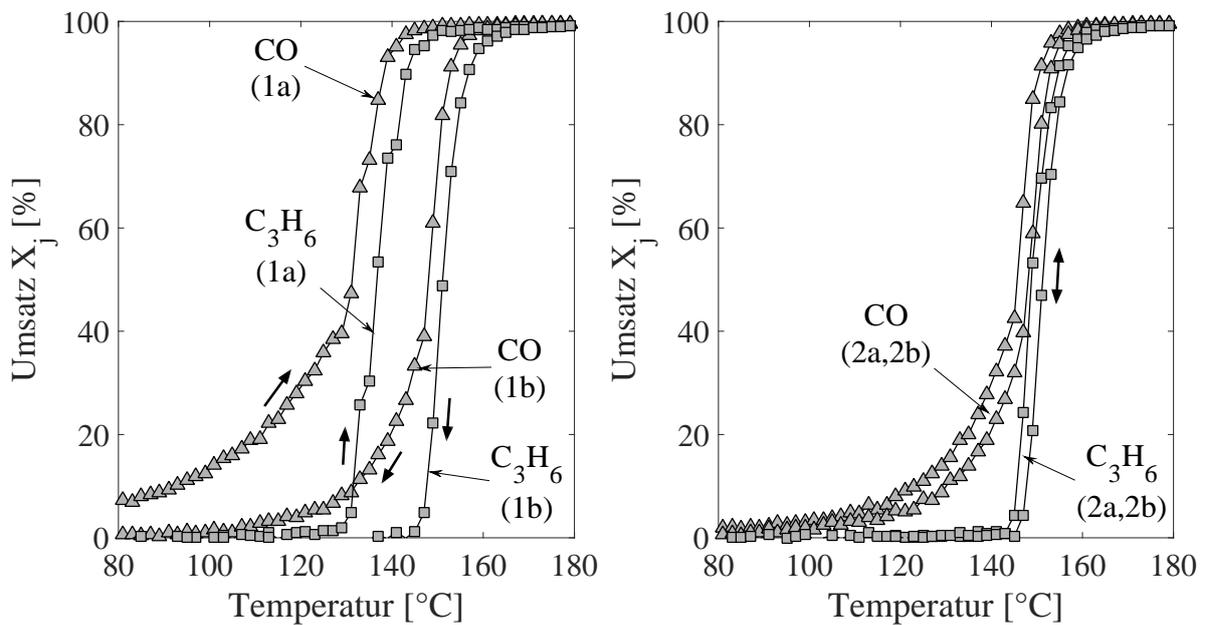


Abbildung 5.24: CO- und C₃H₆-Umsatzverläufe auf PtPd (Versuch 2.5); reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 300ppm C₃H₆, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂; insgesamt 2 Temperaturzyklen.

NO + Propen

Abbildung 5.25 zeigt die Ergebnisse aus Versuch 2.6 (NO+Propen). Auffällig ist hier, dass die ausgeprägte inverse NO-Hysterese, die bisher sowohl auf Pt-only als auch auf dem legierten Katalysator beobachtet wurde, nahezu vollständig verschwindet. Andererseits kommt es zu einer Sattelbildung in dem Bereich, in welchem Propen gerade vollständig gezündet ist. In diesem Bereich kommt es zu einer vermehrten Lachgas-Bildung, wie aus Abbildung 5.25 (rechts) hervorgeht. Gleichzeitig weist die NO_x-Bilanz an dieser Stelle einen starken Einbruch auf. Dies deutet darauf hin, dass sowohl die Lachgas-Bildung als auch gegebenenfalls die Reduktion von Lachgas zu Stickstoff wie im Fall von Pt- und Pd-only im Modell zu berücksichtigen sind. Der Propen-Umsatz weist im ersten Zyklus eine leicht inverse Hysterese auf, welche im weiteren Verlauf aber verschwindet.

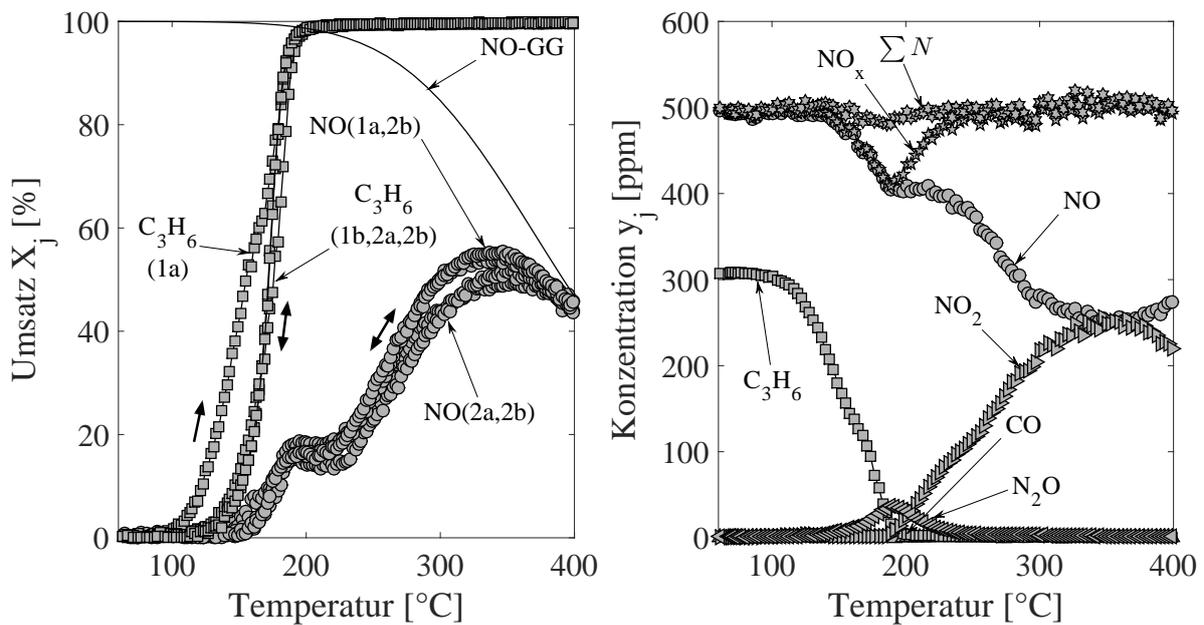


Abbildung 5.25: NO- und Propen-Umsatzverlauf auf PtPd (*links*, Versuch 2.6) und Konzentrationsverlauf der ersten Rampe 1a (*rechts*, Versuch 2.6); reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 , 1h, 350 °C); anschließend Feed: 500ppm NO, 300ppm C_3H_6 , 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 ; insgesamt 2 Temperaturzyklen.

CO + NO + Propen

Die Abbildungen 5.26 und 5.27 zeigen die Ergebnisse aus Versuch 2.7, bei dem sich alle drei Schadstoff-Komponenten im Feed befinden. Auch in diesem Fall ist keine Hysterese im NO-Umsatz zu beobachten. Statt dessen kommt es im Bereich des Propen-Light-Offs wieder zu einer vermehrten Lachgas-Bildung (Abbildung 5.27, rechts). Die Verbesserung im NO-Umsatz während der ersten drei aufeinanderfolgenden Zyklen ist auch hier gegeben. Die CO- und Propen-Umsätze weisen nach Erreichen des zyklisch-stationären Zustands eine nahezu vernachlässigbar schmale, inverse Hysterese auf. Damit entspricht das Verhalten den Erwartungen, die sich aus den Versuchen 2.1 bis 2.6 auf PtPd ergeben.

Es wurde bereits eingangs dargestellt, warum sich das Verhalten des Mischkatalysators nicht vollständig mit dem bestehenden Edelmetall-Oxidationsmodell darstellen lässt. Überdies legen die Ergebnisse nahe, dass hier keine triviale Unterscheidung zwischen reduziertem Edelmetall (aktiver) und oxidierten Form (inaktiver) getroffen werden kann, wie es bei den monometallischen Katalysatoren vorgenommen wurde.

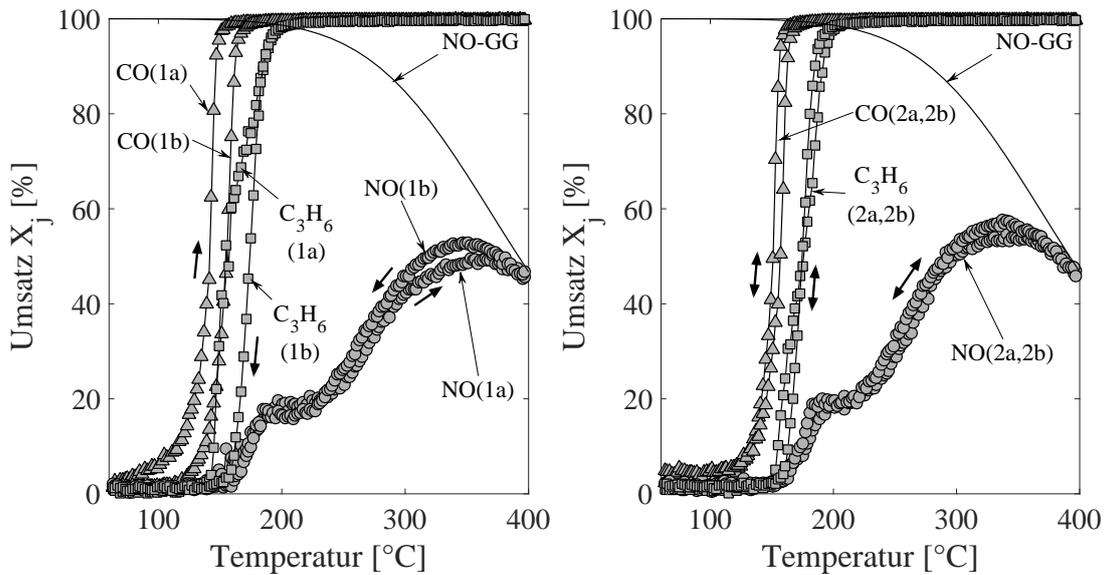


Abbildung 5.26: CO-, NO- und Propen-Umsatzverläufe auf PtPd für Versuch 2.7, *links*: erster Zyklus (1a, 1b) und *rechts*: zweiter Zyklus (2a, 2b); reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 500ppm NO, 300ppm C₃H₆, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂; insgesamt 3 Temperaturzyklen.

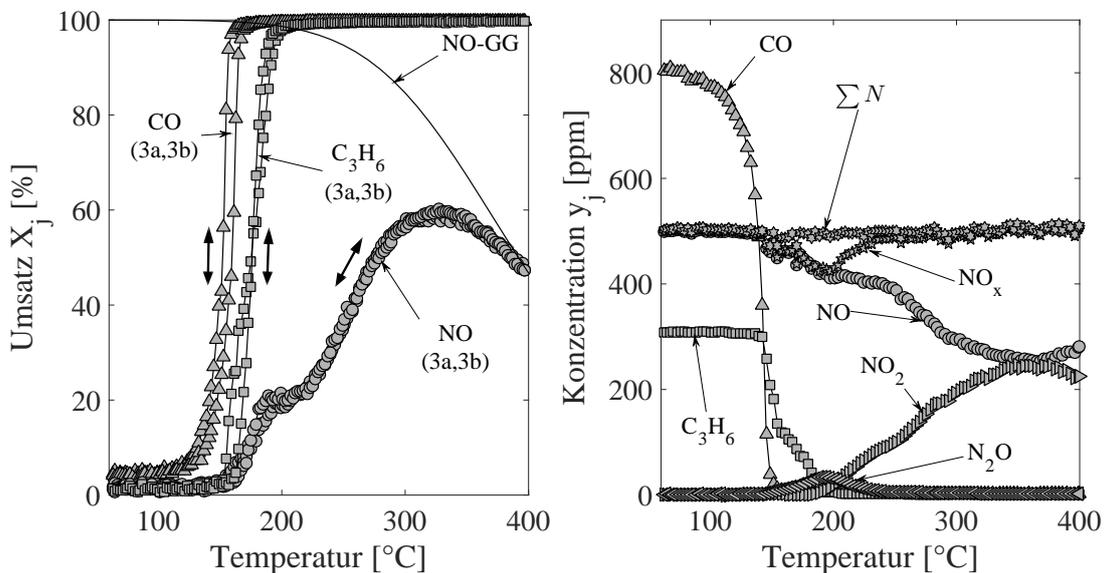


Abbildung 5.27: CO-, NO- und Propen-Umsatzverläufe auf PtPd für Versuch 2.7, *links*: dritter Zyklus (3a, 3b) und *rechts*: Konzentrationsverlauf des ersten Light-Offs (1a); reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 500ppm NO, 300ppm C₃H₆, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂; insgesamt 3 Temperaturzyklen.

Trotzdem scheint es einen Wechsel in der Aktivität zu geben, welcher auch im zyklisch stationären Zustand zu beobachten ist. Es wird deshalb getestet, inwieweit das bestehende Modell die Versuchsergebnisse abbilden kann. Für die Modellbildung wird daher lediglich der zyklisch stationäre Zustand betrachtet. Des Weiteren wird angenommen, dass zwei Grenzzustände des Katalysators existieren, wobei einer die höchste Aktivität aufweist und einer die geringste. Die aktivere Form wird im Folgenden mit dem hochgestellten Index "a" bezeichnet, die inaktivere Form mit "i". Jedem der beiden Zustände wird damit eine Reaktionsrate (r_i^a bzw. r_i^i) zugeschrieben. Außerdem wird auch hier eine zusätzliche Bilanzgröße Θ_{akt} eingeführt. Diese beschreibt, zu welchem Anteil die Reaktionsgeschwindigkeit der aktiveren Rate in die Gesamtrate einfließt:

$$r_i = r_i^a \cdot \Theta_{akt} + r_i^i \cdot (1 - \Theta_{akt}) \quad (5.49)$$

Reaktionsraten des globalkinetischen Modells für Pt/Pd

Für die drei Hauptreaktionen, die CO-, NO- und Propenoxidation auf dem Legierungskatalysator wird die gleiche Modellstruktur wie für die reinen Edelmetallkatalysatoren angesetzt:

1. $\text{CO} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ (CO-Oxidation)

$$r_1^{a/i} = \frac{k_1^{a/i} \cdot y_{\text{CO}}^s \cdot y_{\text{O}_2}^s}{I_1^{a/i^2}} \quad (5.50)$$

$$I_1^{a/i} = 1 + K_{1,\text{CO}}^{a/i} \cdot y_{\text{CO}}^s + K_{1,\text{NO}}^{a/i} \cdot y_{\text{NO}}^s + K_{1,\text{C}_3\text{H}_6}^{a/i} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s + K_{1,\text{N}_2\text{O}}^{a/i} \cdot y_{\text{N}_2\text{O}}^s + K_{1,\text{NO},\text{C}_3\text{H}_6}^{a/i} \cdot y_{\text{NO}}^s \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s \quad (5.51)$$

2. $\text{NO} + 0,5 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$ (NO-Oxidation)

$$r_2^{a/i} = \frac{k_2^{a/i} \cdot y_{\text{NO}}^s \cdot y_{\text{O}_2}^s}{I_2^{a/i^2}} \cdot \left(1 - \frac{y_{\text{NO}_2}^s}{y_{\text{NO}}^s \cdot \sqrt{y_{\text{O}_2}^s} \cdot K_{\text{NO},\text{O}_2}^{GG}} \right) \quad (5.52)$$

$$I_2^{a/i} = 1 + K_{2,\text{CO}}^{a/i} \cdot y_{\text{CO}}^s + K_{2,\text{NO}}^{a/i} \cdot y_{\text{NO}}^s \cdot q_{2,\text{NO}} + K_{2,\text{C}_3\text{H}_6}^{a/i} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s + K_{2,\text{NO}_2}^{a/i} \cdot y_{\text{NO}_2}^s \cdot q_{2,\text{NO}_2} + K_{2,\text{CO},\text{C}_3\text{H}_6}^{a/i} \cdot y_{\text{CO}}^s \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s \quad (5.53)$$

3. $\text{C}_3\text{H}_6 + 4,5 \text{ O}_2 \rightarrow 3 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ (Propen-Oxidation)

$$r_3^{a/i} = \frac{k_3^{a/i} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s \cdot y_{\text{O}_2}^s}{I_3^{a/i}} \quad (5.54)$$

$$I_3^{a/i} = 1 + K_{3,\text{CO}}^{a/i} \cdot y_{\text{CO}}^s + K_{3,\text{NO}}^{a/i} \cdot y_{\text{NO}}^s + K_{3,\text{C}_3\text{H}_6}^{a/i} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s + K_{3,\text{CO}/\text{NO}}^{a/i} \cdot y_{\text{CO}}^s \cdot y_{\text{NO}}^s \quad (5.55)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_i^{a/i}$ sowie die Inhibierungskonstanten $K_{i,j}^{a/i}$ sind temperaturabhängig und werden nach dem Arrhenius-Ansatz beschrieben. Die Gleichgewichtskonstante K_{NO,O_2} wird mit Daten aus dem NIST Chemistry WebBook berechnet. [71] Als Nächstes werden die Reaktionsraten betrachtet, die zu einer Veränderung des aktiven Anteils Θ_{akt} beitragen. Im Gegensatz zu vorher soll jetzt nicht mehr zwischen einem oxidierten und reduzierten Katalysator sondern nur noch zwischen einem aktiveren (A) und inaktiveren Zustand (I) unterschieden werden. Die Form der Ansätze bleibt aber gleich.

4. $\text{A} + 0,5 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{I}$ (Verminderung des aktiven Anteils durch O_2)

$$r_4 = k_4 \cdot \left(\Theta_{akt} \cdot y_{\text{O}_2}^s - \frac{1}{K_{\text{Pt},\text{O}_2}^{GG}} \cdot (1 - \Theta_{akt}) \right) \quad (5.56)$$

5. $\text{I} + \text{CO} \rightarrow \text{A} + \text{CO}_2$ (Erhöhung des aktiven Anteils durch CO)

$$r_5 = \frac{k_5}{I_5^2} \cdot y_{\text{CO}}^s \cdot (1 - \Theta_{akt}) \quad (5.57)$$

$$I_5 = 1 + K_{5,\text{NO}} \cdot y_{\text{NO}}^s + K_{5,\text{C}_3\text{H}_6} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s \quad (5.58)$$

6. $\text{I} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{A} + \text{NO}_2$ (Erhöhung des aktiven Anteils durch NO)

$$r_6 = \frac{k_6}{I_6^2} \cdot \left((1 - \Theta_{akt}) \cdot y_{\text{NO}}^{s, a_6, \text{NO}} - \frac{1}{K_{\text{PtPdO}, \text{NO}}^{GG}} \cdot \Theta_{akt} \cdot y_{\text{NO}_2}^s \right) \quad (5.59)$$

$$I_6 = 1 + K_{6,\text{NO}} \cdot y_{\text{NO}}^{s, q_6, \text{NO}} + K_{6,\text{NO}_2} \cdot y_{\text{NO}_2}^{s, q_6, \text{NO}_2} \quad (5.60)$$

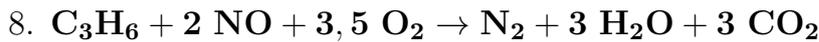


(Erhöhung des aktiven Anteils durch Propen)

$$r_7 = k_7 \cdot (1 - \Theta_{akt}) \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s \quad (5.61)$$

Die Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{Pt},\text{O}_2}^{GG}$ und $K_{\text{PtO},\text{NO}}^{GG}$ werden einerseits den auf Platin verwendeten Werten gleichgesetzt, da die phänomenologischen Befunde den Platin-Ergebnissen ähneln. Andererseits hat die physikalisch-chemische Charakterisierung der Katalysatoren, die im Rahmen eines Kooperationsprojekts mit dem ITCP des KIT durchgeführt wurde, kein einheitliches Bild ergeben, das eine thermodynamisch motivierte Bestimmung der Größen zulassen würde.

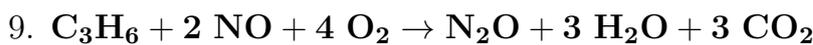
Abschließend müssen noch die Lachgas-Bildung und die DeNOx-Reaktion im Light-Off-Bereich von NO berücksichtigt werden. Dafür werden die gleichen Ansätze wie in den vorangegangenen Fällen benutzt:



(NO-Reduktion durch Propen zu N₂)

$$r_8^{a/i} = \frac{k_8^{a/i} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s \cdot y_{\text{NO}}^s \cdot y_{\text{O}_2}^s}{I_8^{a/i^2}} \quad (5.62)$$

$$I_8^{a/i} = 1 + K_{8,\text{NO}}^{a/i} \cdot y_{\text{NO}}^s + K_{8,\text{C}_3\text{H}_6}^{a/i} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s \quad (5.63)$$



(NO-Reduktion durch Propen zu N₂O)

$$r_9^{a/i} = \frac{k_9^{a/i} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s \cdot y_{\text{NO}}^s \cdot y_{\text{O}_2}^s}{I_9^{a/i^2}} \quad (5.64)$$

$$I_9^{a/i} = 1 + K_{9,\text{CO}}^{a/i} \cdot y_{\text{CO}}^s + K_{9,\text{NO}}^{a/i} \cdot y_{\text{NO}}^s + K_{9,\text{C}_3\text{H}_6}^{a/i} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s + K_{9,\text{N}_2\text{O}}^{a/i} \cdot y_{\text{N}_2\text{O}}^s \quad (5.65)$$



$$r_{11}^{a/i} = \frac{k_{11}^{a/i} \cdot y_{\text{CO}}^s \cdot y_{\text{NO}}^s}{I_{11}^{a/i^2}} \quad (5.66)$$

$$I_{11}^{a/i} = 1 + K_{11,\text{CO}}^{a/i} \cdot y_{\text{CO}}^s + K_{11,\text{NO}}^{a/i} \cdot y_{\text{NO}}^s + K_{11,\text{C}_3\text{H}_6}^{a/i} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^s \quad (5.67)$$

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die CO-Bildung aus Lachgas (Reaktion 10) in diesem Fall vernachlässigt wird, da keine signifikanten Mengen CO am Reaktoraustritt in Versuch 2.6 (NO+Propen) beobachtet wurden.

5.3 Zwischenfazit

Bei der CO-, NO- und Propenoxidation muss zwischen zwei grundlegend unterschiedlichen Phänomenen differenziert werden:

1. Die katalytisch aktive Komponente eines Katalysators kann bei unterschiedlichen Temperaturen und Feed-Konzentrationen eine **langsame Oxidation beziehungsweise Reduktion** vollziehen, wodurch sich die Aktivität ändert. Aufgrund der Trägheit von Oxidations- und Reduktionsraten ergibt sich daraus in zyklisch durchgeführten Light-Off/Light-Out-Experimenten eine *scheinbare inverse Hysterese* zwischen Zünd- und Löschst [44, 47, 49–51].
2. Infolge **blockierender Oberflächenbedeckung** kann sich darüber hinaus eine *echte (reguläre) Hysterese* bereits in der isothermen Reaktionsgeschwindigkeit ergeben. Zu ihrer Erfassung müssen aber die Oberflächenbedeckungen (z.B. CO-X) getrennt bilanziert werden. Dieses Verhalten ist insbesondere für die CO-Oxidation auf Platin bereits sehr gut dokumentiert [24].

Da der in der vorliegenden Arbeit ausschließlich mit globalkinetischen Ansätzen gearbeitet wird, können diese regulären Hysteresen wie bei der CO-Oxidation nicht beschrieben werden. Die Interpretation aller Beobachtungen wurde statt dessen allein anhand des Oxidations- und Reduktionsverhaltens des Edelmetalls in Verbindung mit dessen Aktivitätsänderung vorgenommen.

Das Ziel weiterführender Arbeiten könnte somit darin bestehen, eine konsequentere Trennung dieser beiden Phänomene vorzunehmen.

5.4 Weiterführende Überlegungen

Die im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Versuchsergebnisse zeigen einige Phänomene, deren Entstehung zum jetzigen Zeitpunkt nicht abschließend geklärt ist. Dazu zählen insbesondere die auftretenden Oszillationen, die Sattelbildung im

Propen-Umsatz direkt nach der reduzierenden Vorbehandlung (1a) auf Pd-only sowie die sukzessive Aktivitätssteigerung auf dem Mischkatalysator über mehrere Temperaturzyklen. Diese wurden in der Modellbildung vernachlässigt, sollen aber im Rahmen dieses Abschnitts diskutiert werden.

5.4.1 Oszillationen

In den Versuchen 2.1 bis 2.7 konnten Oszillationen in den Umsatzverläufen direkt nach der reduzierenden Vorbehandlung beobachtet werden. Tabelle 5.4 gibt einen Überblick, bei welchen Versuchen auf welchen Katalysatoren die Schwingungen beobachtet wurden.

	Pt	Pd	PtPd
Versuch 2.1 (CO-only)	–	–	–
Versuch 2.2 (NO-only)	–	–	–
Versuch 2.3 (C ₃ H ₆ -only)	–	–	–
Versuch 2.4 (CO+NO)	–	–	–
Versuch 2.5 (CO+Propen)	–	JA	–
Versuch 2.6 (CO+NO)	–	–	–
Versuch 2.7 (CO+NO+C ₃ H ₆)	JA	–	–

Tabelle 5.4: Übersicht, bei welchen Versuchen Oszillationen in den Umsatzverläufen direkt nach der reduzierenden Vorbehandlung beobachtet wurden.

Hieraus folgt zunächst, dass diese Oszillationen nur beobachtet wurden, wenn sowohl CO als auch Propen im Feed vorgegeben werden. Dies ist jedoch keine hinreichende Bedingung, denn beispielsweise auf dem Mischkatalysator traten die Oszillationen überhaupt nicht auf. Auch wurden diese in Gegenwart aller drei Schadstoffkomponenten auf Pd-only *nicht* beobachtet, während gerade dieser Feed auf Pt-only zu Oszillationen führt. Um dieses unerwartete Verhalten der Katalysatoren zu erklären, werden im Folgenden unterschiedliche Erklärungsansätze diskutiert.

Zunächst ist bekannt, dass die CO-Oxidation auf Platin mehrdeutige Zustände besitzen kann. Dieses Phänomen wird meist Oberflächenbedeckungsphänomenen zugerechnet. Erste Modellansätze hierzu lieferte G. Eigenberger in seinen Veröf-

fentlichungen aus dem Jahr 1978 [22, 23]. In vielen weiteren Arbeiten wurden weiterführende Untersuchungen zu diesem Thema angesetzt [27, 43, 56, 95].

Eine kürzlich von Gänzler et al. veröffentlichte experimentelle Arbeit beleuchtet zudem detailliert die Vorgänge in einem Mikroreaktor, welche zu einer permanenten Oszillation des Umsatzes führen können [37]. Es ist jedoch festzuhalten, dass die in besagter Arbeit betrachteten Pt-Partikel deutlich kleiner ($\sim 1,5\text{nm}$) sind als die Partikel der hier verwendeten, seriennahen Katalysatoren. Untersuchungen von Gänzler et al. mit Hilfe von XAS, Infrarot-Thermographie sowie Massenspektrometrie an einem Mikro-Festbettreaktor lassen demnach den Schluss zu, dass die beobachteten Oszillationen im CO-Umsatz möglicherweise durch zyklisches Wandern der Reaktionszone durch den Reaktor bedingt werden. Im Zuge dessen wird der Katalysator zyklisch oxidiert und anschließend wieder reduziert. Durch dieses Verhalten ändert sich demnach die Gesamtaktivität des Katalysators, und der Umsatz zeigt einen schwingenden Verlauf.

Ähnliche Beobachtungen wurden auch bereits 2013 von A. Boubnov et al. gemacht [11]. Mit Hilfe von XAS und DRIFTS Experimenten wurde auch hier gezeigt, dass Oszillationen im CO-Umsatz zyklischen Veränderungen im Oxidationszustand des Edelmetalls zugeschrieben werden können. Dieser Ansatz kann jedoch die in der vorliegenden Arbeit beobachteten Oszillationen nicht vollständig erklären, da diese nur in Kombination mit Propen im Feed auftreten. Die CO-only-Versuche zeigen dagegen auf allen drei Katalysatoren einen nicht-schwingenden Verlauf.

In den kürzlich von Herrmann et al. vorgestellten Arbeiten werden die reversible De- und die Reaktivierung von Pt-DOCs durch die Bildung und Anlagerung von HC-Spaltprodukten auf der Katalysatoroberfläche untersucht [52, 53]. Analog zum Vorgehen im aktuellen Projekt werden in diesen Arbeiten mehrere aufeinanderfolgende Light-Off/Light-Out-Zyklen mit einem Platin-Katalysator gefahren. Herrmann et al. verwenden jedoch, im Gegensatz zum hier verwendeten Flachbettreaktor, einen konventionellen Rohrreaktor als Versuchsanlage. Im Rahmen der Arbeit werden ebenfalls Oszillationen im Propen-Umsatz direkt nach einer reduzierenden Vorbehandlung beobachtet, wobei sich nur Propen und kein CO im Feed befindet.

Die in der vorliegenden Arbeit beobachteten Oszillationen lassen sich demnach nicht ausschließlich einem der beiden Phänomene zurechnen. Vielmehr scheinen diese Effekte bei den Einkomponenten-Versuchen nicht aufzutreten. Durch die gegenseitige Wechselwirkung von CO und Propen untereinander auf der Oberfläche

könnte es sein, dass diese Effekte sich gegenseitig verstärken oder auch abschwächen und somit die makroskopischen Schwingungen in den Umsatzverläufen bewirken.

5.4.2 Sattelbildung im Propen-Umsatz

Ein weiteres Charakteristikum, welches jedoch nur auf dem Pd-Katalysator beobachtet wird, ist die Ausbildung eines Sattelpunkts im Propen-Umsatz. Dieser tritt in fast allen Versuchen auf, bei denen Propen im Feed vorhanden ist (Versuche 2.3, 2.6 und 2.7). Lediglich für das binäre Gemisch CO/Propen (Versuch 2.5) auf Palladium treten an die Stelle des Sattels Oszillationen, welche im vorangegangenen Abschnitt 5.4.1 bereits diskutiert wurden. Ähnliche Beobachtungen wurden erstmalig von M. Khosravi et al. im Jahr 2014 auf PtPd-legierten Katalysatoren gemacht [58]. Interessanterweise tritt auf den in der vorliegenden Arbeit verwendeten PtPd-Katalysatoren diese Sattelbildung *nicht* auf. Auch beobachteten Khosravi et al. besagten Sattel lediglich in Anwesenheit von CO im Feed. Hier dagegen scheint die Anwesenheit von Propen allein hinreichend für das Auftreten eines Sattelpunkts zu sein.

Eine mögliche Erklärung könnte nun sein, dass im Gegensatz zur verwendeten Totaloxidationsrate von Propen, der C_3H_6 Abbau über Zwischenschritte erfolgt. Einer davon ist die partielle Propenoxidation



bei der neben Wasser auch CO entsteht. Da dieses im Fall der reinen Propen-Oxidation am Reaktorausstritt jedoch nicht in maßgeblicher Höhe auftritt wurde bei der Modellrate der pragmatische Ansatz gewählt, alle Teilschritte zu einer Globalrate zusammen zu fassen.

Im Bereich, in dem der Sattel auf dem Pd-Katalysator sichtbar wird könnte es jedoch um einen kleinen Bereich handeln, in dem die Bedeckung der Oberfläche mit gebildetem CO derart zunimmt, dass die weitere Reaktion von Propen gehemmt wird. In dem Moment, in dem das CO durch die fortschreitende Temperaturerhöhung wieder verstärkt desorbiert und damit Teile der Oberfläche wieder freigibt steigt der Propen-Umsatz wieder im Einklang mit dem Temperaturanstieg.

Um den Einfluss einer CO-Bedeckung der Oberfläche zu untersuchen, wurde auch

hier alternativ eine reduzierende Vorbehandlung mit CO durchgeführt. Die Ergebnisse sind Abbildung 5.28 zu entnehmen.

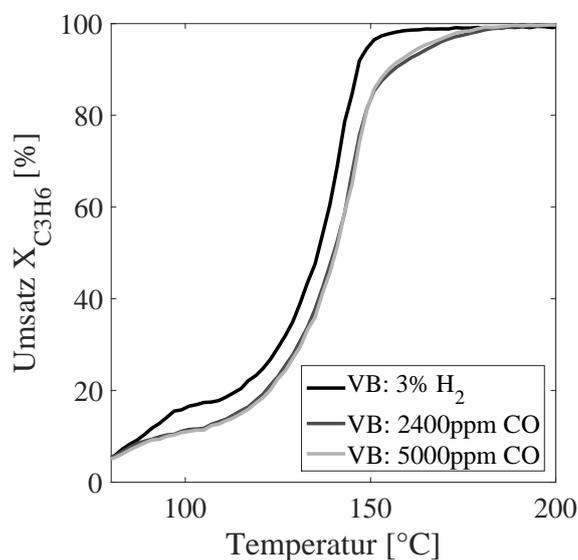


Abbildung 5.28: Propen-Umsatzverlauf auf Pd-only; reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂ / 2.400ppm CO in N₂ / 5.000ppm CO in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 300ppm NO, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂; jeweils 1 Temperaturzyklus.

Es ist zu erkennen, dass der Katalysator auch in diesem Fall durch die CO-Vorbehandlung praktisch vollständig reduziert wird. Vergleicht man nämlich die hier gezeigten Kurven mit den Ergebnissen aus Abbildung 5.15 (rechts) ist ersichtlich, dass der Katalysator im oxidierten Zustand (ab 2a) erst ab ca. 200 °C zündet. Dennoch ist in Abbildung 5.28 eine Abweichung zwischen den Kurven mit H₂- und denen mit CO-Vorbehandlung zu erkennen. Dagegen wurde in Abbildung 5.6 gezeigt, dass die unterschiedlichen reduzierenden Vorbehandlungen des Katalysators praktisch keinen Einfluss auf den NO-Umsatz auf dem Pd-Katalysator erkennen lassen. Daher scheinen alle Varianten zu einer praktisch vollständigen Reduktion des Katalysators zu führen.

Für die hier betrachtete Propen-Oxidation in Abbildung 5.28 führt die CO-Vorbehandlung zu einer leichten Verschiebung des Light-Offs zu höheren Temperaturen und zu einer schwächeren Ausprägung des Sattels. Dies stützt die oben aufgestellte These, dass die CO Beladung zu einer gewissen Einschränkung der Aktivität des Katalysators führt.

Dadurch, dass der Katalysator bei der CO-Vorbehandlung jedoch von Anfang an mit CO bedeckt ist, führt dies zu einer generellen Verzögerung des Zündens während

im Fall der H₂-Vorbehandlung das ursächliche CO während des Aufheizvorgangs gebildet wird.

Um diese Theorie zu physikalisch zu verifizieren, könnten sich beispielsweise geeignete DRIFTS-Messungen als zweckmäßig erweisen.

5.4.3 Aktivitätssteigerung auf Pt/Pd

Auf dem Mischkatalysator wurde in den Versuchen, in denen NO im Feed vorhanden war (Versuche 2.2, 2.4, 2.5 und 2.7), beobachtet, dass der NO-Umsatz über mehrere Temperaturzyklen eine Steigerung erfährt. Auch wenn der physikalische Ursprung dieses Phänomens bisher nicht geklärt ist, sollen in diesem Abschnitt einige phänomenologische wie auch morphologische Erkenntnisse aus der Literatur wie auch aus der Katalysatorcharakterisierung dargelegt werden. In Anhang G werden dann ergänzend mögliche Theorien zur physikalischen Begründung formuliert.

Bezüglich der Aktivitätssteigerung im NO Umsatzes werden zunächst noch einmal die wichtigsten Beobachtungen aus den Abbildungen 5.7 und 5.21 bis 5.27 festgehalten:

- Bis zu einer Temperatur von 200 °C besitzt der PtPd-Katalysator direkt nach der reduzierenden Vorbehandlung im Vergleich zu allen weiteren Temperaturzyklen in diesem Temperaturbereich die höchste Aktivität.
- Ab 200 °C flacht der Verlauf des ersten Light-Off-Asts (1a) jedoch derart ab, dass er unterhalb aller weiteren Light-Off-Äste (2a, 3a, 4a) liegt.
- Trotz der Steigerung der mittleren Umsätze über die Zyklen tritt nach wie vor eine Hysterese zwischen der NO-Zünd- und Löschkurve auf, die in ihrer Gestalt der auf Pt-only beobachteten Hysterese ähnelt, sofern sich kein Propen mit im Feed befindet.
- Die beobachtete Aktivitätszunahme ist reversibel, d.h. sie kann durch eine erneute reduzierende Vorbehandlung mit H₂ in N₂ bei 350 °C rückgängig gemacht werden.

5.4.3.1 Erkenntnisse aus der Literatur

Ein ähnliches Phänomen wurde vor Kurzem in einer Arbeit von Auvray und Olsson publiziert, die derartige sukzessive Veränderungen im NO-Umsatz ebenfalls

beobachtet haben. Jedoch wurde der Effekt in diesem Beitrag sowohl auf PtPd- wie auch auf Pt-only-Katalysatoren nachgewiesen, wobei der Effekt auf Pt-only stärker ausgeprägt war als auf dem Mischkatalysator [5]. Als mögliche Erklärung wird dargelegt, dass die Bildung von größeren Platin-Partikeln im Zuge einer thermisch induzierten Sinterung des Edelmetalls die Aktivität der NO-Oxidation steigern kann. Zur Validierung dieser These werden von den Autoren CO-Chemisorptionsmessungen angeführt.

Es gibt jedoch mehrere Faktoren, die dagegen sprechen, dass dieser Effekt als Erklärung der in dieser Arbeit vorgestellten Beobachtungen herangezogen werden kann.

Zunächst wurde in den Abschnitten 5.2.1 bis 5.2.3 gezeigt, dass der Effekt hier nur auf PtPd und nicht auf Pt-only auftritt. Außerdem wurden seriennahe Katalysatoren verwendet, die zu Beginn einem hydrothermalen Degreening (550 °C, 24h) unterzogen wurden, sodass sich die Katalysatoren in einem stabilen Zustand befanden. Auvray und Olsson dagegen verwendeten nass-imprägnierte Laborkatalysatoren, die zudem einem deutlich kürzeren Degreening unterzogen wurden (500 °C, 2h). Daher ist anzunehmen, dass die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Katalysatoren sich zu Versuchsbeginn in einem weitaus stabileren Zustand befanden. Abschließend sei angemerkt, dass auch die Maximaltemperatur der Light-Off/Light-Out-Rampen hier lediglich 400 °C beträgt und damit 100K unterhalb der von Auvray und Olsson verwendeten liegt. Demnach sind Sinterungsphänomene im hier vorgestellten Versuchsetup höchstwahrscheinlich auszuschließen.

5.4.3.2 Ergebnisse aus der Katalysator-Charakterisierung

Aus diesem Grund ist es wahrscheinlich, dass Effekte innerhalb der Legierungspartikel für die Aktivitätsänderung verantwortlich sind. Am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (ITCP) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) wurden im Rahmen eines Kooperationsprojekts Untersuchungen auf den hier verwendeten Katalysatoren durchgeführt, um Aufschlüsse über die Partikelmorphologie zu erhalten [19]. Abbildung 5.29 zeigt TEM-EDX-Aufnahmen zweier Edelmetall-Partikel auf dem Mischkatalysator im frischen Zustand.

Deutlich zu erkennen ist die Anreicherung von Platin im Inneren der Partikel, wohin-

gegen Palladium-reiche Zonen eher an den Partikeloberflächen anzutreffen sind. Diese Art der Partikelmorphologie wird im Allgemeinen als Core-Shell-Struktur bezeichnet und wurde in der Literatur auf PtPd-Legierungspartikeln bereits beobachtet [41].

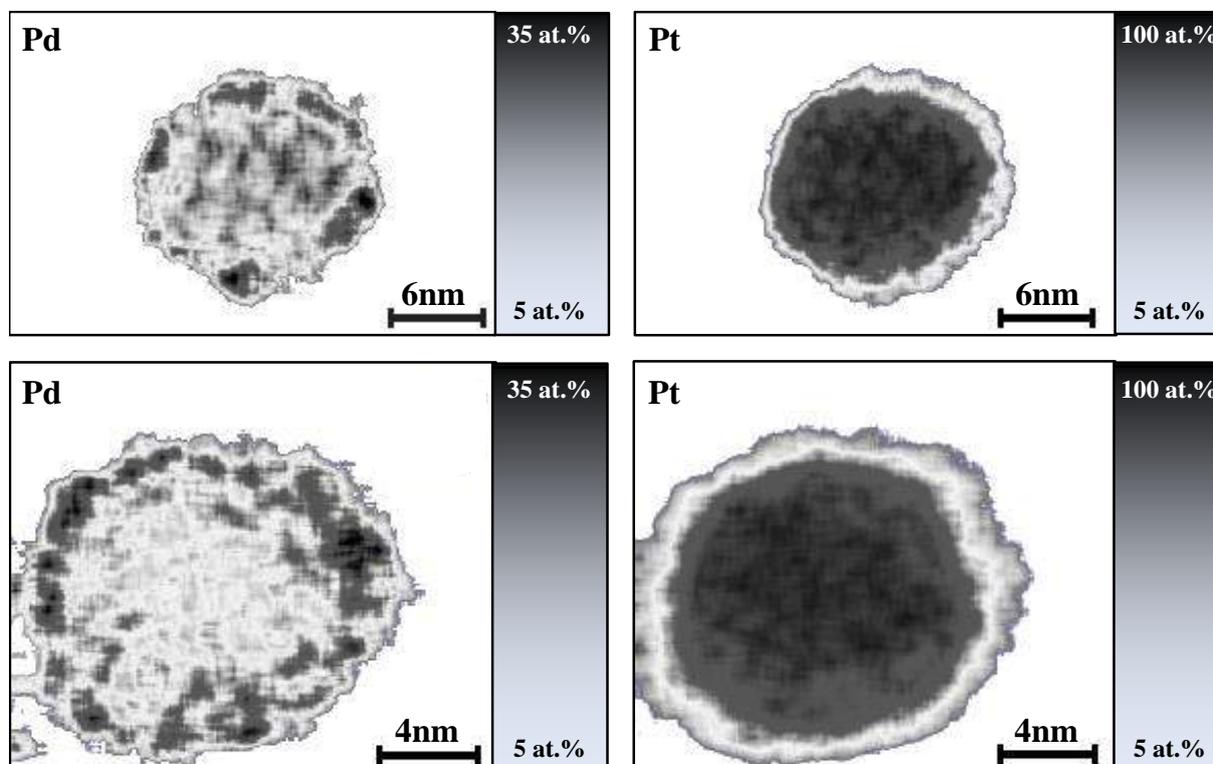


Abbildung 5.29: TEM-EDX-Aufnahmen zweier Edelmetall-Partikel (*oben* und *unten*) auf dem Mischkatalysator; Datenmaterial wurde am ITCP des KIT gewonnen [19]; dargestellt ist jeweils der Atomanteil an Platin und Palladium.

Dies lässt zunächst darauf schließen, dass es sich bei den Edelmetallpartikeln keinesfalls um homogene Legierungen oder komplett separierte aktive Zentren handelt. Dies ist auch als Begründung für die Ergebnisse der hier vorgestellten Voruntersuchungen in den Abschnitten 5.1.1 und 5.1.2 anzusehen, in denen gezeigt wurde, dass sich das Verhalten des Mischkatalysators nicht als gewichtete Überlagerung der Ergebnisse auf den Einmetall-Katalysatoren darstellen lässt.

Mittels HAADF¹-STEM²- und EDXS³- Untersuchungen wurde ebenfalls am ITCP die Verteilung der integralen Partikelzusammensetzung von 100 Partikeln ermittelt. Diese ist in Abbildung 5.30 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die integrale

¹HAADF: High-Angle Annular Dark-Field Imaging (*engl.*)

²STEM: Rastertransmissionselektronenmikroskop (*engl.: Scanning Transmission Electron Microscope*)

³EDXS: Energiedispersive Röntgenspektroskopie (*engl.: Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*)

Verteilung offenbar mit dem Partikeldurchmesser korreliert. Kleinere Partikel enthalten meist große Mengen an Palladium und der Platin-Gehalt nimmt mit größer werdendem Partikeldurchmesser zu.

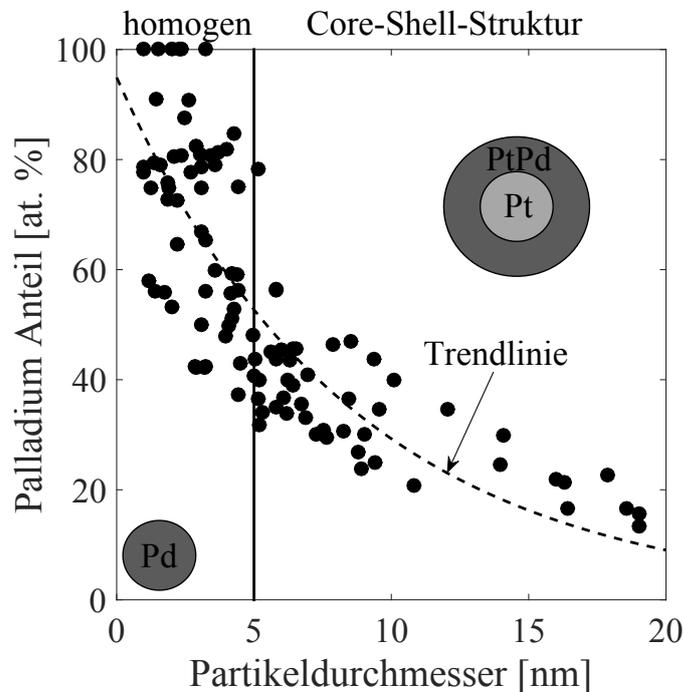


Abbildung 5.30: Integrale Partikelzusammensetzung auf dem Mischkatalysator; Datenmaterial wurde am ITCP des KIT gewonnen aus HAADF-STEM- und EDXS-Untersuchungen an 100 Partikeln auf dem Mischkatalysator [19]; dargestellt ist jeweils der Atomanteil an Palladium.

Es soll an dieser Stelle auch darauf hingewiesen werden, dass Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 5nm eine sehr große Streuung bezüglich der Edelmetall-Zusammensetzung besitzen. Es wurden hier sowohl Partikel detektiert, die eine äquiatomare Zusammensetzung aus Platin und Palladium besitzen, als auch reine Palladium-Partikel. Ferner konnte gezeigt werden, dass kleine Partikel vorwiegend homogen legiert sind, wohingegen sich bei Partikelgrößen oberhalb von 5nm vermehrt die bereits beschriebene Core-Shell-Struktur ausbildet.

Es ist aber festzuhalten, dass die gezeigten Ergebnisse der Charakterisierungsmethoden lediglich Momentaufnahmen der Partikel zeigen. Mögliche Veränderungen ein und des selben Partikels bei Temperatur- und/oder Atmosphärenwechsel werden nicht abgebildet.

Unter dem Aspekt der Entwicklung eines globalkinetischen Modells verdeutlichen

diese Ergebnisse, dass offensichtlich eine Vielzahl an Oberflächenplätzen mit vermutlich grundlegend verschiedenen Eigenschaften vorliegt. Ohne weitere Informationen kann diese Vielzahl nicht zu wenigen repräsentativen aktiven Zentren zusammengefasst werden. Aus diesem Grund beschränkt sich das globalkinetische Modell des Legierungskatalysators auch auf das zyklisch stationäre Umsatzverhalten.

6

Makrokinetische Simulation

Nachdem im vorangegangenen Kapitel 5 das makrokinetische Modell erläutert worden ist, widmet sich dieses Kapitel den damit erzielten Simulationsergebnissen. Diese werden den Messungen gegenübergestellt. Es erfolgt eine Diskussion der Ergebnisse. Der vollständige Parametersatz, der für die Simulation verwendet wurde, ist Anhang A zu entnehmen. In den Abbildungen repräsentieren die dicken, durchgezogenen Linien die Modellergebnisse, wohingegen die experimentellen Befunde als Punkte dargestellt werden.

6.1 Platin-Katalysator

NO-only

Da einer möglichst exakten Modellierung der NO-Oxidation auf einem DOC ein hoher Stellenwert zukommt, wurden zusätzlich zu Versuch 2.2 (500ppm NO) weitere Versuche gefahren, wobei der NO-Anteil im Feed variiert wurde. Die Ergebnisse sind den Abbildungen 6.1, 6.2 und 6.3 zu entnehmen.

Es ist zu erkennen, dass das Modell die Versuche gut abbildet. Geringe Abweichungen treten einerseits bei niedrigen Temperaturen und einer niedrigen NO-Feed-Konzentration direkt nach der reduzierenden Vorbehandlung auf. Andererseits unterschätzt das Modell im zyklisch-stationären Zustand während des Light-Offs im Fall von hohen NO-Feed-Konzentrationen den Umsatz systematisch leicht bei Temperaturen zwischen 250 und 350 °C.

Generell wird das Verhalten des Katalysators jedoch über einen weiten Temperaturbereich bemerkenswert gut wiedergegeben. Im simulierten Platin-Anteil lässt sich

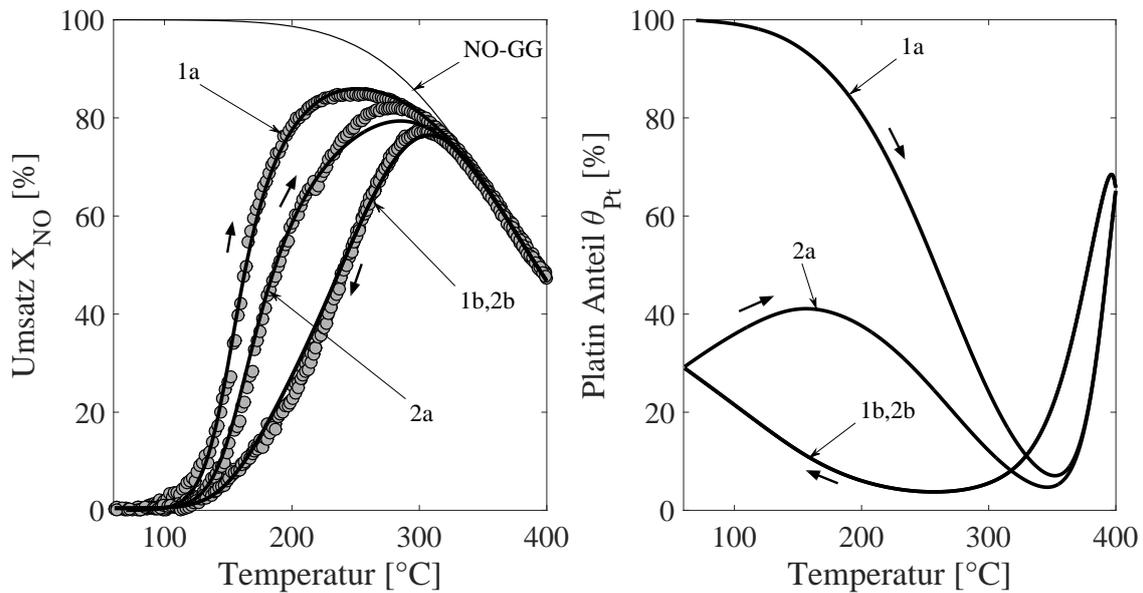


Abbildung 6.1: Simulationsergebnisse und Messungen für NO-only (Versuch 2.2) auf Pt-only; reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 , 1h, 350 °C); permanenter Feed: **500ppm NO**, 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 ; insgesamt jeweils 2 Temperaturzyklen; *links*: NO-Umsatz und *rechts*: simulierter Verlauf des Platin-Anteils θ_{Pt} .

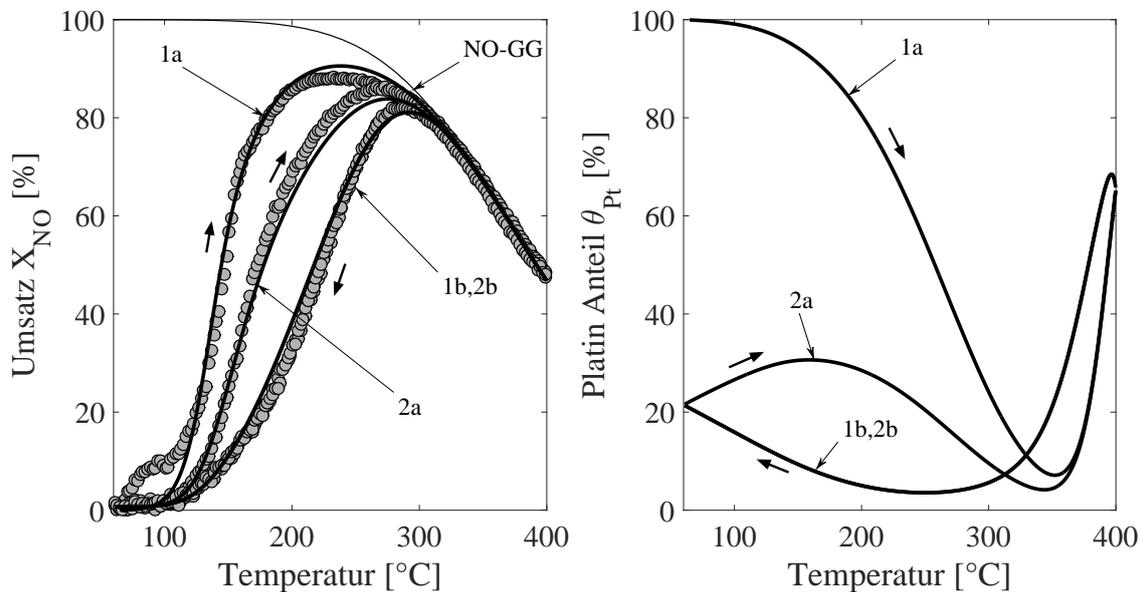


Abbildung 6.2: Simulationsergebnisse und Messungen für NO-only auf Pt-only; reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 , 1h, 350 °C); permanenter Feed: **250ppm NO**, 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 ; insgesamt jeweils 2 Temperaturzyklen; *links*: NO-Umsatz und *rechts*: simulierter Verlauf des Platin-Anteils θ_{Pt} .

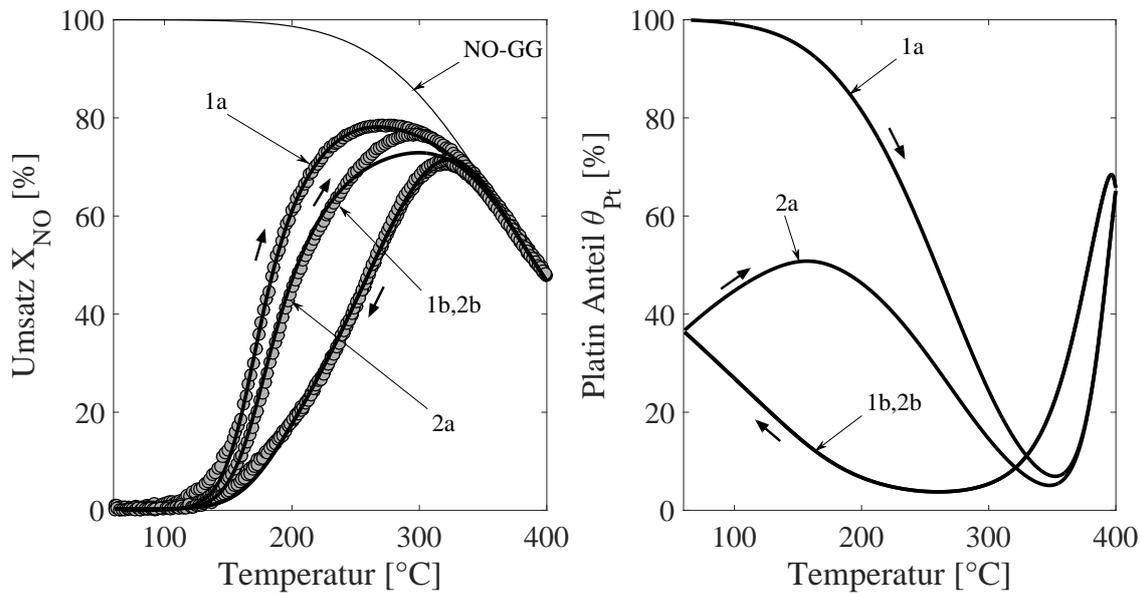


Abbildung 6.3: Simulationsergebnisse und Messungen für NO-only auf Pt-only; reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); permanenter Feed: **1000ppm NO**, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂; insgesamt jeweils 2 Temperaturzyklen; *links*: NO-Umsatz und *rechts*: simulierter Verlauf des Platin-Anteils θ_{Pt} .

erkennen, dass einerseits bei Temperaturen oberhalb von 350 °C der thermische Oxidzerfall einsetzt. Andererseits wird die Reaktivierung bei niedrigen Temperaturen zutreffend beschrieben, wobei diese mit steigender NO-Feed-Konzentration zunimmt.

CO-only und Propen-only

In einem nächsten Schritt werden die Ergebnisse der Einkomponenten-Versuche 2.1 (CO-only) und 2.3 (Propen-only) in den Abbildungen 6.4 und 6.5 präsentiert. Die reguläre CO-Hysterese wird durch das Modell nicht abgebildet, was aber auch von Beginn an nicht der Anspruch an das Modell war. Vielmehr wurde die LHHW-Kinetik an den Light-Off des zyklisch-stationären Zustands angepasst. Wie im Rahmen der phänomenologischen Modellbildung in Kapitel 5 bereits dargelegt wurde, verschwindet die reguläre Bedeckungshysterese von CO auf Platin, sobald sich weitere Schadstoffe im Feed befinden. Daher muss dieser Effekt im Rahmen einer praxisnahen Modellbildung nicht berücksichtigt werden. Die Messergebnisse aus Versuch 2.3 (Propen-only) können durch die LHHW-Kinetik sehr gut abgebildet werden.

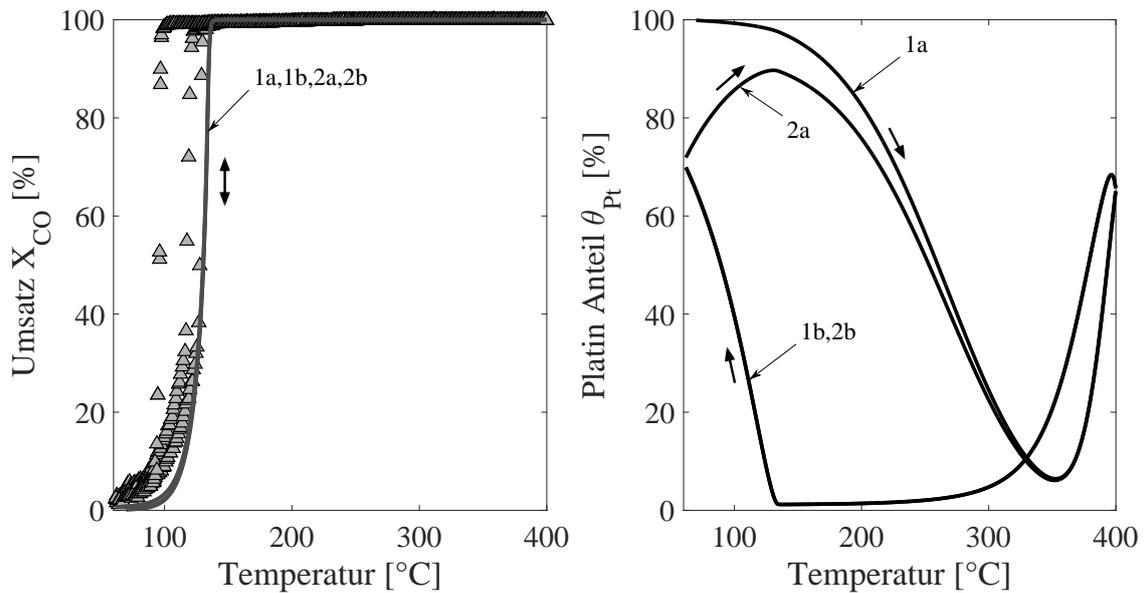


Abbildung 6.4: Simulationsergebnisse und Messungen auf Pt-only für CO-only (Versuch 2.1); *links*: Umsatzverläufe und *rechts*: simulierter Platin-Anteil θ_{Pt} ; reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 , 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 ; insgesamt 4 Temperaturzyklen.

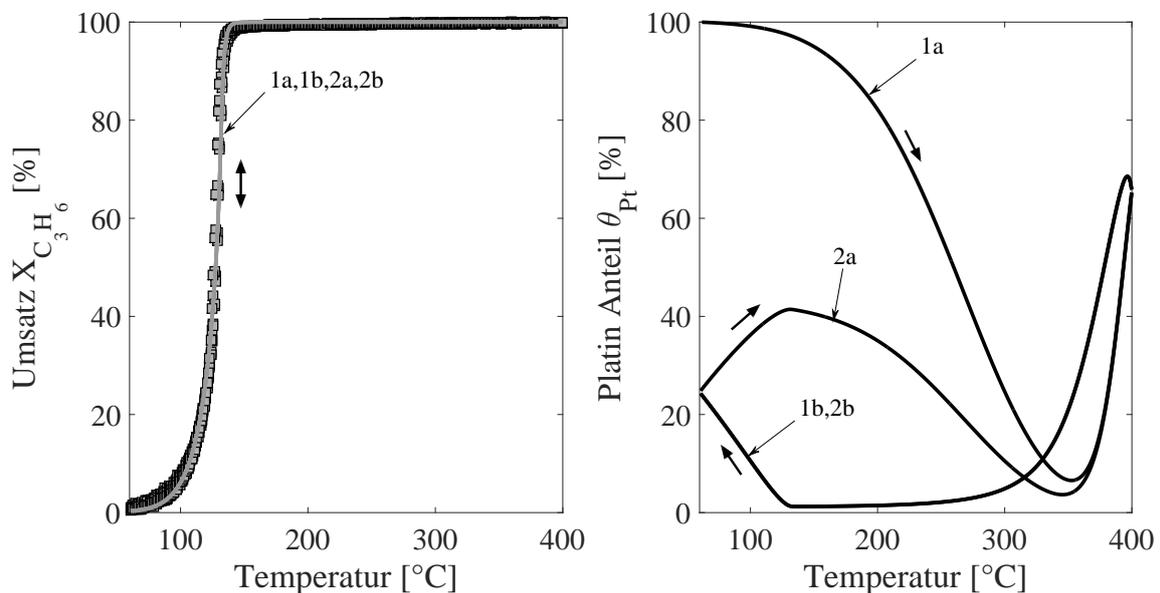


Abbildung 6.5: Simulationsergebnisse und Messungen auf Pt-only für Propen-only (Versuch 2.3); *links*: Umsatzverläufe und *rechts*: simulierter Platin-Anteil θ_{Pt} ; reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 , 1h, 350 °C); anschließend Feed: 300ppm C_3H_6 , 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 ; insgesamt 2 Temperaturzyklen.

Dies ist der Tatsache geschuldet, dass hier keine Hysterese in der Messung auftritt. Die Parameter Stoßfaktor und Aktivierungsenergie sowie die der Selbstinhibierung der Propen-Oxidation wurden demnach auf Pt und PtO identisch parametrisiert. In den θ_{Pt} -Verläufen ist zu erkennen, dass der Katalysator in Gegenwart von CO bei niedrigen Temperaturen fast vollständig und im Fall von ausschließlich Propen im Feed nur teilweise reaktiviert wird.

CO + NO

Die Ergebnisse aus Versuch 2.4 (CO + NO) sind den Abbildungen 6.6 und 6.7 zu entnehmen. Es ist erkennbar, dass auch hier das Modell die Messdaten gut abbildet.

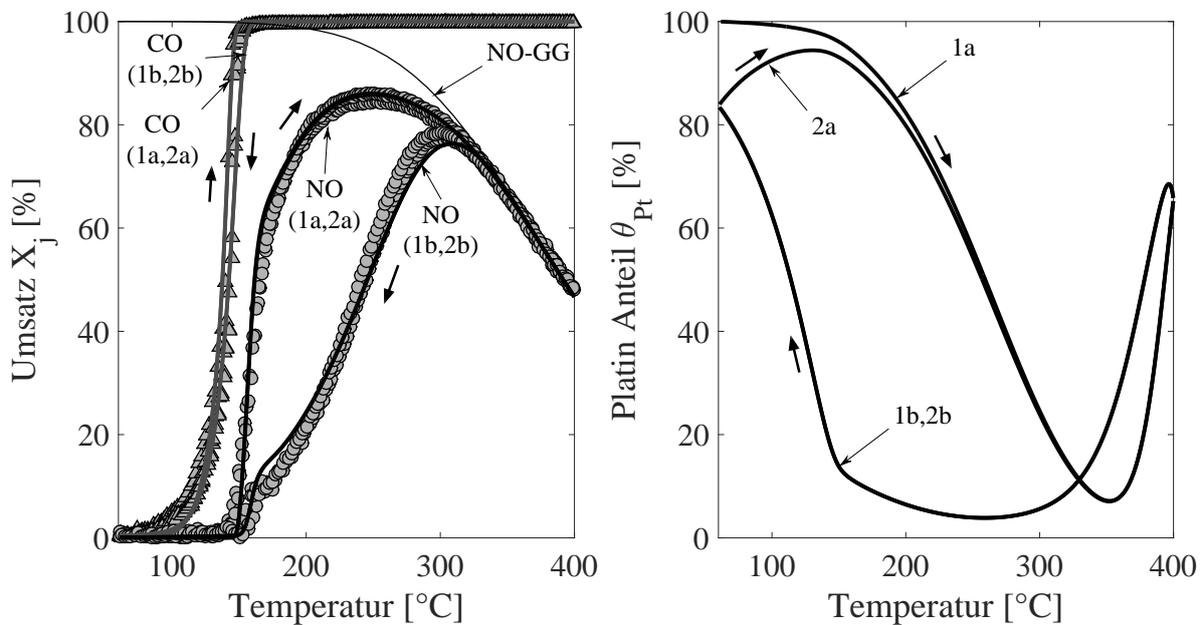


Abbildung 6.6: Simulationsergebnisse und Messungen für CO + NO auf Pt-only (Versuch 2.4); *links*: Umsatzverläufe und *rechts*: simulierter Platin-Anteil θ_{Pt} ; reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 500ppm NO, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂; insgesamt 2 Temperaturzyklen.

Einerseits wird auch im Modell eine nahezu vollständige Reduktion des Katalysators nach dem Ende des ersten Temperaturzyklus erreicht, was sich durch das Übereinstimmen der NO-Umsatzverläufe 1a und 2a zeigt. Andererseits wird auch dem Einbruch in der Stickstoffbilanz und im NO_x-Wert im Bereich des NO-Light-Offs Rechnung getragen (Abbildung 6.7).

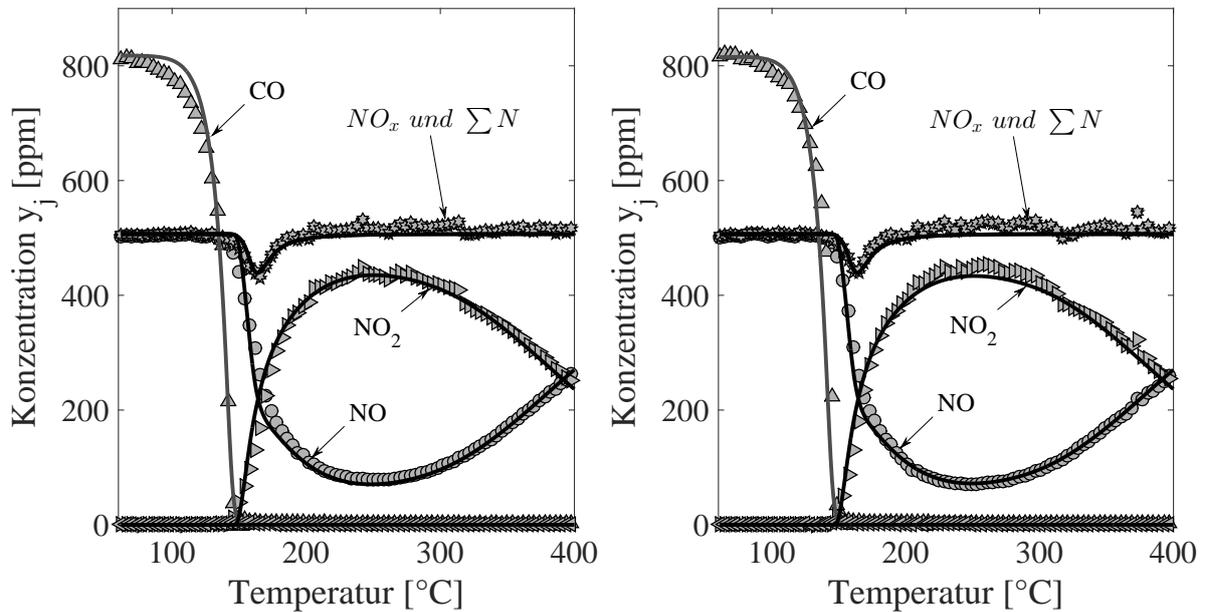


Abbildung 6.7: Simulationsergebnisse und Messungen für CO + NO auf Pt-only (Versuch 2.4); *links*: Konzentrationsverläufe während des ersten Light-Offs (1a); *rechts*: Konzentrationsverläufe während des zweiten Light-Offs (2a); reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 500ppm NO, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂; insgesamt 2 Temperaturzyklen.

CO + Propen

Abbildung 6.8 zeigt die Ergebnisse für Versuch 2.5 (CO + Propen). Die geringe inverse Hysterese kann in beiden Zyklen zufriedenstellend durch das Modell erfasst werden. Allerdings wird der Propen-Umsatz im ersten und zweiten Light-Out (1b, 2b) knapp unterhalb der Light-Out-Temperatur überschätzt. Es ist jedoch anzumerken, dass sich diese Abweichung nur über einen sehr schmalen Temperaturbereich erstreckt ($\sim 10\text{K}$). Es werden jedoch die Light-Off- und Light-Out-Temperaturen der beiden beteiligten Komponenten mit ausreichender Genauigkeit erfasst. Wie insbesondere aus dem CO-only Versuch (Abbildung 6.4) zu erwarten ist, wird der Katalysator auch hier in Gegenwart der beiden reduzierenden Spezies CO und Propen im Feed bei niedrigen Temperaturen fast vollständig reaktiviert. Außer in den Umsatzverläufen ist dies anhand des simulierten Platin-Anteils θ_{Pt} ersichtlich.

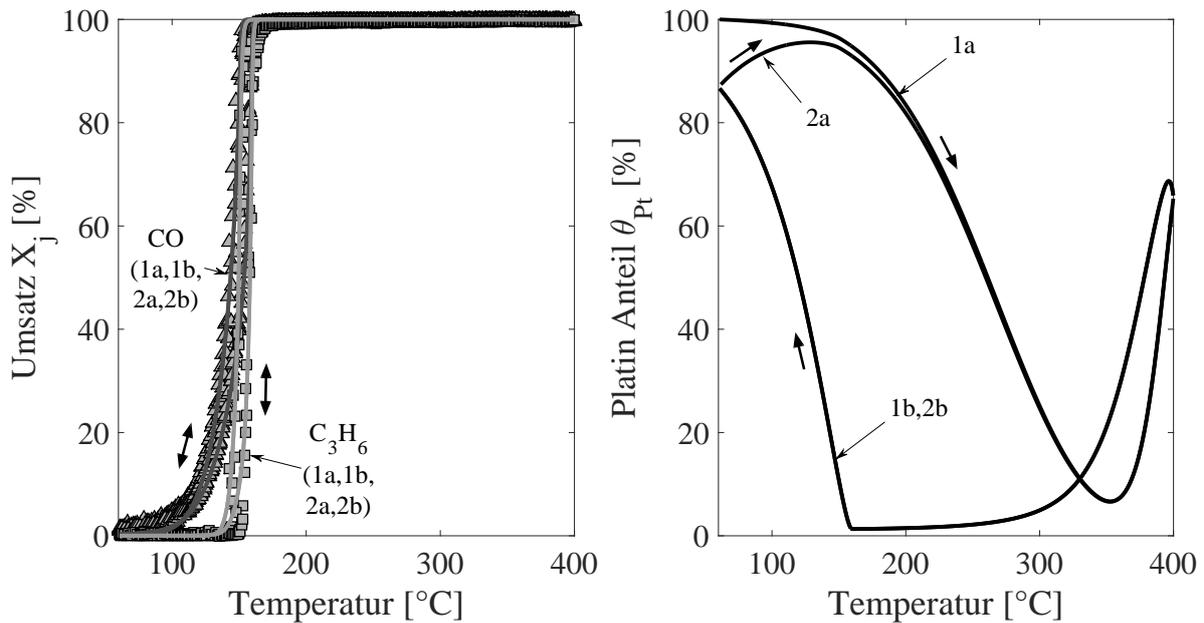


Abbildung 6.8: Simulationsergebnisse und Messungen für CO+C₃H₆ auf Pt-only (Versuch 2.5); *links*: Umsatzverläufe und *rechts*: simulierter Platin-Anteil θ_{Pt} ; reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 300ppm C₃H₆, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂; insgesamt 2 Temperaturzyklen.

NO + Propen

Abbildungen 6.9 und 6.10 zeigen die Ergebnisse für Versuch 2.6 (NO + Propen). Auch in diesem Fall werden die Umsatzhysteresen zufriedenstellend abgebildet.

Der Katalysator befindet sich zu Beginn des zweiten Light-Offs in einem partiell reduzierten Zustand ($\theta_{Pt} = 60\%$). Dennoch liegen der erste und der zweite Light-Off-Ast nahezu deckungsgleich. Dies ist durch die Verschiebung der Light-Off-Temperaturen zu höheren Werten zu erklären, was in eine Reaktivierung des Katalysators bis zum Moment des Zündens auf bis zu $\theta_{Pt} \approx 75\%$ resultiert.

Die schwach inverse Hysterese im Propen-Umsatz wird durch das Modell ebenfalls abgebildet. Zudem zeigt Abbildung 6.10 die Konzentrationsverläufe während des ersten Light-Offs. Es wird insbesondere deutlich, dass die lokalen Tiefpunkte in der Stickstoffbilanz sowie im NO_x-Wert durch das Modell beschrieben werden. Zudem wird die Menge an gebildetem Lachgas richtig vorausgesagt.

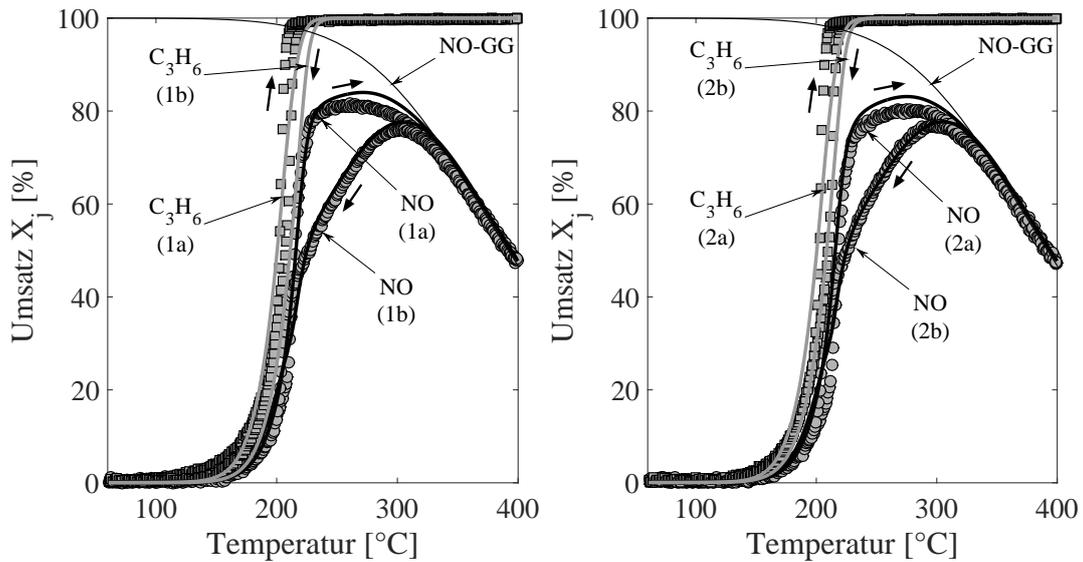


Abbildung 6.9: Simulationsergebnisse und Messungen für NO + C₃H₆ auf Pt-only (Versuch 2.6); Umsatzverläufe des ersten und des zweiten Zyklus (*links*: 1a,1b und *rechts*: 2a,2b); reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 500ppm NO, 300ppm C₃H₆, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂; insgesamt 2 Temperaturzyklen.

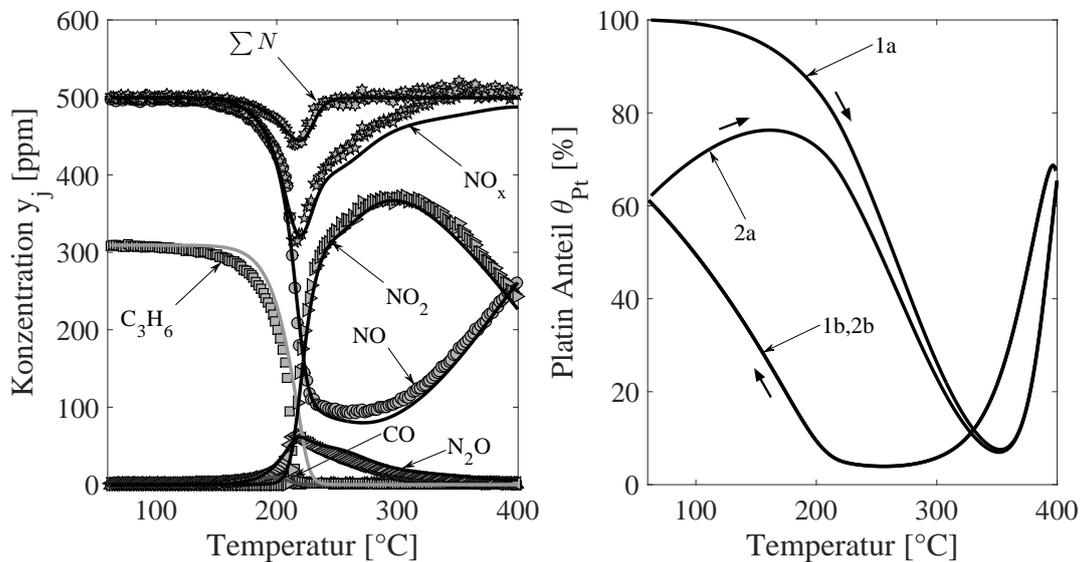


Abbildung 6.10: Simulationsergebnisse und Messungen für NO + C₃H₆ auf Pt-only (Versuch 2.6); *links*: Konzentrationsverläufe während des ersten Light-Offs (1a); *rechts*: simulierter Platin-Anteil θ_{Pt} ; reduzierender Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 500ppm NO, 300ppm C₃H₆, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂; insgesamt 2 Temperaturzyklen.

CO + NO + Propen

Abschließend werden die Ergebnisse des Versuchs 2.7 (CO + NO + Propen) in den Abbildungen 6.11 und 6.12 aufgezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit erfolgt die Darstellung der Umsatzverläufe des ersten und zweiten Light-Offs getrennt, da insbesondere während des ersten Light-Offs die in Abschnitt 5.4.1 diskutierten Oszillationen auftreten.

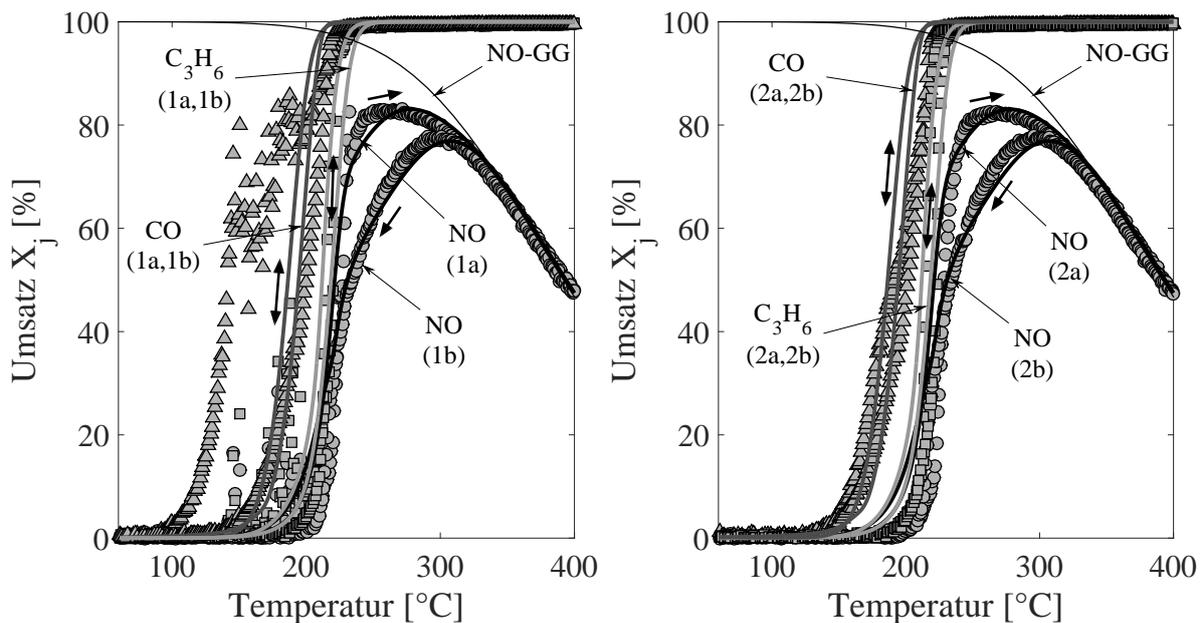


Abbildung 6.11: Simulationsergebnisse und Messungen für CO + NO + C₃H₆ auf Pt-only (Versuch 2.7); Umsatzverläufe des ersten und des zweiten Zyklus (*links*: 1a,1b und *rechts*: 2a,2b); reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 500ppm NO, 300ppm C₃H₆, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂; insgesamt 2 Temperaturzyklen.

Das Modell gibt die experimentellen Umsätze gut wieder. Signifikante Abweichungen von den Messdaten existieren lediglich direkt nach der reduzierenden Vorbehandlung, wenn starke Oszillationen in den Messdaten den glatten Verlauf der Umsätze stören. Im zweiten Zyklus verschwinden diese Störungen vollständig. Es ist daher ersichtlich, dass alle Versuche durch das Modell mit einer für die Praxis hinreichenden Genauigkeit beschrieben werden.

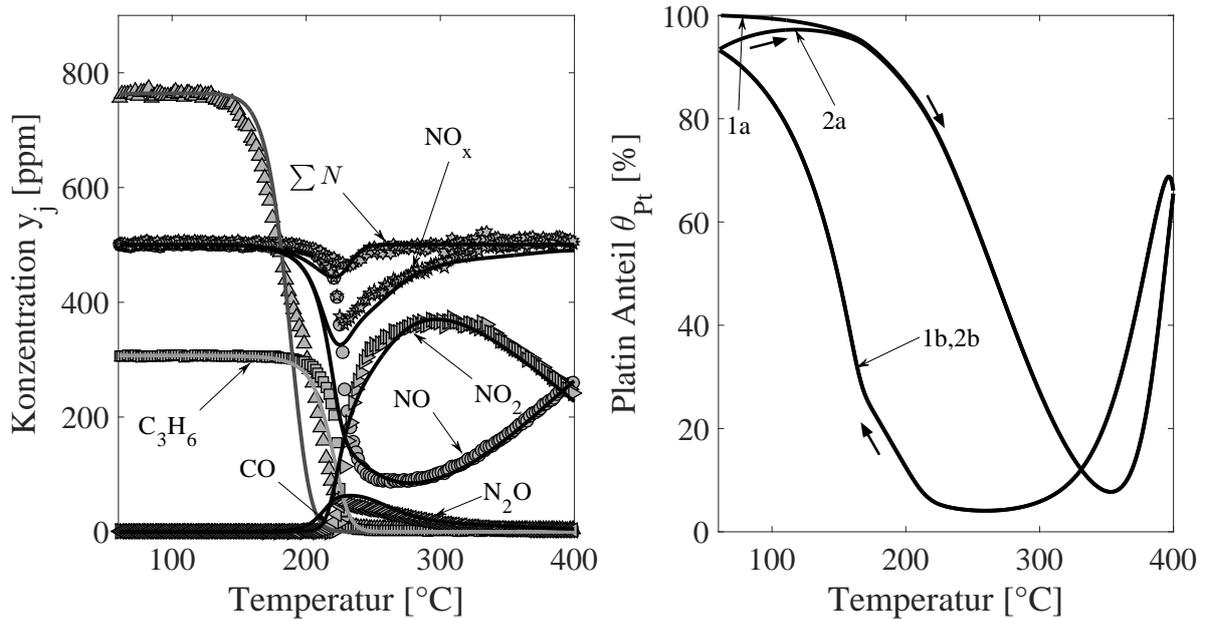


Abbildung 6.12: Simulationsergebnisse und Messungen für $CO + NO + C_3H_6$ auf Pt-only (Versuch 2.7); *links*: Konzentrationsverläufe während des ersten Light-Offs (1a); *rechts*: simulierter Platin-Anteil θ_{Pt} ; reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 , 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO , 500ppm NO , 300ppm C_3H_6 , 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 ; insgesamt 2 Temperaturzyklen.

Fazit für dem Pt-Katalysator

Der Pt-Katalysator zeigt im frischen Zustand in allen Fällen, insbesondere im NO -Umsatz, eine bleibende Hysterese. Diese ist einerseits durch den thermischen Zerfall bei Temperaturen oberhalb von 350 °C induziert und andererseits durch die Reaktivierung bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 200 °C in Gegenwart von CO , NO und Propen im Feed. Das Modell ist in der Lage, dieses Verhalten abzubilden und zeigt eine überraschend gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden.

6.2 Palladium-Katalysator

NO-only

In diesem Abschnitt werden die Simulationsergebnisse mit den experimentellen Befunden auf dem Pd-Katalysator verglichen. Begonnen wird hierbei mit Versuch 2.2 (NO-only). Abbildung 6.13 zeigt die Ergebnisse.

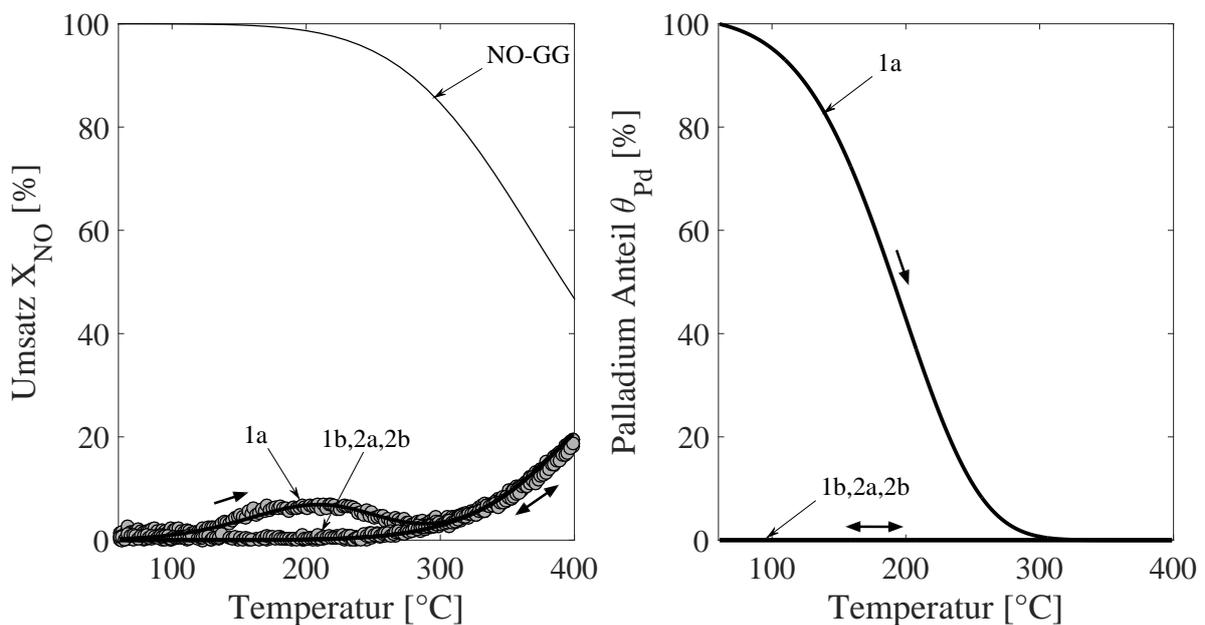


Abbildung 6.13: Simulationsergebnisse und Messungen für NO-only (Versuch 2.2) auf Pt-only; reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 , 1h, 350 °C); permanenter Feed: 500ppm NO, 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 ; insgesamt jeweils 2 Temperaturzyklen; *links*: NO-Umsatz und *rechts*: simulierter Verlauf des Palladium-Anteils θ_{Pd} .

Es ist zu erkennen, dass das Modell das Umsatzverhalten des Katalysators sehr gut abbildet. Während des ersten Light-Offs (1a) zeigt sich zunächst ein Anstieg im Umsatz, der jedoch ab einer Temperatur von 200 °C erst noch einmal absinkt, bevor er erneut ansteigt. Während aller weiteren Rampen befindet sich der Katalysator dann in einem stabilen durchoxidierten Zustand. Eine Reduktion und eine damit verbundene Reaktivierung sind nicht zu beobachten.

CO-only und Propen-only

Die Einkomponenten-Versuche mit CO-only bzw. Propen-only (Versuche 2.1 und 2.3) sind in den Abbildungen 6.4 und 6.5 dargestellt.

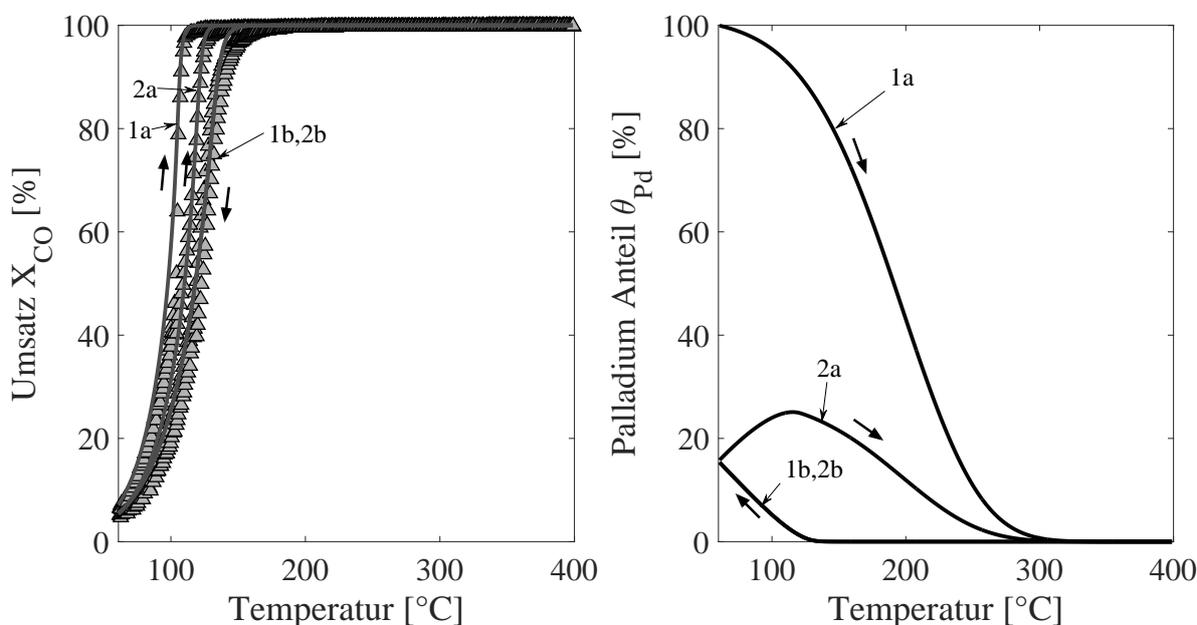


Abbildung 6.14: Simulationsergebnisse und Messungen auf Pd-only für CO-only (Versuch 2.1); *links*: Umsatzverläufe und *rechts*: simulierter Palladium-Anteil θ_{Pd} ; reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂; insgesamt 2 Temperaturzyklen.

Das Modell bildet die offensichtlich leichte Reduktion des Palladiums sowie die damit einhergehende schwache Aktivitätssteigerung sehr gut ab, was dazu führt, dass die schwach inversen Hysterese im CO-Umsatz offensichtlich zufriedenstellend prognostiziert wird.

Für die Propen-Oxidation hat sich in Kapitel 5 gezeigt, dass sich der Katalysator bereits nach einem Temperaturzyklus in einem stabilen Zustand befindet. Es ist zu erkennen, dass der Palladiumanteil θ_{Pd} daher am Ende von Rampe 1a auf Null gefallen ist und sich im weiteren Verlauf nicht mehr ändert. Das Modell ist in der Lage, die sich einstellende Umsatzentwicklung gut wiederzugeben. Lediglich die Sattelbildung im Propen-Verlauf während des ersten Light-Offs (1a) zwischen circa 90 und 110 °C wird nicht erfasst.

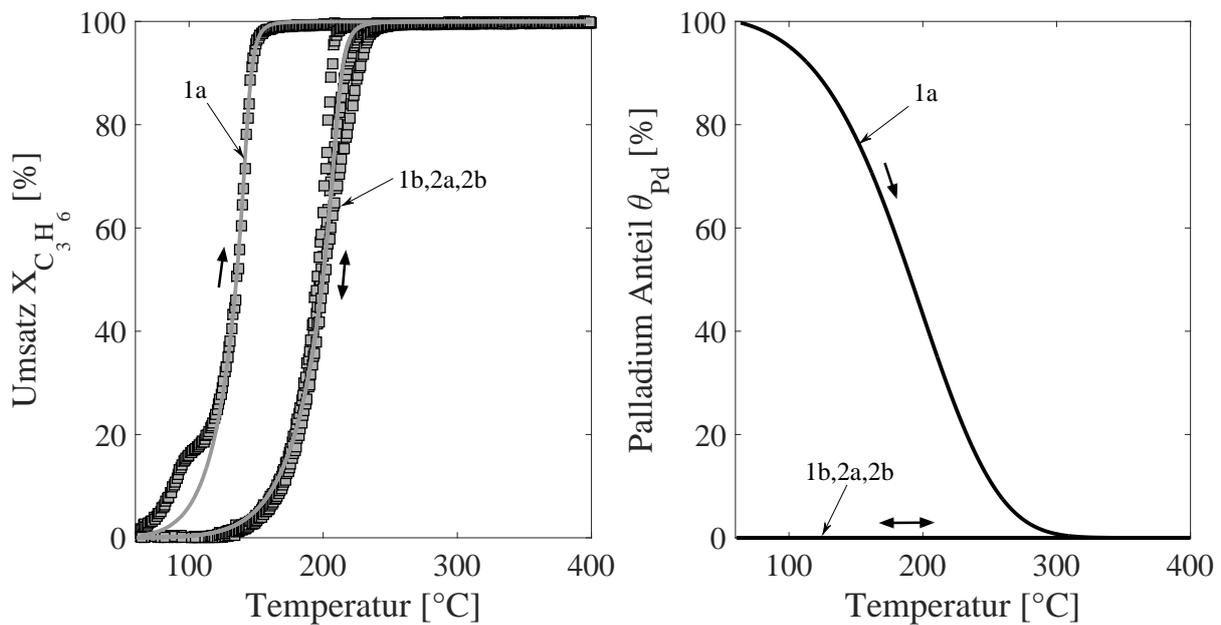


Abbildung 6.15: Simulationsergebnisse und Messungen auf Pd-only für Propen-only (Versuch 2.3); *links*: Umsatzverläufe und *rechts*: simulierter Palladium-Anteil θ_{Pd} ; reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 , 1h, 350 °C); anschließend Feed: 300ppm C_3H_6 , 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 ; insgesamt 2 Temperaturzyklen.

CO + NO

Der nächste Schritt ist die Betrachtung der binären Mischung CO/NO (Versuch 2.4). Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 6.16 und 6.17 dargestellt.

Hier gibt das Modell die experimentellen Befunde ebenfalls gut wieder. Insbesondere wird auch der Einbruch in der Stickstoff-Bilanz im Bereich des NO-Light-Offs aufgrund der Stickoxid-Reduktion durch CO abgebildet (Abbildung 6.17). Lediglich der CO-Umsatz, den das Modell im ersten Light-Off liefert, unterschätzt die experimentellen Beobachtungen.

Im Vergleich zur reinen CO-Oxidation (Versuch 2.1, Abbildung 6.14) ist hier darauf hinzuweisen, dass die Reaktivierung schwächer ausfällt als es in Abwesenheit von NO im Feed der Fall ist. Dies ist der in Abschnitt 5.2.2 gemachten Beobachtung geschuldet, dass auf Pd-only die Reduktion des Metalloxids durch CO offensichtlich durch NO gehemmt wird. Die Auswirkung dieser Inhibierung ist beim Vergleich der Verläufe des Palladium-Anteils der Versuche 2.1 und 2.4 (Abbildungen 6.14 und 6.16) deutlich zu erkennen.

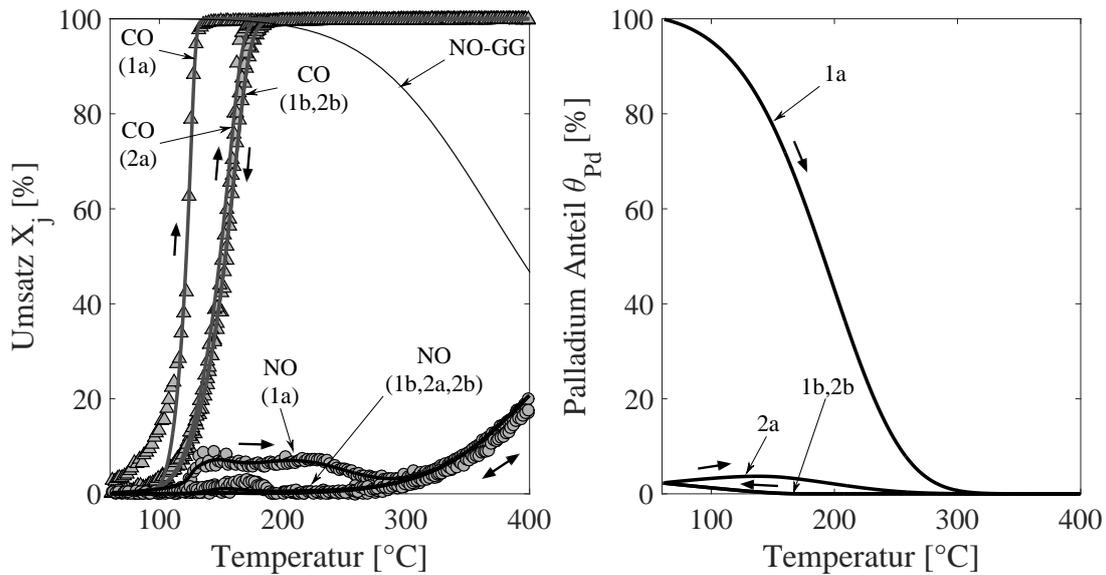


Abbildung 6.16: Simulationsergebnisse und Messungen auf Pd-only (Versuch 2.4); *links*: Umsatzverläufe und *rechts*: simulierter Palladium-Anteil θ_{Pd} ; reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 500ppm NO, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂; insgesamt 2 Temperaturzyklen.

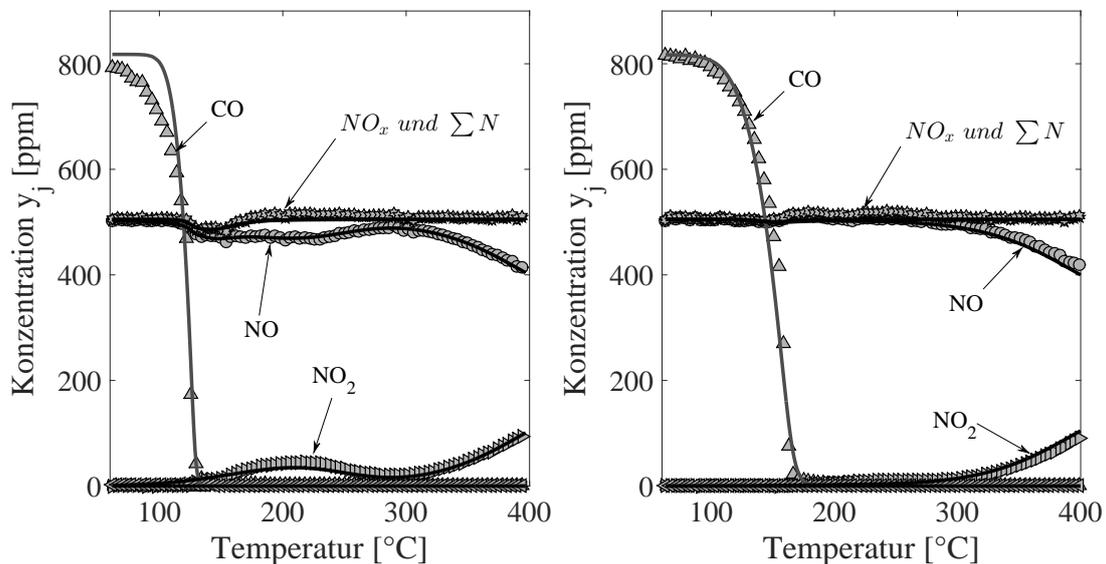


Abbildung 6.17: Simulationsergebnisse und Messungen für CO + NO auf Pd-only (Versuch 2.4); *links*: Konzentrationsverläufe während des ersten Light-Offs (1a); *rechts*: Konzentrationsverläufe während des zweiten Light-Offs (2a); reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 500ppm NO, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂.

CO + Propen

Die Simulationsergebnisse der binären Mischung CO/Propen werden in einem nächsten Schritt in den Abbildungen 6.18 und 6.19 den Messdaten gegenübergestellt. Das inverse Hystereseverhalten, das in den Umsatzverläufen beider Komponenten zu beobachten ist, kann zufriedenstellend durch das Modell abgebildet werden.

Es fällt auf, dass die Hysterese im CO-Umsatzverlauf in Gegenwart von Propen deutlich stärker ausgeprägt ist als im CO-only-Versuch (Abbildung 6.14). Dies ist jedoch nicht auf eine Verstärkung der Reaktivierung des Katalysators durch Propen bei niedrigen Temperaturen bedingt, denn bereits im Rahmen der Modellbildung in Kapitel 5 wurde gezeigt, dass Propen selbst nicht in der Lage ist den Pd-Katalysator zu reaktivieren. Vielmehr ist die Vergrößerung der Hysterese dadurch bedingt, dass, wie im Propen-only Versuch gezeigt, der reduzierte Pd-Katalysator für Propen eine deutlich höhere Aktivität besitzt als der oxidierte Zustand. Diese Tatsache führt zu einer Erhöhung der Lightoff-Temperatur in Abbildung 6.18 von circa 64 K zwischen erstem und zweitem Lightoff (1a, 2a).

Die wechselseitige Inhibierung der CO- und Propen-Oxidation führt deshalb auch im CO-Umsatzverlauf zu einer deutlichen Verschiebung der Zünd- und Löschkurven zu höheren Temperaturen.

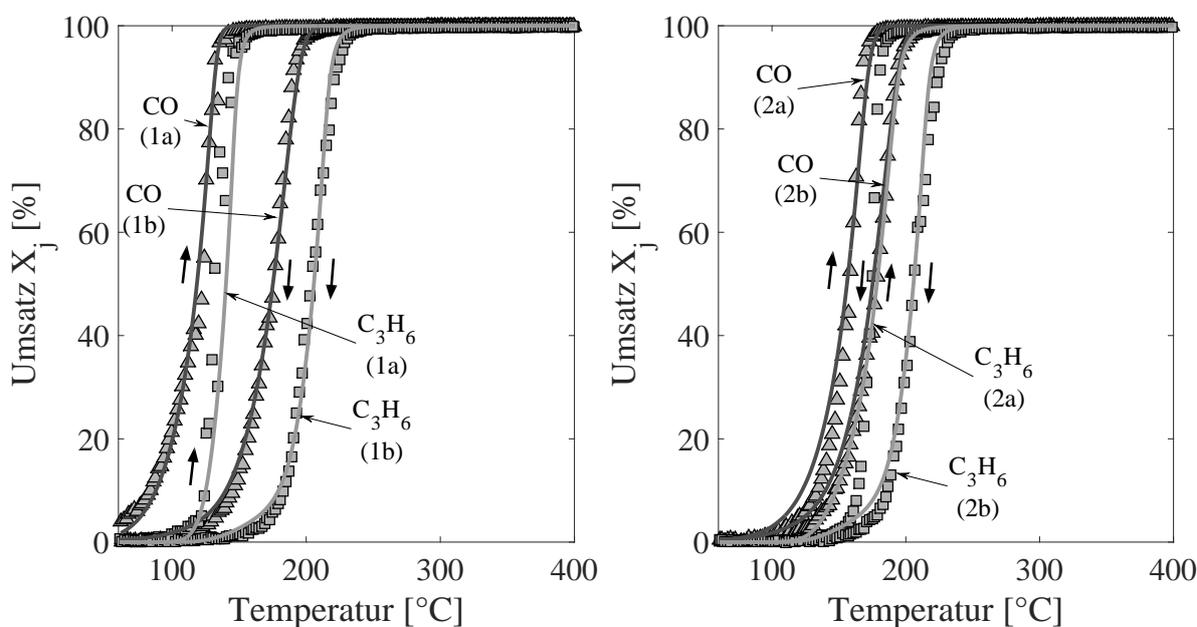


Abbildung 6.18: Simulationsergebnisse und Messungen für CO+ C_3H_6 auf Pd-only (Versuch 2.5); reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 , 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 300ppm C_3H_6 , 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 ; insgesamt 2 Temperaturzyklen.

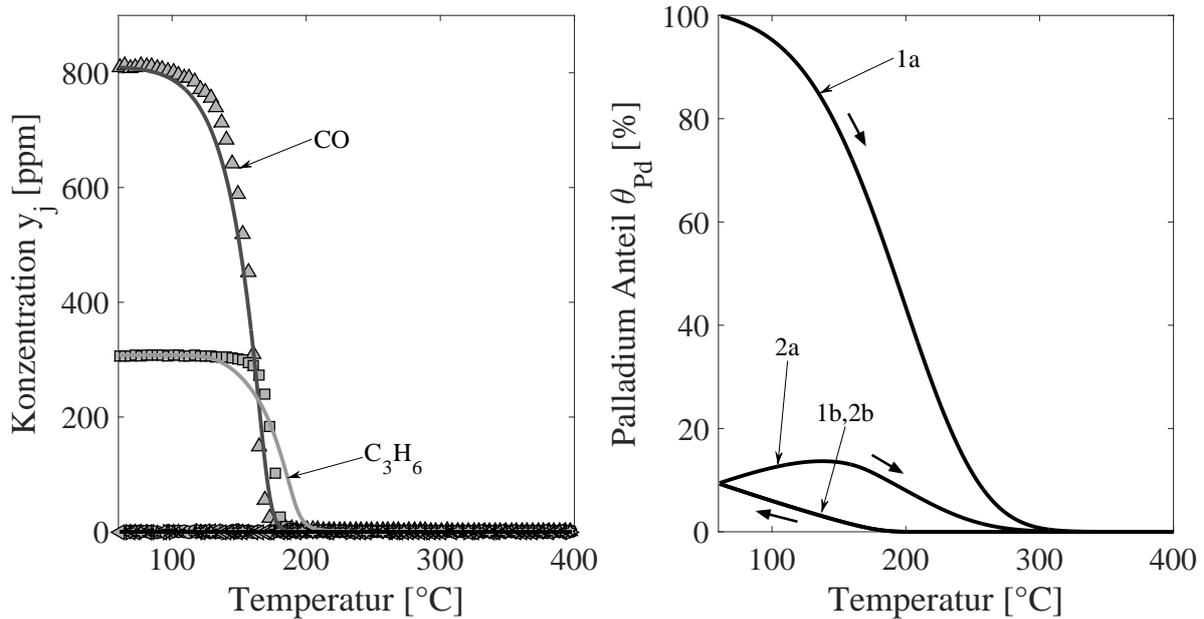


Abbildung 6.19: Simulationsergebnisse und Messungen für CO + Propen auf Pd-only (Versuch 2.5); *links*: Konzentrationsverläufe während des ersten Light-Offs (1a); *rechts*: simulierter Palladium-Anteil θ_{Pd} ; reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 , 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 300ppm C_3H_6 , 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 .

NO + Propen

Die Abbildungen 6.20 und 6.21 zeigen nun die Ergebnisse des Versuchs 2.6 (NO + Propen). Bis auf die nicht modellierte Sattelbildung im Propen-Umsatz werden die experimentellen Beobachtungen durch das Modell gut wiedergegeben. Das Maximum im NO-Umsatz im zyklisch-stationären Zustand durch die N_2O -Bildung wird ebenfalls erfasst (Abbildung 6.21, links). Dies ist der Tatsache zuzuschreiben, dass offenbar die N_2O -Bildung korrekt beschrieben wird. Darüber hinaus werden auch die geringen Mengen CO, die gemessen wurden, korrekt durch das Modell wiedergegeben.

Lediglich während des ersten Light-Offs (1a) ist zu erkennen, dass der Abfall und der anschließende Wiederanstieg bis zum zweiten Maximum im NO-Umsatz nicht vollständig abgebildet werden (Abbildung 6.20, links).

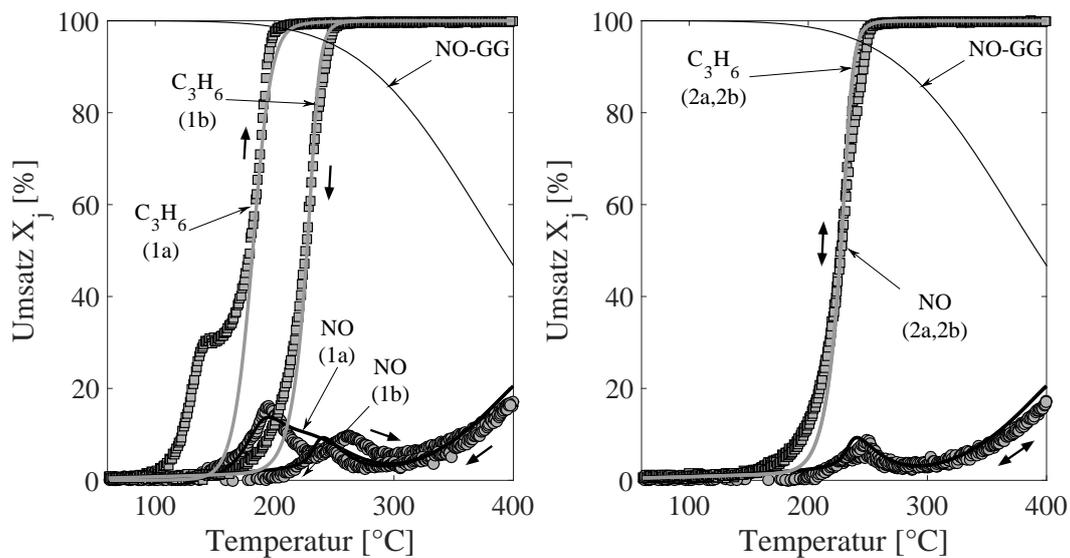


Abbildung 6.20: Simulationsergebnisse und Messungen für NO + C₃H₆ auf Pd-only (Versuch 2.6); Umsatzverläufe des ersten und des zweiten Temperaturzyklus (*links*: 1a/1b, *rechts*: 2a/2b); reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 500ppm NO, 300ppm C₃H₆, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂; insgesamt 2 Temperaturzyklen.

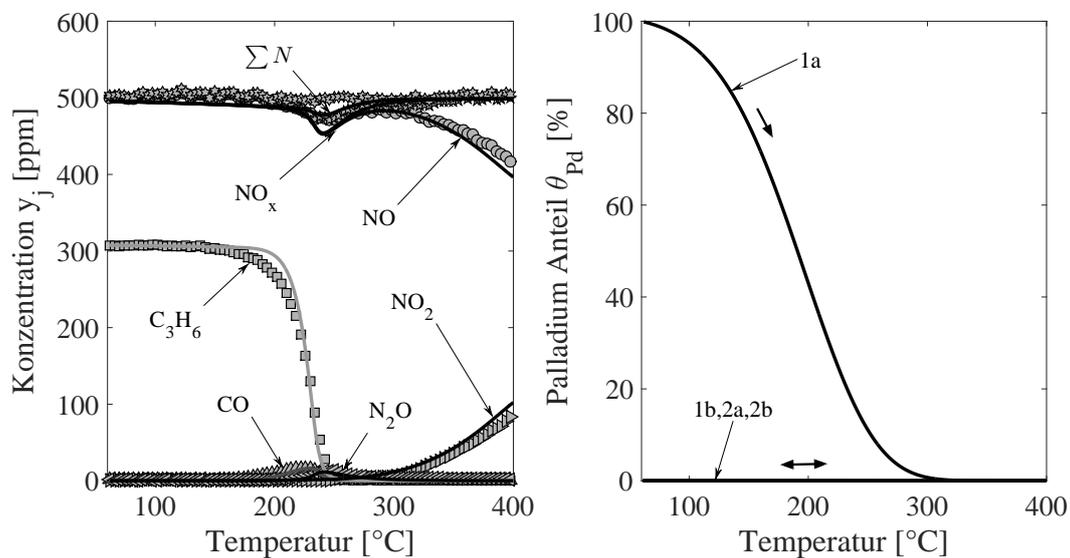


Abbildung 6.21: Simulationsergebnisse und Messungen für NO + Propen auf Pd-only (Versuch 2.6); *links*: Konzentrationsverläufe während des zweiten Light-Offs (2a); *rechts*: simulierter Palladium-Anteil θ_{Pd} ; reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 500ppm NO, 300ppm C₃H₆, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂.

CO + NO + Propen

Als Letztes wird wiederum der Fall betrachtet, dass sich alle drei Schadstoffkomponenten im Feed befinden (Versuch 2.7, Abbildungen 6.22 und 6.23).

Aus Gründen der Übersichtlichkeit erfolgt die Darstellung vom ersten und vom zweiten Temperaturzyklus wieder in zwei getrennten Diagrammen. Die im Rahmen des Versuchs 2.6 (NO + Propen) im ersten Zyklus (1a) bereits diskutierte Sattelbildung im Propen-Umsatz tritt in diesem Fall ebenfalls auf. Allerdings ist im zyklisch-stationären Zustand zu erkennen, dass das Modell in der Lage ist, die Messungen sehr gut wiederzugeben.

Die Konzentrationsverläufe in Abbildung 6.23 (links) zeigen außerdem, dass auch hier die Lachgas-Bildung zutreffend beschrieben wird. Zudem wird bei Betrachtung des simulierten Palladium-Anteils θ_{Pd} in Abbildung 6.23 (rechts) ersichtlich, dass in Gegenwart aller drei Schadgaskomponenten CO, NO und Propen im Feed die Reaktivierung des Katalysators praktisch vernachlässigbar ist. Dieses Szenario stellt wohl den für die Praxis relevantesten Fall dar, da sich auch dort immer alle drei Schadgaskomponenten gleichzeitig im Feed befinden.

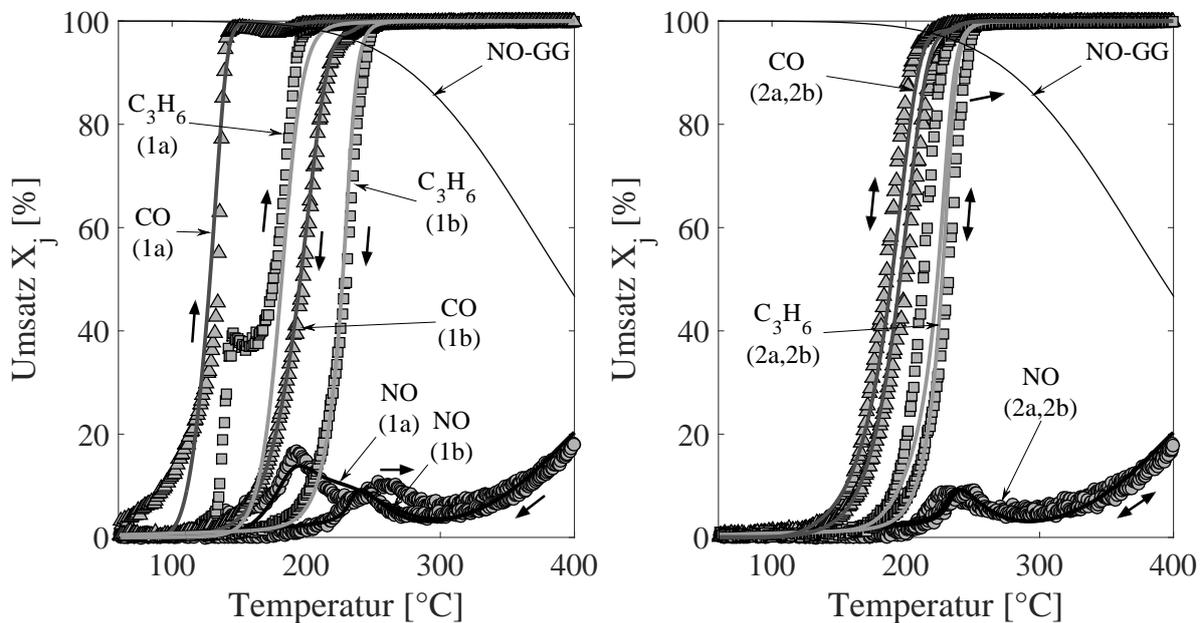


Abbildung 6.22: Simulationsergebnisse und Messungen für CO + NO + C_3H_6 auf Pd-only (Versuch 2.7); Umsatzverläufe des ersten und des zweiten Temperaturzyklus; *links*: 1a/1b und *rechts*: 2a/2b; reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 , 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 500ppm NO, 300ppm C_3H_6 , 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 ; insgesamt 2 Temperaturzyklen.

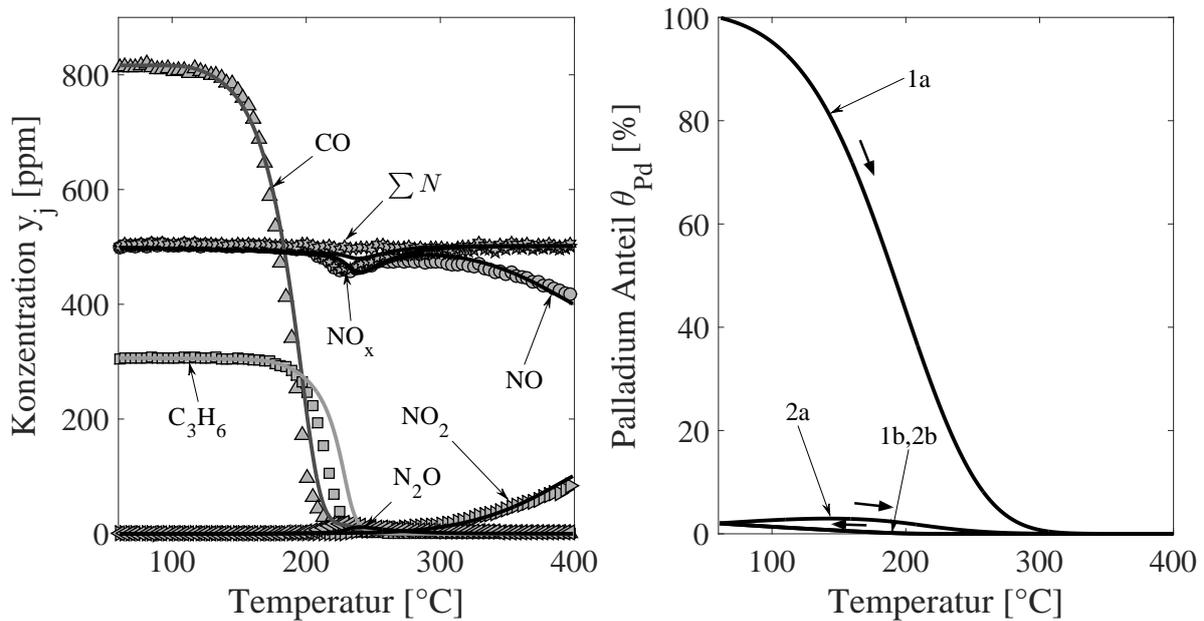


Abbildung 6.23: Simulationsergebnisse und Messungen für CO + NO + Propen auf Pd-only (Versuch 2.7); *links*: Konzentrationsverläufe während des zweiten Light-Offs (2a); *rechts*: simulierter Palladium-Anteil θ_{Pd} ; reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 , 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 500ppm NO, 300ppm C_3H_6 , 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 .

Fazit für dem Pd-Katalysator

Die gezeigten Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass sich das globalkinetische Modell des Pt-Katalysators, wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben, auf den Pd-Katalysator übertragen lässt.

Der Pd-Katalysator ist nach einem Temperaturzyklus stabil und ändert seine Aktivität praktisch nicht mehr. Lediglich CO scheint in der Lage zu sein, den Katalysator leicht zu reduzieren und somit eine schwach ausgeprägte Hysterese zu induzieren. Diese ist in Gegenwart von Propen unter Abwesenheit von NO etwas stärker ausgeprägt. NO selbst scheint einer Reduktion des Katalysators entgegen zu wirken, wie in Versuch 2.4 (CO + NO) im Vergleich zu Versuch 2.1 (CO-only) gezeigt wurde. Die im Modell vernachlässigten Phänomene, wie beispielsweise die Sattelbildung im Propen-Umsatz, treten ausschließlich während des ersten Light-Offs (1a) auf und beeinflussen nicht den zyklisch-stationären Zustand.

Aus diesem Grund lässt sich insbesondere im Hinblick auf die Anwendung festhalten, dass das Modell die relevanten Katalysatorzustände mit guter Genauigkeit darstellt.

Da nach einem Temperaturzyklus und insbesondere bei Präsenz aller drei Schadstoffkomponenten (CO + NO + Propen) im Feed die meisten Hystereseffekte abgeklungen sind, könnte für die Applikation des Modells sogar auf die Beschreibung mit Hilfe einer klassischen LHHW Kinetik zurückgegriffen werden, sofern dies der geforderten Genauigkeit genügt.

6.3 Platin/Palladium-Katalysator

Wie bereits in Kapitel 5 dargestellt, wird für die Modellierung des PtPd-Katalysators lediglich der zyklisch-stationäre Zustand betrachtet. Dies führt zu drei wesentlichen Unterschieden im Vergleich zum beschriebenen Vorgehen auf den monometallischen Katalysatoren:

1. Der eingeführte Zustand "akt" (bzw. θ_{akt}) entsprechend höherer Aktivität lässt sich nicht direkt mit einem physikalischen Zustand, wie beispielsweise der Abwesenheit von Sauerstoff auf dem Katalysator, zuordnen und stellt damit eine postulierte Berechnungsgröße dar.
2. Die maximale Aktivität besitzt der Katalysator nicht direkt nach der reduzierenden Vorbehandlung, sondern erst nach mehreren Temperaturzyklen unter Einwirkung des mageren Feed.
3. Um nur den zyklisch-eingeschwungenen Zustand abzubilden, bedeutet dies unweigerlich, dass der Wert von θ_{akt} am Ende des zu beschreibenden Light-Off/Light-Out Zyklus wieder dem Anfangswert entsprechen muss.

Eine genaue Darstellung des Vorgehens bei der Parameteranpassung ist in Anhang E.2 zu finden. Im Folgenden werden die Ergebnisse des Modells den experimentellen Befunden im eingeschwungenen Zustand gegenübergestellt.

NO-only

Zunächst werden die Ergebnisse des Versuchs 2.2 (NO-only) betrachtet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.24 dargestellt. Die inverse NO-Hysterese im zyklisch stationären Zustand wird gut abgebildet. Dies ist in Anbetracht der Modellstruktur wenig überraschend.

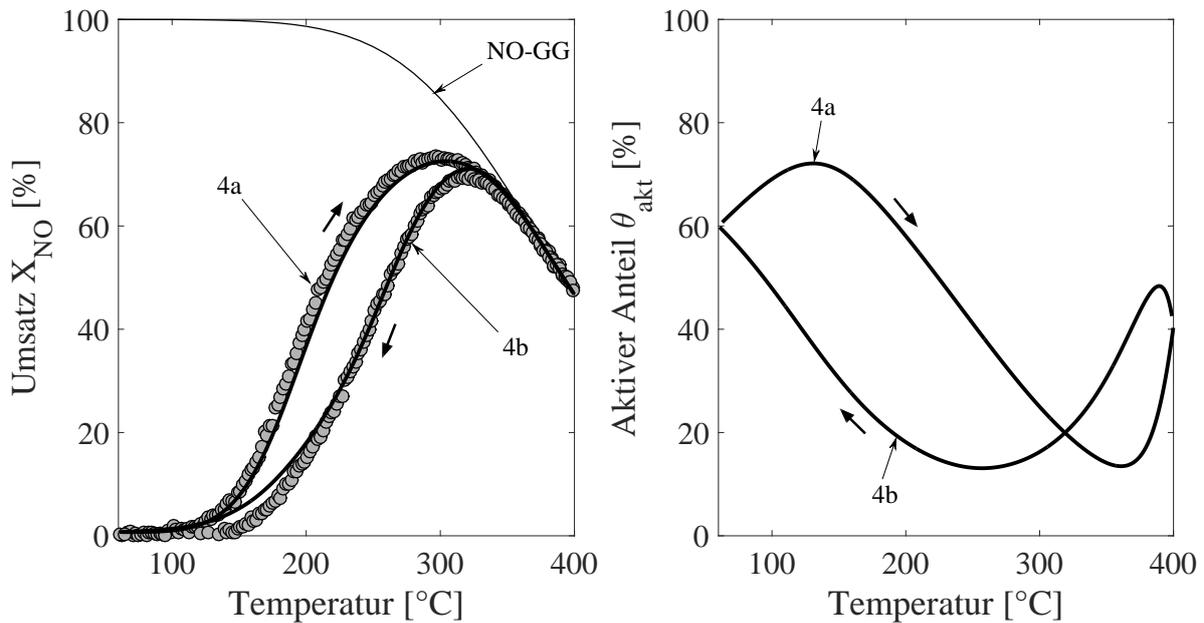


Abbildung 6.24: Simulationsergebnisse und Messungen für NO-only (Versuch 2.2) auf PtPd; reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); permanenter Feed: 500ppm NO, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂; insgesamt jeweils 2 Temperaturzyklen; *links*: NO-Umsatz und *rechts*: Simulierter Verlauf des aktiven Anteils θ_{akt} .

Im simulierten θ_{akt} Verlauf ist zu erkennen, dass der Anfangswert des Light-Offs (4a) genau dem Endwert des Light-Outs (4b) entspricht. Würde man davon ausgehend einen weiteren Zyklus (5a,5b) simulieren, würde man somit einen identischen Umsatz- wie auch θ_{akt} -Verlauf erhalten.

CO-only und Propen-only

In einem nächsten Schritt werden jetzt die Einkomponenten-Versuche mit CO-only beziehungsweise Propen-only betrachtet (Versuche 2.1 bzw. 2.3). Die Abbildungen 6.25 und 6.26 zeigen die Ergebnisse. In diesen Versuchen erreicht der Katalysator bereits nach zwei Zyklen einen eingeschwungenen Zustand, in welchem zudem praktisch keine Hysteresen in den Umsatzverläufen beobachtet werden. Aus diesem Grund ist es wenig überraschend, dass die Experimente mit nahezu den gleichen Reaktionsgeschwindigkeitsparametern für den aktiven und inaktiven Zustand (siehe Anhang A) mit zufriedenstellender Genauigkeit abgebildet werden.

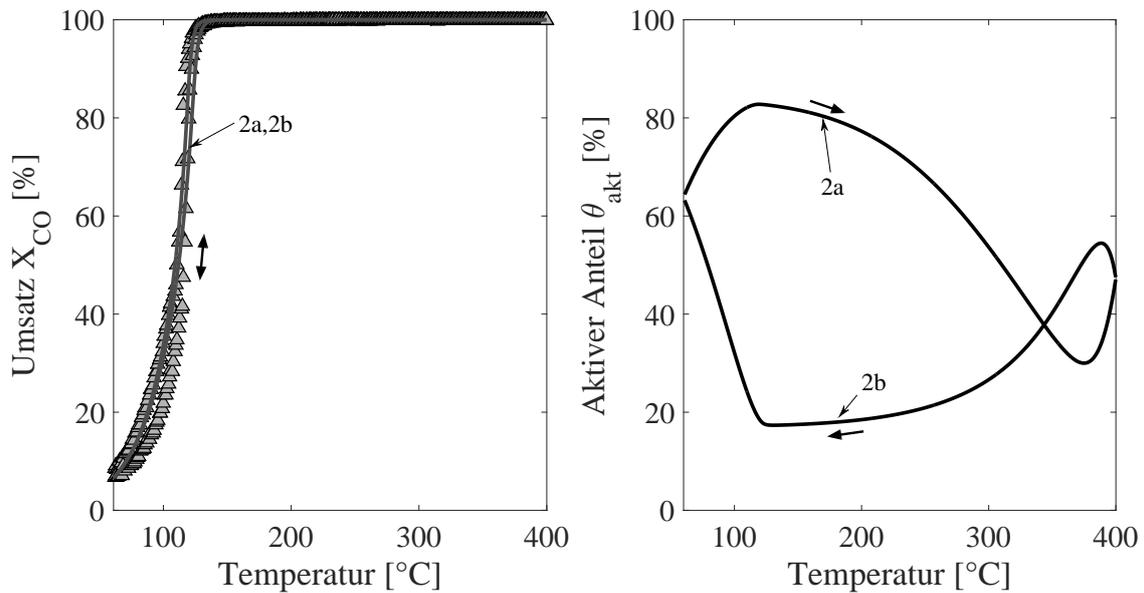


Abbildung 6.25: Simulationsergebnisse und Messungen auf PtPd für CO-only (Versuch 2.1); *links*: Umsatzverläufe und *rechts*: simulierter aktiver Anteil θ_{akt} ; reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂; 2. Temperaturzyklus (2a,2b).

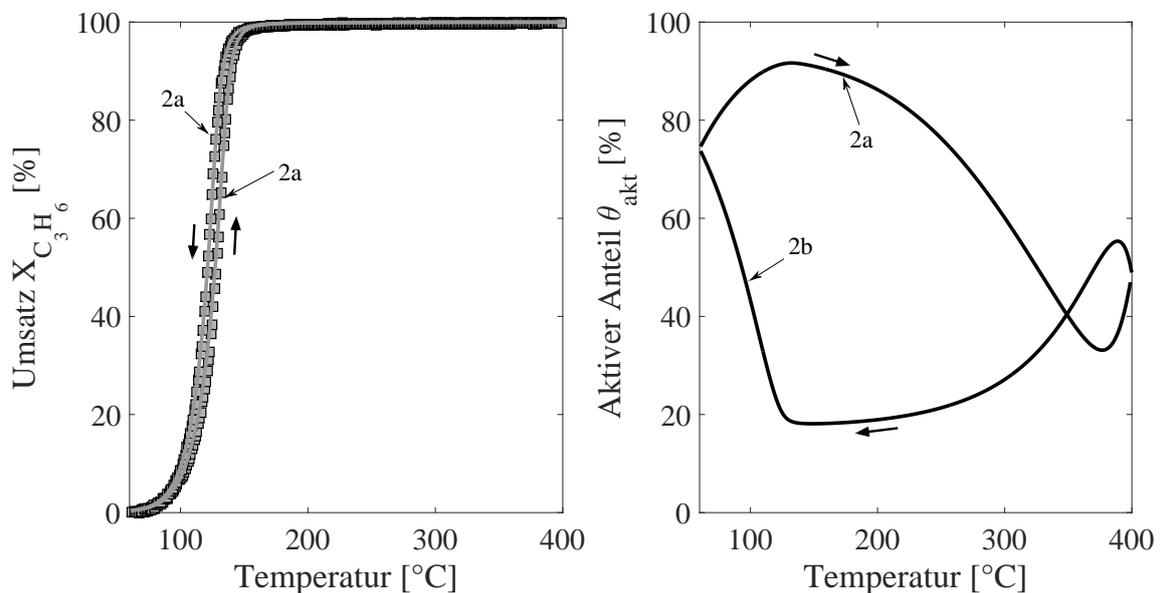


Abbildung 6.26: Simulationsergebnisse und Messungen auf PtPd für Propen-only (Versuch 2.3); *links*: Umsatzverläufe und *rechts*: simulierter aktiver Anteil θ_{akt} ; reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 300ppm C₃H₆, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂.

CO + NO

Bei der Vorgabe von NO und CO im Feed (Versuch 2.4) beobachtet man eine signifikante Abweichung der Modellergebnisse für den NO-Umsatz zwischen 200 und 350 °C (Abbildung 6.27).

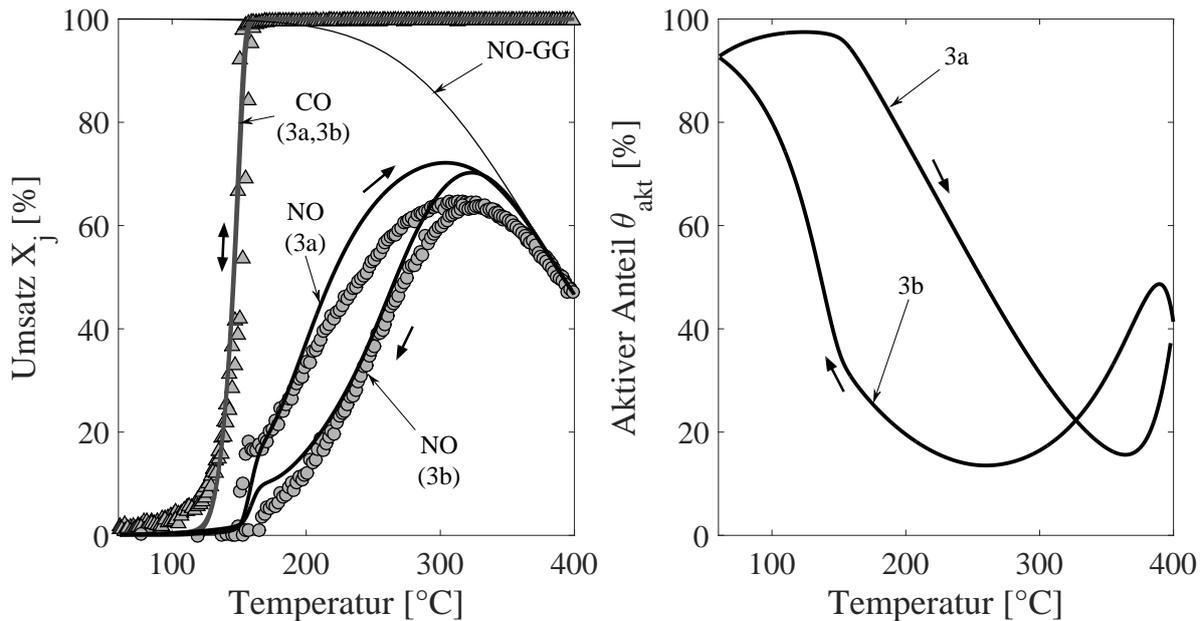


Abbildung 6.27: Simulationsergebnisse und Messungen auf PtPd (Versuch 2.4); *links:* Umsatzverläufe und *rechts:* simulierter aktiver Anteil θ_{akt} ; reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 500ppm NO, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂; 3. Temperaturzyklus (3a,3b).

Diese Abweichung kann durch eine weitere Optimierung des Parametersatzes nicht maßgeblich verkleinert werden. Dies hat folgenden Grund: Die Parameter der NO-Oxidation sind bereits durch die Anpassung an Versuch 2.2 (Abbildung 6.24) festgelegt. Einzige Stellgröße bleibt daher die Inhibierung $K_{2,CO}^{a/i}(T)$ der NO-Oxidation durch CO. Diese ist jedoch auch derart festgelegt, dass sie so anzupassen ist, dass der Moment des Anspringens der Reaktion korrekt getroffen wird. Eine Vergrößerung des Parameters hat demnach zur Folge, dass das Modell das Anspringen bei zu hohen Temperaturen prädiziert. Zum anderen ist die durchschnittliche CO-Konzentration auf dem Katalysator bei Temperaturen oberhalb von 200 °C praktisch Null. Das bedeutet zusätzlich, dass das Produkt $K_{2,CO}^{a/i}(T) \cdot y_{CO}^s$ in diesem Temperaturbereich ebenfalls keinen nennenswerten Einfluss auf die Inhibierung hat.

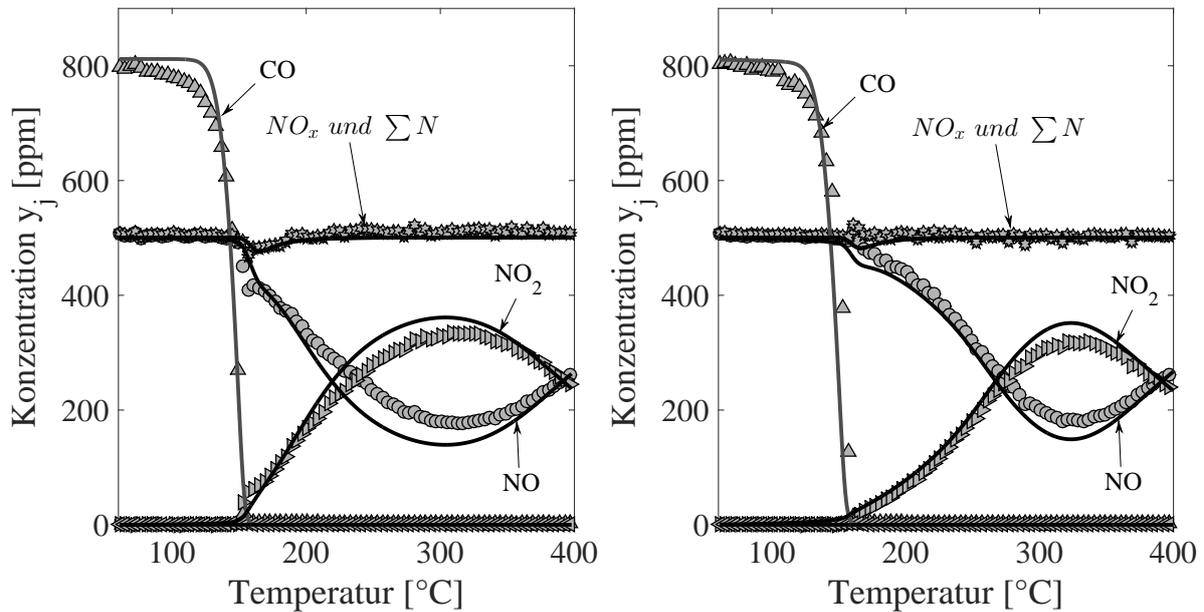


Abbildung 6.28: Simulationsergebnisse und Messungen für CO + NO auf Pd-only (Versuch 2.4); *links*: Konzentrationsverläufe während des Light-Offs (3a); *rechts*: Konzentrationsverläufe während des Light-Outs (3b); reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 , 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 500ppm NO, 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 .

Daher wird der NO-Umsatz systematisch überschätzt, was die Ergebnisse in diesem Bereich signifikant verschlechtert. Abbildung 6.28 zeigt zudem die Konzentrationsverläufe während des Light-Offs (3a) und des Light-Outs (3b). Hier ist besonders hervorzuheben, dass die beobachtete Reduktion von NO durch CO im Bereich des Light-Offs von CO durch das Modell abgebildet wird. Dies ist am lokalen Einbruch sowohl in der Stickstoff-Bilanz ΣN wie auch im NO_x -Wert zu erkennen.

CO + Propen

Die Abbildung 6.18 zeigt die Verläufe für Versuch 2.5 (CO + Propen). Da auch in diesem Fall kaum Hysterese in den Umsatzverläufen im eingeschwungenen Zustand beobachtet werden, können die experimentellen Befunde auch hier in akzeptabler Art und Weise durch das Modell beschrieben werden. Dass die Abwesenheit von Hysterese in den Einkomponenten-Versuchen mit CO- und Propen-only nicht zwangsläufig bedeutet, dass auch in der binären Mischung im eingeschwungenen Zustand keine derartigen Phänomene auftreten, wurde insbesondere in Versuch 2.5 (CO + Propen) auf Pd-only gezeigt (Abbildung 6.18).

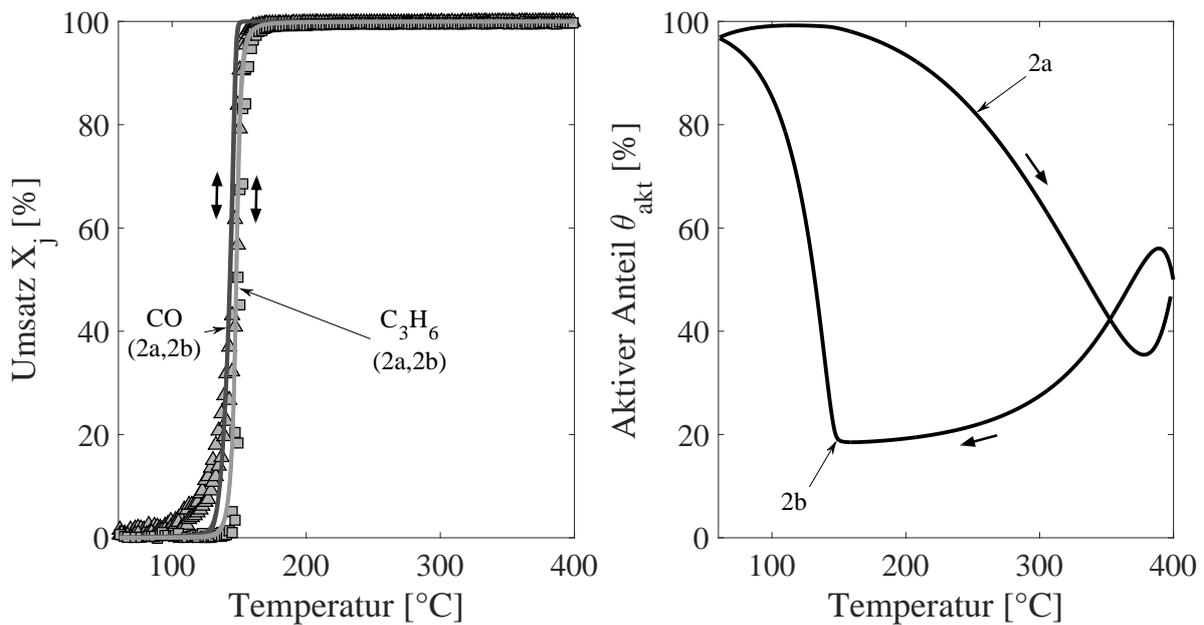


Abbildung 6.29: Simulationsergebnisse und Messungen für CO+C₃H₆ auf PtPd (Versuch 2.5); reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 300ppm C₃H₆, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂; 2. Temperaturzyklus (2a, 2b).

NO + Propen

Die Befunde des Versuchs 2.6 (NO + Propen) in den Abbildungen 6.30 und 6.31 zeigen eine ähnliche Symptomatik wie die aus Versuch 2.4 (CO + NO), denn ab 270 °C beginnt die Steigung des experimentellen NO-Umsatzes abzunehmen, und das Modell überschätzt die Messung.

Die Begründung, warum eine weitere Parameteroptimierung die Simulationsergebnisse nicht verbessern kann, ist ebenfalls analog zu Versuch 2.4: Die Stellgröße $K_{2,C_3H_6}^{a/i}(T)$ ist in diesem Fall der einzige freie Parameter der NO-Oxidation, welcher theoretisch weiter optimiert werden könnte. Allerdings hätte eine Veränderung zur Folge, dass der Zeitpunkt des Anspringens der NO-Oxidation zu überhöhten Temperaturen verschoben würde. Außerdem ist die durchschnittliche Propen-Konzentration auf dem Katalysator bei Temperaturen oberhalb von 270 °C praktisch Null. Das bedeutet, dass das Produkt $K_{2,C_3H_6}^{a/i}(T) \cdot y_{C_3H_6}^s$ in diesem Temperaturbereich ebenfalls keinen nennenswerten Einfluss auf die Inhibierung hat. Daher wird der NO-Umsatz auch in diesem Fall systematisch überschätzt, was die Güte der Simulationsergebnisse in diesem Bereich signifikant verschlechtert.

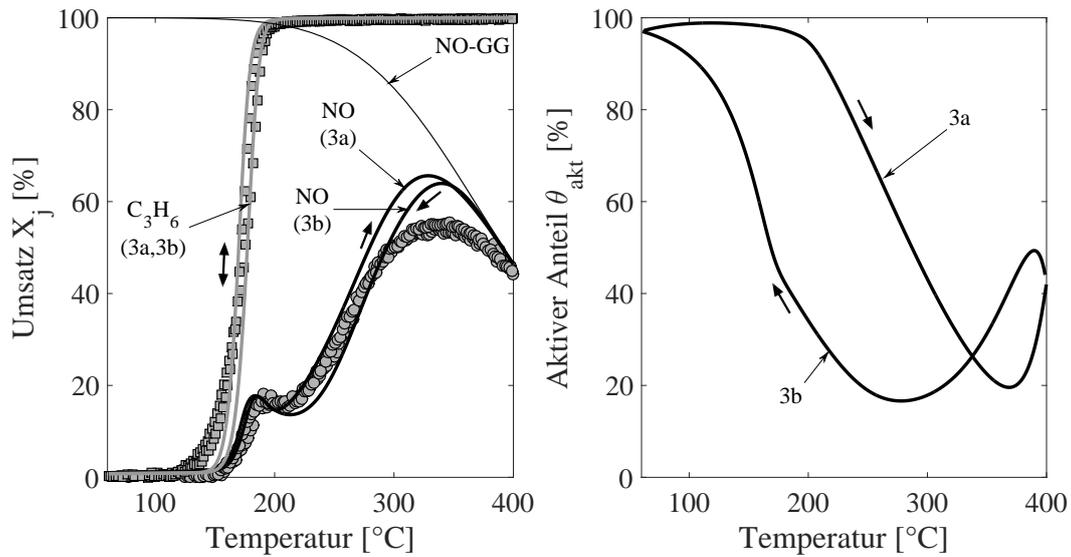


Abbildung 6.30: Simulationsergebnisse und Messungen für $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6$ auf PtPd (Versuch 2.6); *links*: Umsatzverläufe des eingeschwungenen Zustands (3a,3b) und *rechts*: simulierter Verlauf des aktiven Anteils θ_{akt} ; reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 , 1h, 350 °C); anschließend Feed: 500ppm NO, 300ppm C_3H_6 , 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 ; 3. Temperaturzyklus (3a,3b).

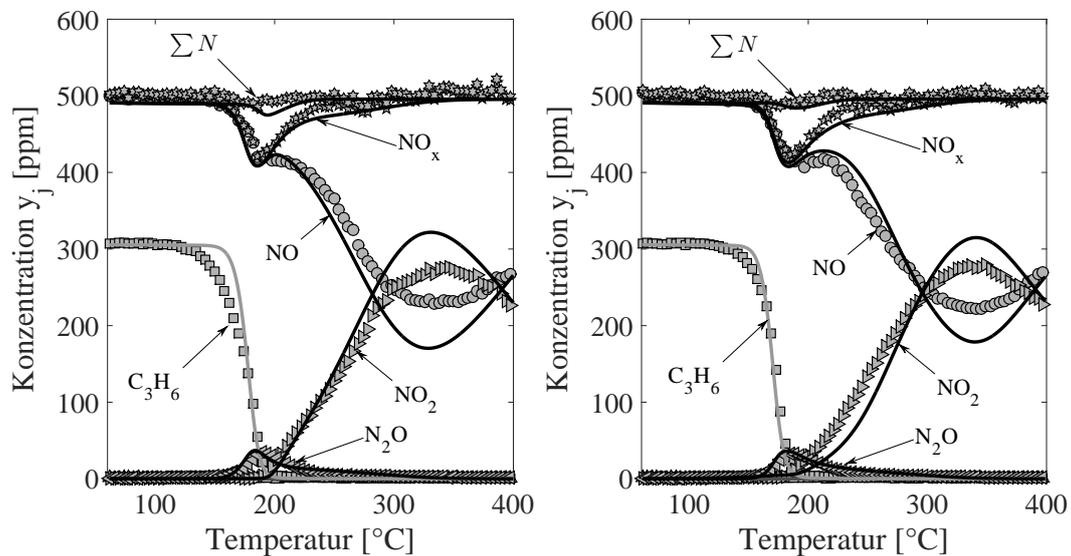


Abbildung 6.31: Simulationsergebnisse und Messungen für $\text{CO} + \text{Propen}$ auf Pd-only (Versuch 2.6); *links*: Konzentrationsverläufe während des Light-Offs (3a); *rechts*: Konzentrationsverläufe während des Light-Outs (3b); reduzierende Vorbehandlung (3% H_2 in N_2 , 1h, 350 °C); anschließend Feed: 500ppm NO, 300ppm C_3H_6 , 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 .

Es soll jedoch angemerkt werden, dass das Verschwinden der inversen NO-Hysterese durch das Modell gut abgebildet werden kann. Der im Experiment beobachtete Sattelpunkt im NO-Umsatz kann durch eine geeignete Parametrierung der NO-Reduktion durch Propen zu Lachgas (Reaktion 8) erreicht werden.

CO + NO + Propen

Abschließend wird der Fall betrachtet, dass sich alle drei Schadstoffe im Feed befinden (Versuch 2.7, Abbildungen 6.32 und 6.33). Hier zeigt sich ebenfalls, dass zwar das Verschwinden der inversen NO-Hysterese und der sich einstellende Sattelpunkt im NO-Umsatz durch das Modell beschrieben werden können. Allerdings kommt es auch hier zu Abweichungen bei Temperaturen oberhalb von 270 °C.

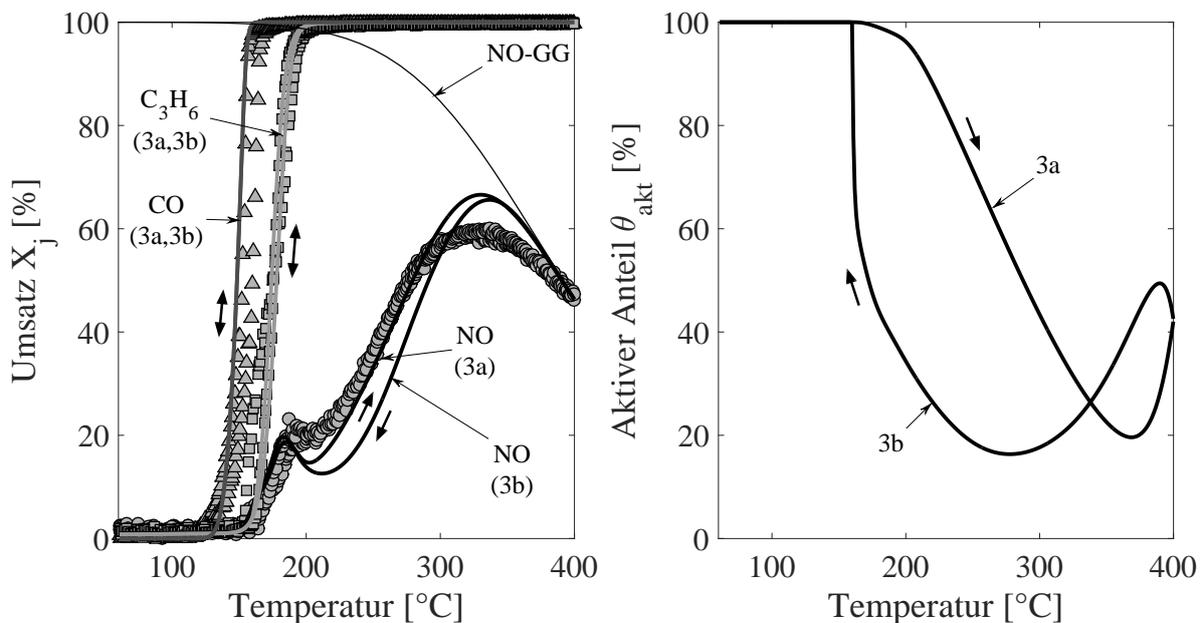


Abbildung 6.32: Simulationsergebnisse und Messungen für CO + NO + C_3H_6 auf PtPd (Versuch 2.7); *links*: Umsatzverläufe des eingeschwungenen Zustands (3a,3b); *rechts*: simulierter Verlauf des aktiven Anteils θ_{akt} ; anschließend Feed: 800ppm CO, 500ppm NO, 300ppm C_3H_6 , 7% CO_2 , 5% O_2 , 5% H_2O in N_2 ; 3. Temperaturzyklus (3a,3b).

Die dargestellten Konzentrationsverläufe deuten außerdem darauf hin, dass die Nebenreaktionen, wie insbesondere die Lachgas-Bildung, zutreffend durch das Modell beschrieben werden.

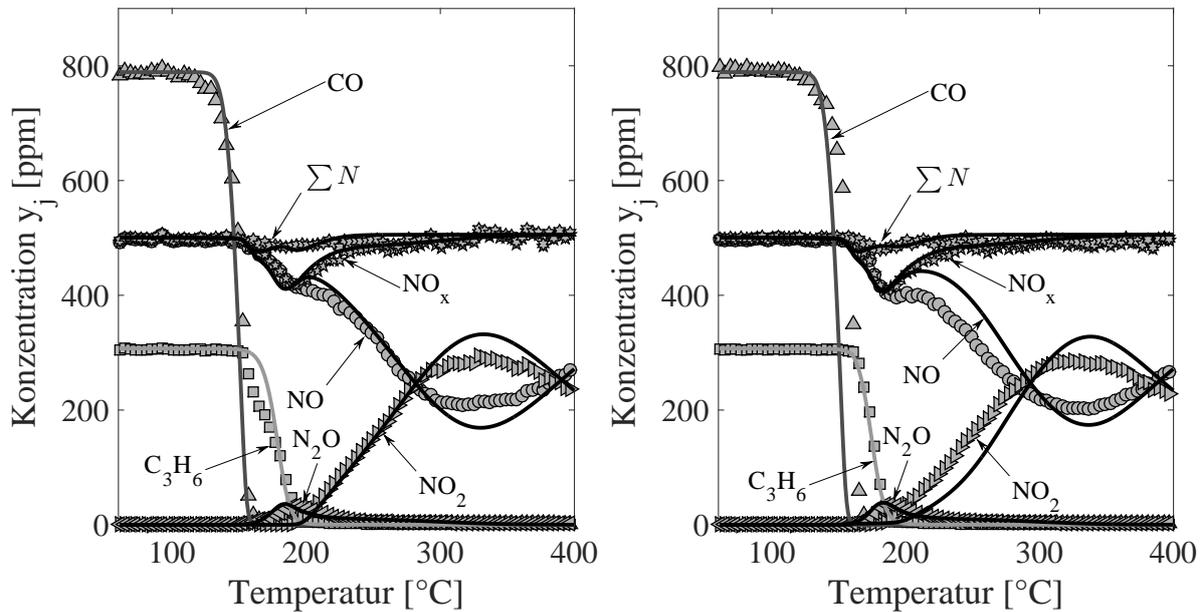


Abbildung 6.33: Simulationsergebnisse und Messungen für CO + NO + Propen auf Pd-only (Versuch 2.7); *links*: Konzentrationsverläufe während des Light-Offs (3a); *rechts*: Konzentrationsverläufe während des Light-Outs (3b); reduzierende Vorbehandlung (3% H₂ in N₂, 1h, 350 °C); anschließend Feed: 800ppm CO, 500ppm NO, 300ppm C₃H₆, 7% CO₂, 5% O₂, 5% H₂O in N₂.

Fazit für dem Mischkatalysator

Aus den dargestellten Simulationsergebnissen wird deutlich, dass die experimentellen Daten des eingeschwungenen Zustands teilweise sehr gut durch das Modell wiedergeben werden können. So ist es möglich, die fortdauernde Hysterese im NO-Umsatz *in Abwesenheit* von Propen wiederzugeben. Außerdem wurde beobachtet, dass die Hysterese im NO-Umsatz *in Gegenwart* von Propen praktisch verschwindet. Auch dieses Verhalten kann durch das Modell abgebildet werden.

Generell werden für CO und Propen die experimentellen Verläufe gut wiedergegeben, jedoch kommt es im NO-Verlauf insbesondere bei hohen Temperaturen zu größeren Abweichungen. Dies ist für die Anwendung als kritisch zu beurteilen, da eine möglichst genaue Vorhersage des NO/NO₂ eine wichtige Anforderung an die Modellierung darstellt. Außerdem soll bereits an dieser Stelle angemerkt werden, dass aufgrund dieser Problematik beim Transfer auf gealterte Katalysatoren in Kapitel 7 ebenfalls derartige Abweichungen zu erwarten sind.

6.4 Grenzen der Modellvorstellung

In diesem letzten Abschnitt der makrokinetischen Simulation der frischen Katalysatoren sollen anhand einiger Versuche die Grenzen der entwickelten globalkinetischen Modellvorstellung aufgezeigt werden.

Der Grundgedanke der Modellstruktur besteht darin, dass die Katalysator-Aktivität vom Katalysatorzustand abhängt. Für die Pt-only und Pd-only Versuche wird dieser in Form des Edelmetall-Anteils θ_{Me} berücksichtigt. Ein Wert von 1 bedeutet dabei, dass der Katalysator vollständig reduziert ist. In diesem Fall besitzt der Katalysator die größtmögliche Aktivität. Dieser Zustand der vollständigen Reduktion kann experimentell leicht durch eine reduzierenden Vorbehandlung mit Wasserstoff bei 350 °C eingestellt werden.

Analog bedeutet ein Wert von 0 für θ_{Me} dagegen physikalisch, dass der Katalysator maximal oxidiert ist und damit die geringst mögliche Aktivität besitzt. Keine Atmosphäre kann unter diesen Bedingungen in der Simulation dazu führen, dass der Katalysator weiter deaktiviert. Anhand von Messungen auf dem Pt-Katalysator sollen nun die Grenzen dieser Modellvorstellung dargelegt werden.

In diesem Versuch soll der NO-Umsatz bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden und zwar einmal, wenn das Edelmetall vollständig reduziert, und einmal, wenn es vollständig oxidiert ist. Dabei werden zunächst die Temperaturen 150 bis 350 °C (in 50K Schritten) als Untersuchungspunkte gewählt, da in diesem Temperaturintervall eine Änderung der Katalysatoraktivität in Abhängigkeit des Katalysatorzustands zu erwarten ist. Der Versuchsablauf wird im Folgenden beschrieben:

- Zu Beginn des Versuchs wird der Katalysator reduzierend bei 350 °C mit H₂ in N₂ vorbehandelt, wie es auch stets zu Beginn der Hysterese-Versuche in Kapitel 5 durchgeführt wurde.
- Nach Abkühlen der Probe in Stickstoff auf die erste Temperatur (150 °C) wird der Feed der NO-Oxidation aufgeschaltet und der Umsatz bestimmt. Dies ist demnach der NO-Umsatz auf dem *vollständig reduzierten* Katalysator. In den Versuchsergebnissen symbolisieren (▼) die so ermittelten Werte.
- Nun wird der Katalysator weiterhin auf derselben Temperatur gehalten. Es wird dabei ein Feed aus 100% O₂ aufgeschaltet. Die Raumgeschwindigkeit beträgt hier jedoch lediglich 2.000 h⁻¹, da die Deaktivierung hauptsächlich von

der Atmosphäre und nicht von der Durchströmung abhängt. Diese Atmosphäre wird für eine Stunde gehalten.

- Im Anschluss wird wieder der Feed für die NO-Oxidation aufgeschaltet und der Umsatz bestimmt. Dieser liegt offensichtlich unterhalb des Werts, der direkt nach der reduzierenden Vorbehandlung gemessen wurde.
- Dieser Ablauf der Deaktivierung und anschließenden Umsatzmessung wird insgesamt noch dreimal wiederholt, da in Vorversuchen ermittelt wurde, dass sich nach dieser Anzahl von Deaktivierungsschritten die Aktivität des Katalysators nicht mehr ändert. Die Umsätze, die auf den somit vermutlich *vollständig oxidierten* Proben bestimmt wurden, sind in den nachfolgend präsentierten Ergebnissen mit dem Symbol (\blacktriangle) gekennzeichnet.
- Dieses Vorgehen wird für alle weiteren Temperaturen (200 bis 350 °C in 50K Schritten) wiederholt.

Eine schematische Darstellung des eben beschriebenen Versuchs ist in Abbildung 6.34 dargestellt.

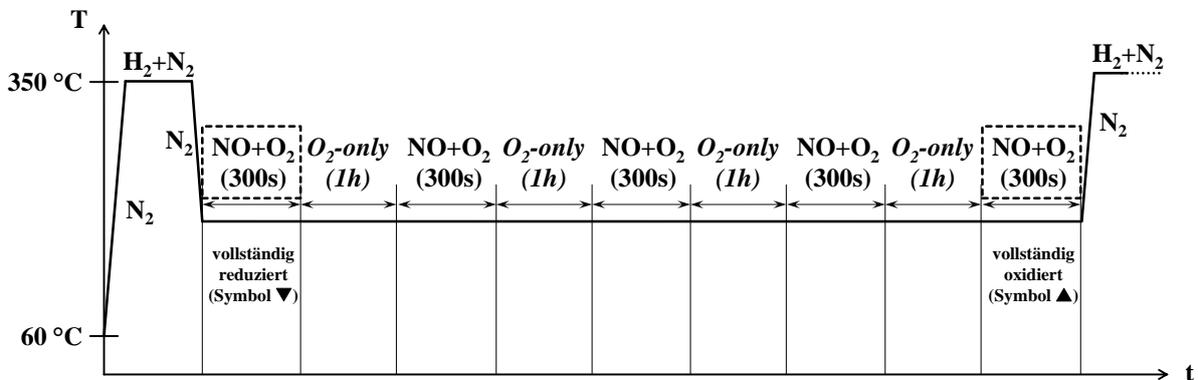


Abbildung 6.34: Schematische Darstellung des Zusatzversuchs zur Analyse der Deaktivierung des Pt-Katalysators anhand von Halteversuchen; die NO-Oxidation dient als Testreaktion; bestimmt wird der NO-Umsatz bei maximal reduziertem und maximal oxidiertem Katalysator.

Es wurden insgesamt drei verschiedene Feed-Zusammensetzungen für die NO-Oxidation gewählt. Variiert wurde dabei der Anteil an NO (250, 500 und 1000ppm). Das Restgas besteht in jedem Fall aus 5% O₂, 7% CO₂, 5% H₂O und dem Restgas Stickstoff.

Zu vergleichen sind die so bestimmten Grenzumsätze mit dem NO-Umsatz, den

das Modell liefert, wenn der Wert von θ_{Pt} konstant auf 1 beziehungsweise auf 0 gehalten wird. Um dies zu bestimmen, wird jeweils der Startwert für θ_{Pt} auf 1 beziehungsweise auf 0 gesetzt. Zusätzlich wird nun lediglich Reaktionsrate 2 (Brutto-Rate der NO-Oxidation) genutzt, um den NO-Umsatz zu bestimmen, das heißt, die Simulation erfolgt einmal mit dem Parametersatz für den vollständig reduzierten und einmal mit dem für den vollständig oxidierten Katalysator. Entsprechend der Modellvorstellung müssten die simulierten Werte nun die experimentell bestimmten Grenzümsätze abbilden. In Abbildung 6.35 wird die Simulation den experimentellen Daten gegenübergestellt.

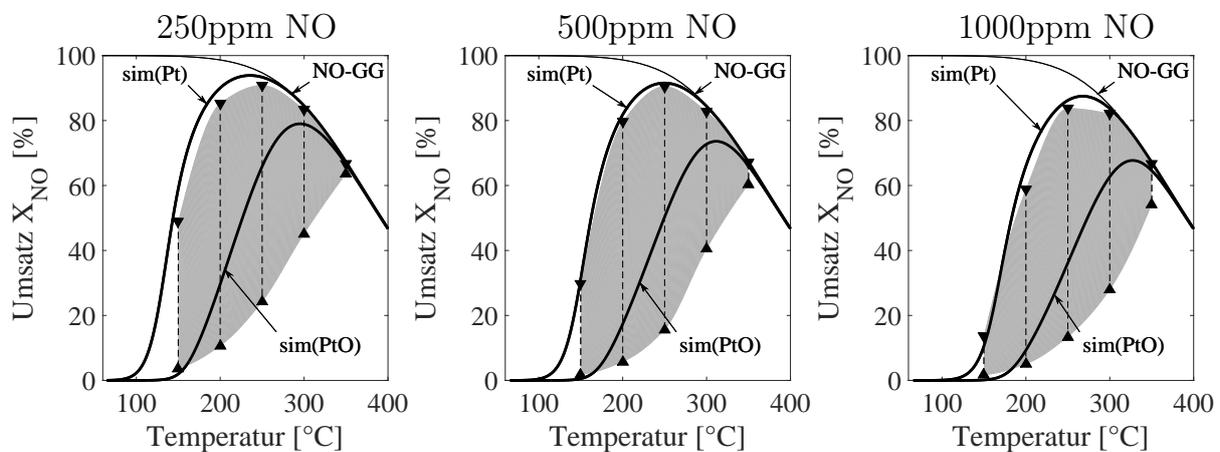


Abbildung 6.35: Ergebnisse der Halteversuche zur Analyse der vollständigen Deaktivierung des Pt-only Katalysators; dargestellt sind die simulierten Verläufe beim Katalysatorzustand "reduziert" bzw. "oxidiert" (durchgezogene Linien); für die experimentellen Umsätze sind die Grenzümsätze "reduziert" (\blacktriangledown) bzw. "oxidiert" (\blacktriangle) ebenso wie der Weg der Deaktivierung (— —) eingezeichnet; der graue Bereich deutet an, in welchem Bereich experimentell ermittelte Umsätze maximal liegen können.

Es ist zu erkennen, dass die Umsätze direkt nach der reduzierenden Vorbehandlung durch die Simulation gut wiedergegeben werden. Dagegen ist für die Umsätze nach vollständiger Deaktivierung zu erkennen, dass der Katalysator durch die Behandlung mit reinem Sauerstoff deutlich stärker deaktivieren kann, als es vom Modell prädiziert wird.

Mehrere Erkenntnisse lassen sich aus diesen Ergebnissen ziehen: Offenbar kann der Katalysator durch die hier verwendete oxidierende Atmosphäre stärker deaktiviert werden als unter den Bedingungen, die für die Modellkalibrierung verwendet wurden. Dies kann einerseits durch eine stärkere Oxidation bedingt sein. Andererseits

könnten sich durch die große Menge Sauerstoff in der Atmosphäre auch andere Oxide ausbilden, und/oder die Einspeichertiefe des Sauerstoffs könnte zunehmen. Dieser Effekt könnte unter Umständen sogar durch Komponenten wie NO_2 im Feed noch weiter verstärkt werden, da NO_2 im Vergleich zu O_2 ein noch stärkeres Bestreben hat, die Oberfläche zu oxidieren. Sauerstoff ist lediglich in der Lage, eine 50 prozentige Monolagen-Bedeckung an Oberflächensauerstoff zu erzeugen. Dagegen kann die Bedeckung im Fall von NO_2 auf bis zu 75% ansteigen, was durch den größeren Haftkoeffizienten von NO_2 im Vergleich zu O_2 zu begründen ist [34]. Trotz dieser starken Deaktivierung konnte beobachtet werden, dass der Prozess durch eine erneute reduzierende Vorbehandlung mit Wasserstoff in Stickstoff vollständig reversibel ist.

Obwohl aus wissenschaftlicher Sicht diese Grenze in der Modellvorstellung existiert, kann das Modell für die Anwendung im Bereich der Autoabgaskatalyse vermutlich dennoch dazu verwendet werden, die Hysterese-Phänomene, insbesondere im NO -Umsatz, hinreichend genau darzustellen, da derartig stark oxidierende Atmosphären-Bedingungen dort praktisch nicht anzutreffen sind.

7

Katalysatoralterung

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln für alle drei Katalysatoren ein global-kinetisches Modell entwickelt und die Güte der Simulationsergebnisse bewertet wurde, widmet sich das nun folgende Kapitel der Katalysatoralterung. Gegenstand der Untersuchungen ist dabei die Veränderung des Hystereseverhaltens sowie die modellmäßige Beschreibung des Umsatzverhaltens.

Hierzu werden in einem ersten Schritt die Veränderungen im Umsatzverhalten der Katalysatoren diskutiert, wenn sukzessive Light-Off/Light-Out-Experimente in Analogie zu den Versuchen 2.1 bis 2.7 auf gealterten Proben durchgeführt werden. In einem nächsten Schritt wird die Reparametrierungsstrategie verwendet, die zur Anpassung der Modelle für die frischen Katalysatoren an die Messungen auf den gealterten Proben verwendet wurde. In einem letzten Schritt werden dann die erhaltenen Simulationsergebnisse dargestellt und diskutiert.

7.1 Veränderung des Hystereseverhaltens

Am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (ITCP) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) wurden im Rahmen eines Kooperationsprojekts Untersuchungen auf den drei hier verwendeten Katalysatoren durchgeführt. Dabei wurden die Parameter Alterungsdauer und -zeit variiert. Auf den gealterten Proben wurde dann die Dispersion gemessen. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass sich alle drei Katalysatoren bei Alterungstemperaturen von 700 sowie 750 °C bei einer

Alterungsdauer von 16h in einem stabilen Zustand befinden und somit keine weitere Abnahme der Dispersion zu verzeichnen ist.

Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden in der hier vorliegenden Arbeit folgende Alterungsbedingungen gewählt:

- Alterungsdauer: 16h
- Feed: 400ppm CO, 100ppm C₃H₆, 7% CO₂, 12% O₂, 10% H₂O in N₂
- Alterungstemperatur: **700 °C** und **750 °C**

Die Alterung der Proben wurde in einem Muffelofen vom Typ C290 des Herstellers Nabertherm durchgeführt. Auf den so gealterten Proben wurden dann sukzessive Light-Off/Light-Out-Experimente jeweils mit einer vorausgehenden reduzierenden Vorbehandlung durchgeführt.

Es wurde jedoch eine reduzierte Messmatrix verwendet, sodass im Feed entweder nur NO (Versuch 3.1) oder alle drei Schadstoff-Komponenten NO, CO und Propen vorliegen (Versuch 3.2). Tabelle 7.1 gibt eine Übersicht über die Versuchsbedingungen.

Versuchsnummer	y_{CO} [ppm]	y_{NO} [ppm]	$y_{C_3H_6}$ [ppm]
3.1	0	500	0
3.2	800	500	300

Tabelle 7.1: Schadstoffkonzentrationen von CO, NO und Propen für die Hysterese-Messungen auf den gealterten Katalysatoren.

Die Versuche wurden auf allen drei Katalysatoren in beiden oben dargestellten Alterungsstufen durchgeführt. Dieser Abschnitt beschreibt zunächst nur die experimentellen Beobachtungen bezüglich der Alterung.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit stellen durchgezogene Linien in diesem Abschnitt wieder nur ein optisches Hilfsmittel dar, um den Verlauf der Messpunkte zu verdeutlichen. Es handelt sich also nicht um Simulationsergebnisse.

7.1.1 Platin-Katalysator

Zu Beginn werden die Ergebnisse der NO-Oxidation auf Pt betrachtet (Abbildung 7.1). Direkt auffällig ist, dass der mittlere NO-Umsatz mit zunehmender Alterungstemperatur abnimmt. Dies entspricht den Erwartungen. Die inverse Hysterese ist in allen Alterungsstufen zu beobachten, wobei scheinbar die Größe im zyklisch stationären Zustand nicht durch die Alterungstemperatur beeinflusst wird. Die Umsatzverläufe des ersten und des zweiten Light-Offs rücken mit zunehmender Alterungstemperatur näher zusammen. Es wurde bereits durch Fridell et al. gezeigt, dass kleinere Platin-Partikel besser oxidiert werden können als größere [32]. Im Umkehrschluss scheinen die Ergebnisse hier auch darzulegen, dass der Katalysator offensichtlich unter sonst gleichen Bedingungen umso besser reduziert werden kann, je größer die Edelmetallpartikel sind.

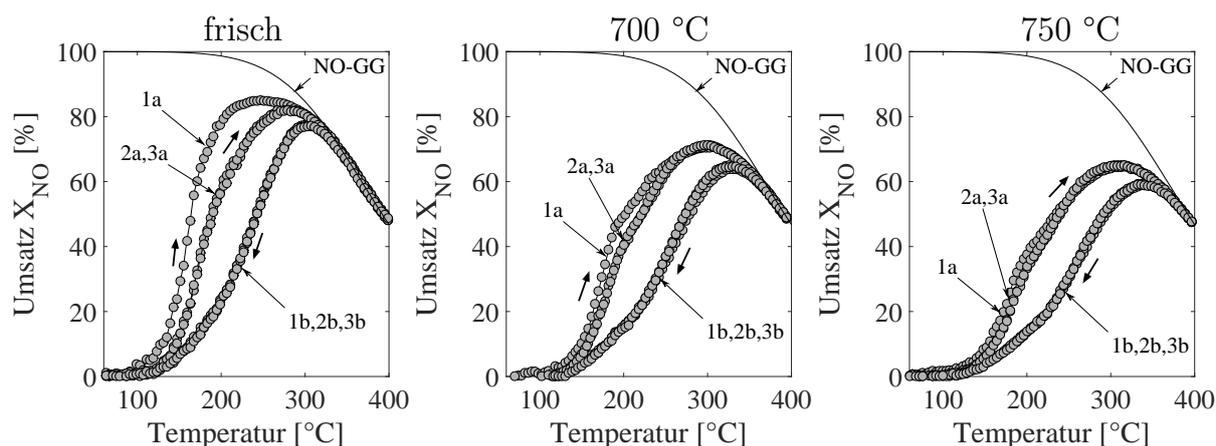


Abbildung 7.1: Messergebnisse aus Versuch 3.1 (NO-only) auf Pt; *links*: frischer Katalysator; *Mitte*: Alterung bei 700 °C; *rechts*: Alterung bei 750 °C; insgesamt jeweils 3 Temperaturzyklen.

Nachfolgend sind die Ergebnisse des Versuchs 3.2 (CO + NO + Propen) in Abbildung 7.2 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass bei höheren Alterungstemperaturen die Light-Off-Temperaturen von CO und Propen zu jeweils höheren Werten verschoben werden, wobei der mittlere NO-Umsatz sinkt. Qualitativ gesehen ähneln sich die Verläufe im frischen und gealterten Zustand jedoch stark, was eine einfache Übertragbarkeit des frischen Modells auf die gealterten Proben vermuten lässt.

Auffällig ist dabei, dass die Oszillationen, die während des ersten Light-Offs im frischen Zustand beobachtet und diskutiert wurden (Abschnitt 5.4.1), im gealterten Zustand signifikant abgeschwächt werden.

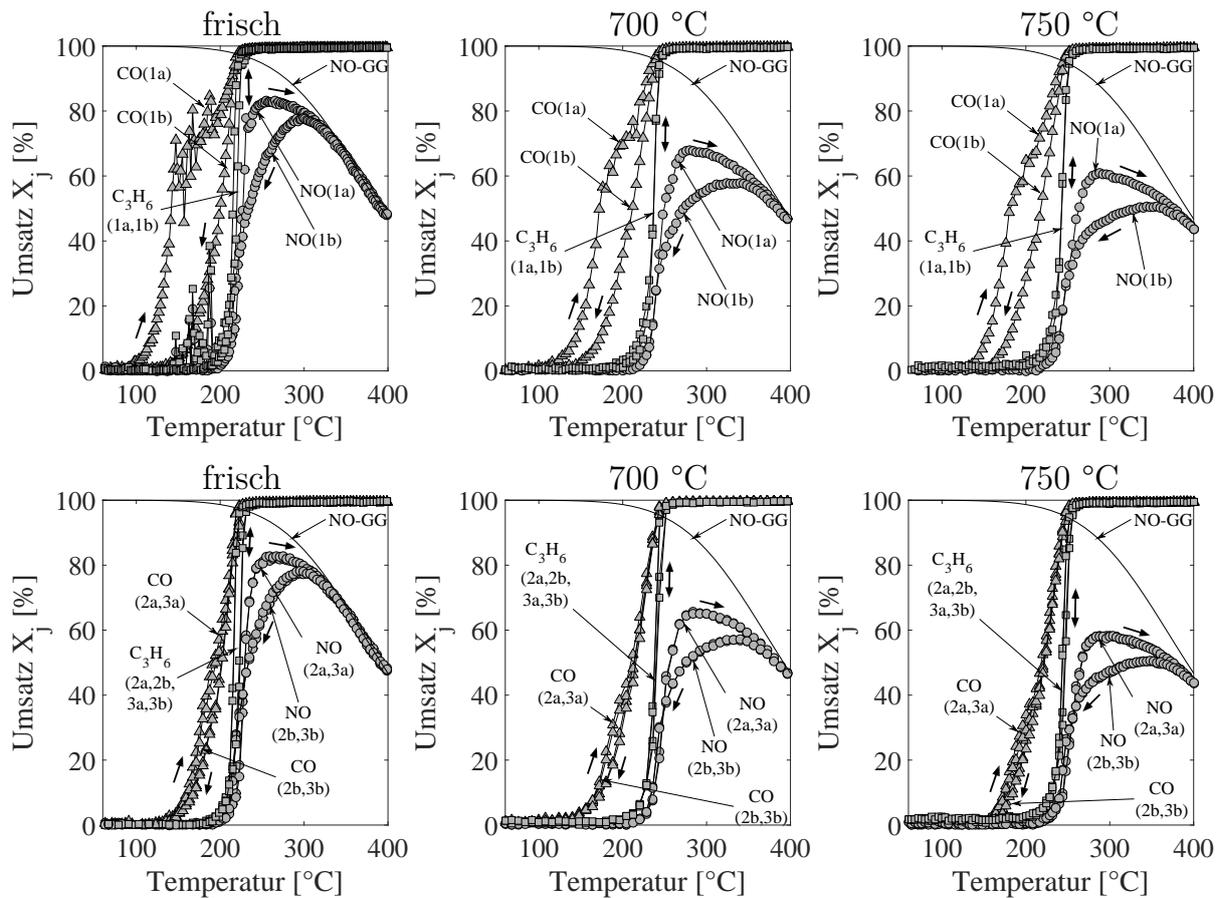


Abbildung 7.2: Messergebnisse aus Versuch 3.2 ($\text{CO}+\text{NO}+\text{C}_3\text{H}_6$) auf Pt; *links*: frischer Katalysator; *Mitte*: Alterung bei 700 °C ; *rechts*: Alterung bei 750 °C ; insgesamt jeweils 3 Temperaturzyklen.

Da dieser initiale Effekt in der Modellbildung für den frischen Katalysator nicht berücksichtigt wurde, wird er auch für die Beschreibung der gealterten Proben vernachlässigt.

7.1.2 Palladium-Katalysator

Auch hier werden zunächst die Ergebnisse des Versuchs 3.1 (NO-only) dargestellt (Abbildung 7.3). Darin zeigt sich, dass der NO-Umsatz im ersten Lauf direkt nach der reduzierten Vorbehandlung (1a) praktisch nicht durch die Alterung beeinflusst wird. Dagegen nimmt in den weiteren Zyklen die Aktivität mit zunehmender Alterungstemperatur ab.

Abbildung 7.4 zeigt die Kombination aus allen drei Schadstoffkomponenten (Versuch 3.2).

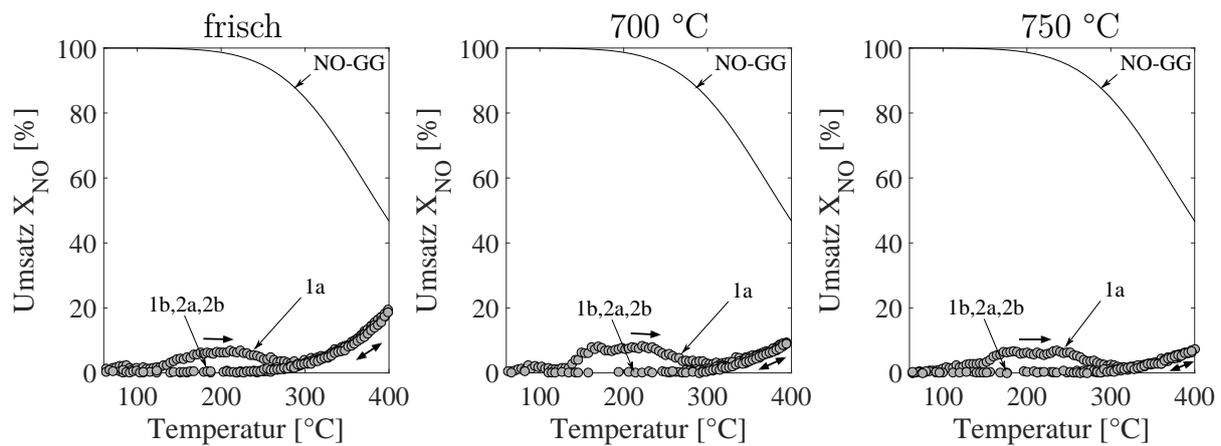


Abbildung 7.3: Messergebnisse aus Versuch 3.1 (NO-only) auf Pd; *links*: frischer Katalysator; *Mitte*: Alterung bei 700 °C; *rechts*: Alterung bei 750 °C; insgesamt jeweils 2 Temperaturzyklen.

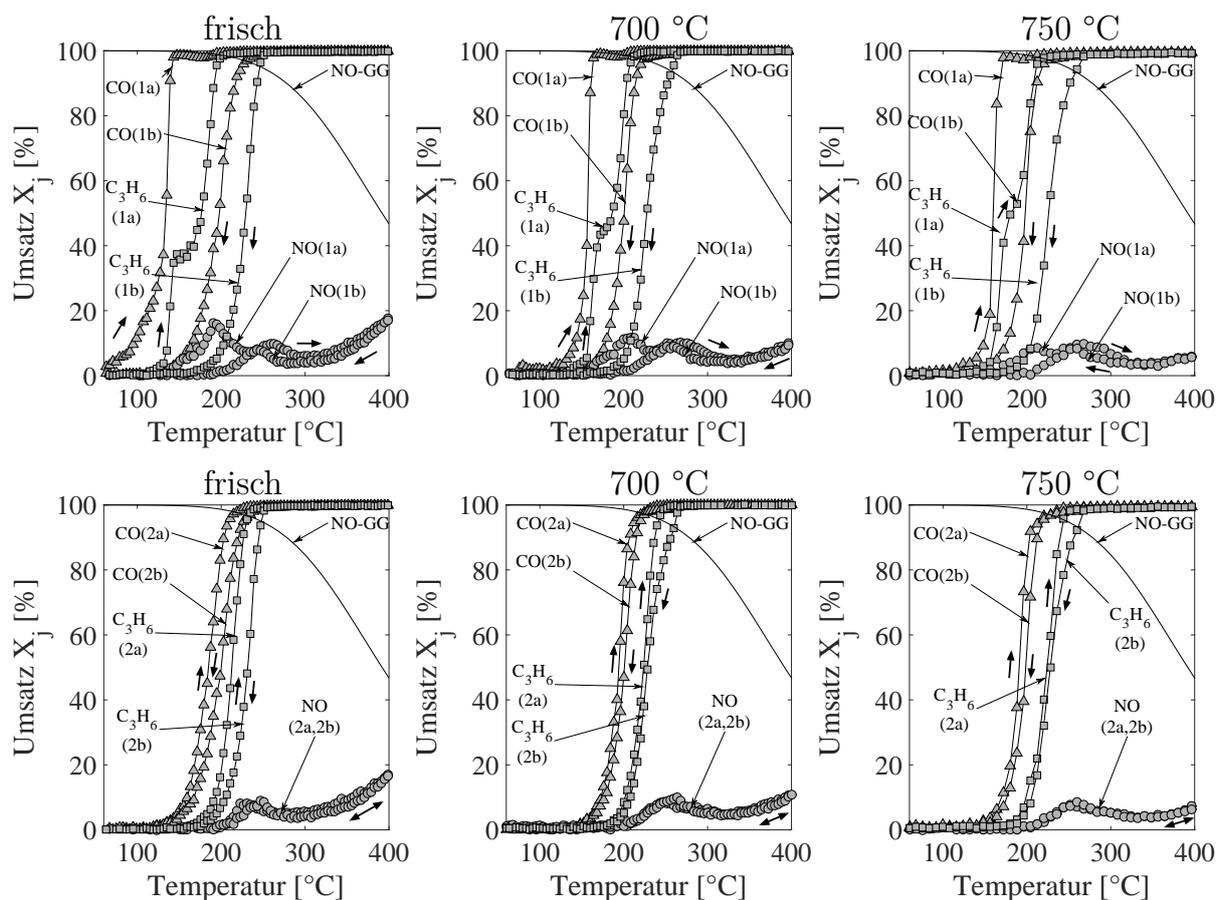


Abbildung 7.4: Messergebnisse aus Versuch 3.2 (CO + NO + C₃H₆) auf Pd; *links*: frischer Katalysator; *Mitte*: Alterung bei 700 °C; *rechts*: Alterung bei 750 °C; insgesamt jeweils 2 Temperaturzyklen.

Mit zunehmender Alterungstemperatur verschmälern sich offenbar die CO- und Propen-Umsatzhysteresen. Außerdem werden die Zünd- und Löschtemperaturen zu höheren Werten verschoben, wenn die Alterungstemperatur erhöht wird. Die beobachteten Sattel im Propen-Umsatz direkt nach der reduzierenden Vorbehandlung werden bei steigender Alterungstemperatur schwächer ausgeprägt. Der Katalysator befindet sich in jedem Fall bereits nach einem Temperaturzyklus im stabilen, zyklisch-stationären Zustand.

7.1.3 Platin/Palladium-Katalysator

Abbildung 7.5 zeigt zunächst die Ergebnisse des Versuchs 3.1 (NO-only) auf dem Mischkatalysator.

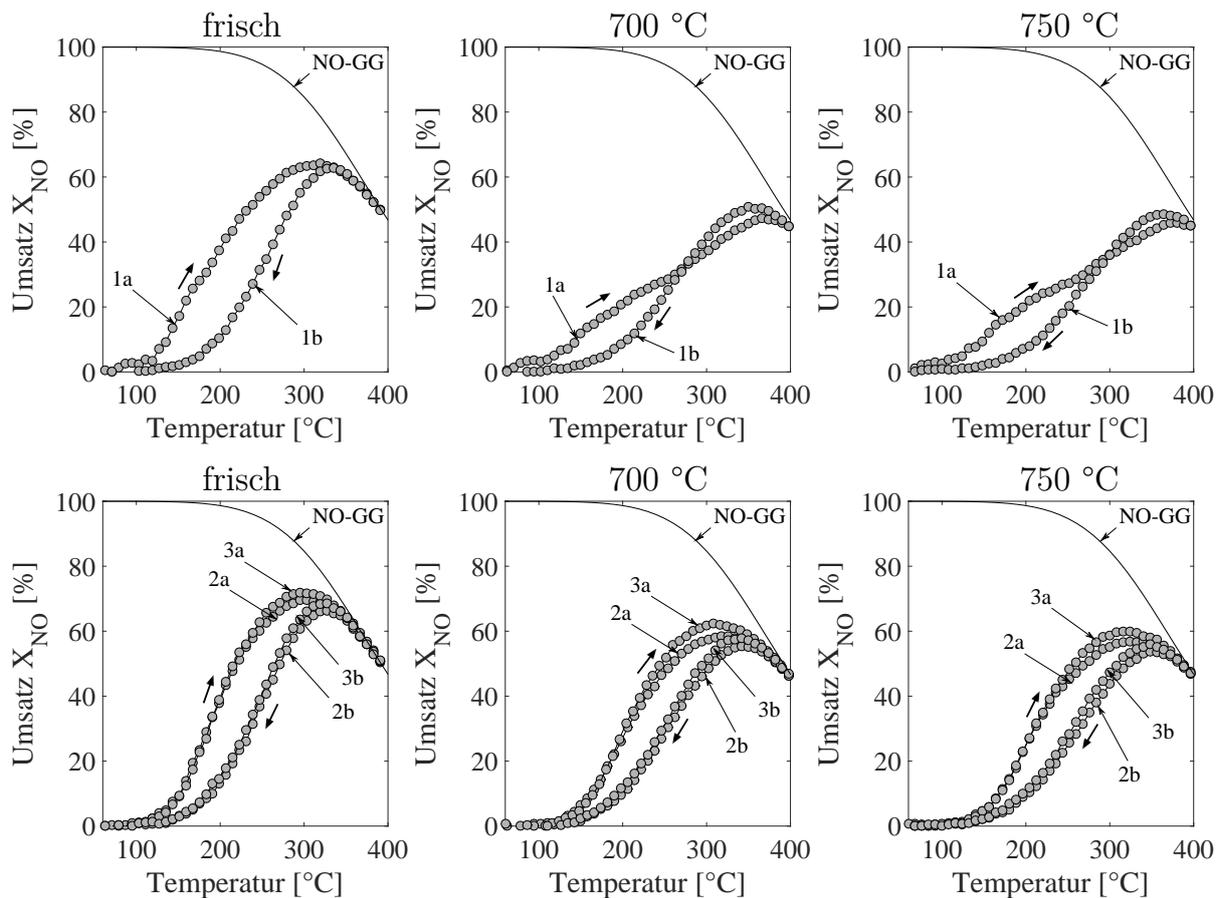


Abbildung 7.5: Messergebnisse aus Versuch 3.1 (NO-only) auf PtPd; *links*: frischer Katalysator; *Mitte*: Alterung bei 700 °C; *rechts*: Alterung bei 750 °C; insgesamt jeweils 2 Temperaturzyklen.

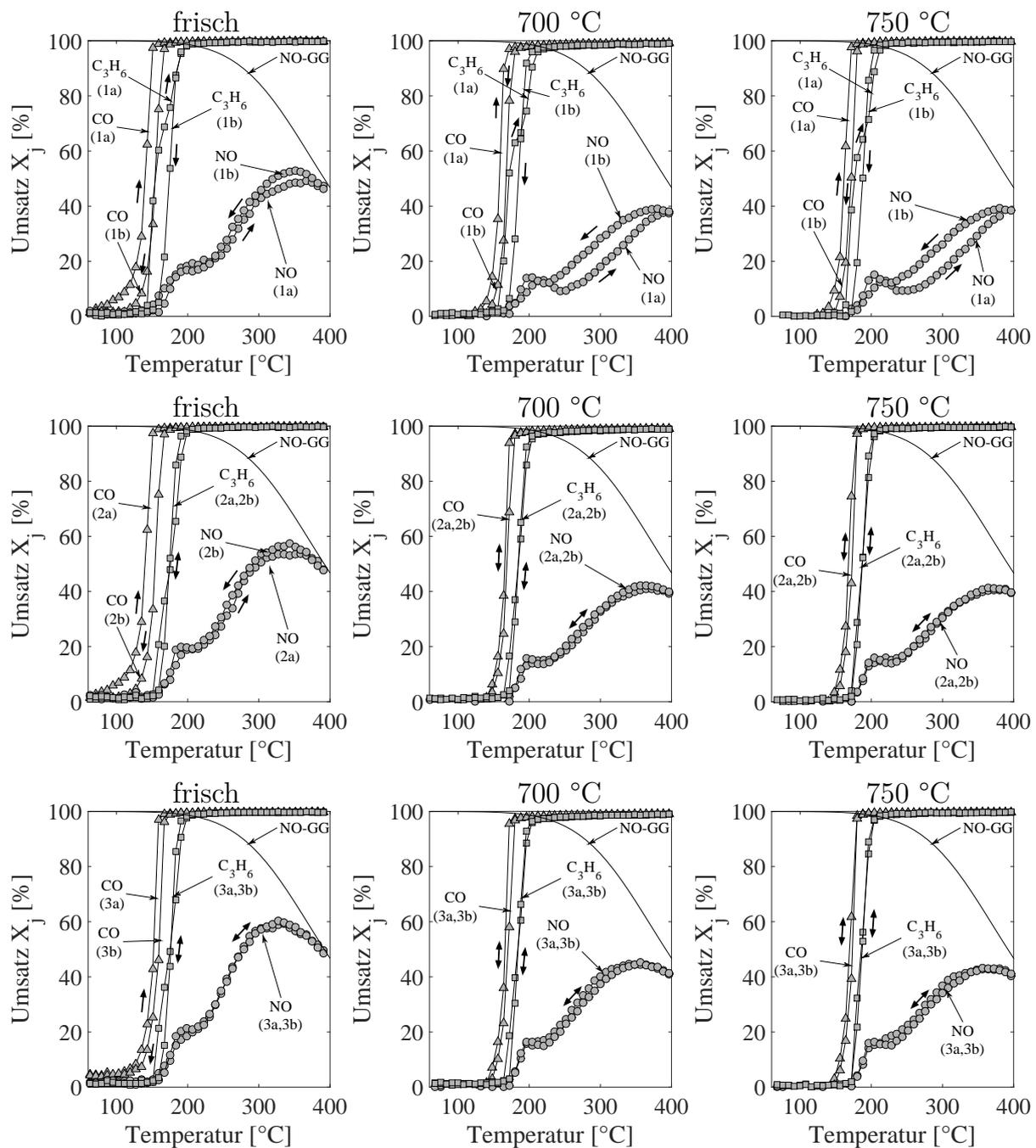


Abbildung 7.6: Messergebnisse aus Versuch 3.2 ($\text{CO} + \text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6$) auf PtPd; *links*: frischer Katalysator; *Mitte*: Alterung bei $700\text{ }^\circ\text{C}$; *rechts*: Alterung bei $750\text{ }^\circ\text{C}$; insgesamt 3 Temperaturzyklen.

Es wurde im frischen Zustand auf dem legierten Katalysator bereits beobachtet, dass der erste Light-Off im Vergleich zu den nachfolgenden den niedrigsten mittleren Umsatz besitzt. Dieser Effekt wird bei zunehmender Alterungstemperatur noch verstärkt: Sowohl bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ als auch bei $750\text{ }^\circ\text{C}$ (Abbildung 7.5, Mitte bzw. rechts) zeigt Rampe 1a praktisch einen linearen Anstieg mit steigender Temperatur. Alle

weiteren Zyklen entsprechen dagegen qualitativ den frischen Ergebnissen, wobei der mittlere NO-Umsatz bei höherer Alterungstemperatur abnimmt.

Die Hinzunahme von CO und Propen in den Feed (Versuch 3.2) wird in Abbildung 7.6 dargestellt. Im frischen Zustand wurde bereits in Kapitel 5 beobachtet, dass die inverse NO-Hysterese praktisch vollständig verschwindet. Stattdessen bildet sich ein Sattel im NO-Umsatz aus. Dieser Effekt ist auch bei allen Alterungsstufen zu beobachten. Auffällig ist darüber hinaus, dass sich der NO-Umsatz im ersten Light-Off (1a) mit zunehmender Alterungstemperatur weiter verschlechtert. Ein Maximum im Umsatz ist bei beiden gealterten Proben bei circa 210 °C zu beobachten. Dieses ist durch die Lachgas-Bildung begründet, die in diesem Bereich stattfindet. In den nachfolgenden Temperaturzyklen wird der NO-Umsatz in beiden Alterungsstufen sukzessive weiter erhöht.

7.2 Reparametrierungsstrategie

In diesem Abschnitt soll nun eine geeignete Reparametrierungsstrategie für die Versuche auf den gealterten Katalysatoren entwickelt werden. In vielen Fällen ist bei der Modellalterung von Katalysatoren der Rückgang der Aktivität durch die Verringerung der katalytisch aktiven Oberfläche begründet. Dies ist bedingt durch die Sinterung der Edelmetall-Partikel. Es wurde bereits in einigen Arbeiten postuliert, dass hier ein direkter Zusammenhang besteht [62, 106]. Bezüglich der CO-, Propen- und NO-Oxidation wurden von Hauff et al. sowie Boll et al. Untersuchungen veröffentlicht, die sich mit der Schnell-Parametrierung von Pt-Katalysatoren im gealterten Zustand befassen [10, 48]. Der Ansatz bestand darin, dass im gealterten Zustand der Katalysator nicht vollständig neu parametrierung wurde, sondern der Aktivitätsabnahme lediglich durch Skalierung der Stoßfaktoren Rechnung getragen wurde.

Dieser Ansatz hat sich dabei für die Propen- und CO-Oxidation gut und für die NO-Oxidation mittelmäßig bewährt. Für Propen und CO ist dies dadurch begründet, dass sich die Reaktionen bei den vorliegenden Partikelgrößen strukturinsensitiv verhalten. Das bedeutet, dass die Aktivität nur von der Anzahl der verfügbaren Oberflächenplätze abhängt und nicht von deren Beschaffenheit. Bei Propen ist diese Insensitivität sogar noch stärker ausgeprägt als bei CO [2]. Für die NO-Oxidation besitzt dieser Ansatz jedoch nur begrenzte Gültigkeit. Der Umsatz wird

dabei für niedrige Temperaturen vom Modell unter- und bei höheren Temperaturen überschätzt. Im Idealfall wäre ein für alle Reaktionsraten zu verwendender Skalierungsfaktor sogar physikalisch motiviert.

Ausgehend von diesen Überlegungen wird nun die Rekalibrierungsstrategie im Folgenden dargestellt. Ausgangspunkt ist dabei die Dispersion:

$$D = \frac{n_{Me}^s}{n_{Me}^{ges}} \quad (7.1)$$

Im Rahmen eines Kooperationsprojekts wurden am ITCP des KIT sowohl für die frischen als auch für die gealterten Proben die Werte der Dispersion bestimmt. Sie beschreiben jeweils das Verhältnis der zugänglichen Oberflächen-Edelmetallatome zur Gesamtanzahl an Edelmetallatomen. Durch die Partikelvergrößerung nimmt dieser Wert bei der Alterung ab. Für den Fall, dass sich die Dispersionsabnahme proportional zur Aktivitätsabnahme des Katalysators verhält, kann der Stoßfaktor $k_{0,i}^x$ der Reaktion i auf einem Katalysator im allgemeinen Alterungszustand x durch Skalierung des Stoßfaktors $k_{0,i}^{ref}$ in einem bekannten Referenzzustand "ref" durch Skalierung mit der relativen Dispersionsabnahme ermittelt werden:

$$k_{0,i}^x = \frac{D_{Me}^x}{D_{Me}^{ref}} \cdot k_{0,i}^{ref} = F_{cat/geo}^{theo} \cdot k_{0,i}^{ref} \quad (7.2)$$

Die so ermittelten Skalierungsfaktoren für alle drei Katalysatoren werden im Folgenden als $F_{cat/geo}^{theo}$ bezeichnet und sind Tabelle 7.2 zu entnehmen.

<i>Pt</i>	frisch	700 °C	750 °C	<i>Pd</i>	frisch	700 °C	750 °C
<i>D</i>	8,625%	5,000%	5,600%	<i>D</i>	9,375%	9,000%	4,700%
$F_{cat/geo}^{theo}$	1,000	0,580	0,649	$F_{cat/geo}^{theo}$	1,000	0,960	0,501

<i>PtPd</i>	frisch	700 °C	750 °C
<i>D</i>	24,125%	14,000%	8,000%
$F_{cat/geo}^{theo}$	1,000	0,580	0,332

Tabelle 7.2: Dispersionen und Skalierungsfaktoren der frischen und der gealterten Katalysatoren. Die Werte für die Dispersionen entstammen einem Kooperationsprojekt mit dem ITCP des KIT.

Da die experimentellen Befunde auf den gealterten Katalysatoren erkennen lassen, dass eine derart simple Skalierung insbesondere den Veränderungen im NO-Umsatz nicht wird Rechnung tragen können, wird hier ein modifizierter Ansatz verwendet, um die Ergebnisse der gealterten Katalysatoren abzubilden. Das Ziel besteht darin, das Umsatzverhalten durch Variation von möglichst wenigen Parametern ausreichend zu beschreiben. Die wesentlichen Schritte sind nachfolgend aufgelistet:

1. Zunächst werden die Raten der NO-Oxidation skaliert (Reaktionen 2, 4 und 6 entsprechend Kapitel 5). Die entsprechenden Skalierungsfaktoren sind mit

$$F_{cat/geo}^{r_2^{Me},fit}, F_{cat/geo}^{r_2^{MeO},fit}, F_{cat/geo}^{r_4,fit} \quad \text{und} \quad F_{cat/geo}^{r_6,fit}$$

bezeichnet. Der Skalierungsfaktor $F_{cat/geo}^{r_6,fit}$ muss dabei insbesondere auf Platin größer sein als 1. Dies ist mit der beobachteten stärkeren Reduktion der größeren Partikeln im gealterten Zustand begründet.

2. Anschließend werden alle anderen Reaktionsraten mit einem gemeinsamen Faktor $F_{cat/geo}^{fit}$ skaliert. Dieser muss kleiner oder gleich 1 sein. Wie die folgende Anpassung zeigt, konnte $F_{cat/geo}^{fit} = F_{cat/geo}^{theo}$ gesetzt werden.

7.3 Simulationsergebnisse

In diesem Abschnitt werden jeweils die Simulationsergebnisse der Versuche 3.1 (NO-only) und 3.2 (CO+NO+Propen) den Experimenten gegenübergestellt. Anschließend werden jeweils die verwendeten Skalierungsfaktoren aufgelistet, und es folgt ein Vergleich mit den theoretischen Werten.

7.3.1 Platin-Katalysator

Die Simulationsergebnisse der reinen NO-Oxidation geben die experimentellen Befunde gut wieder (Versuch 3.1, Abbildungen 7.7 und 7.8). Es zeigt sich, dass das Modell den Umsatz des Light-Outs leicht *überschätzt*. Dagegen wird der Umsatz im Bereich von 250 - 350 °C während des Light-Offs im zyklisch stationären Zustand leicht *unterschätzt*.

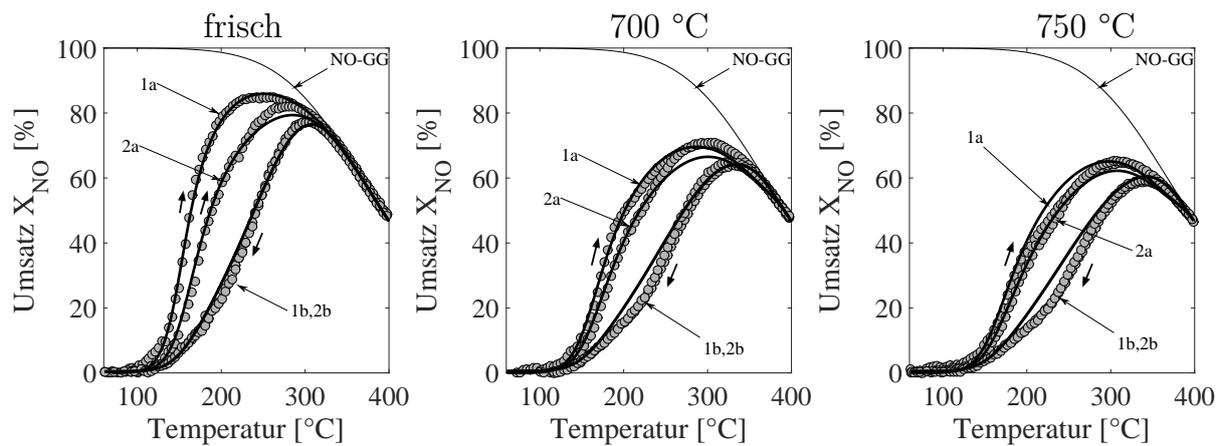


Abbildung 7.7: Mess- und Simulationsergebnisse aus Versuch 3.1 (NO-only) auf Pt; *links*: frischer Katalysator; *Mitte*: Alterung bei 700 °C; *rechts*: Alterung bei 750 °C; insgesamt jeweils 2 Temperaturzyklen.

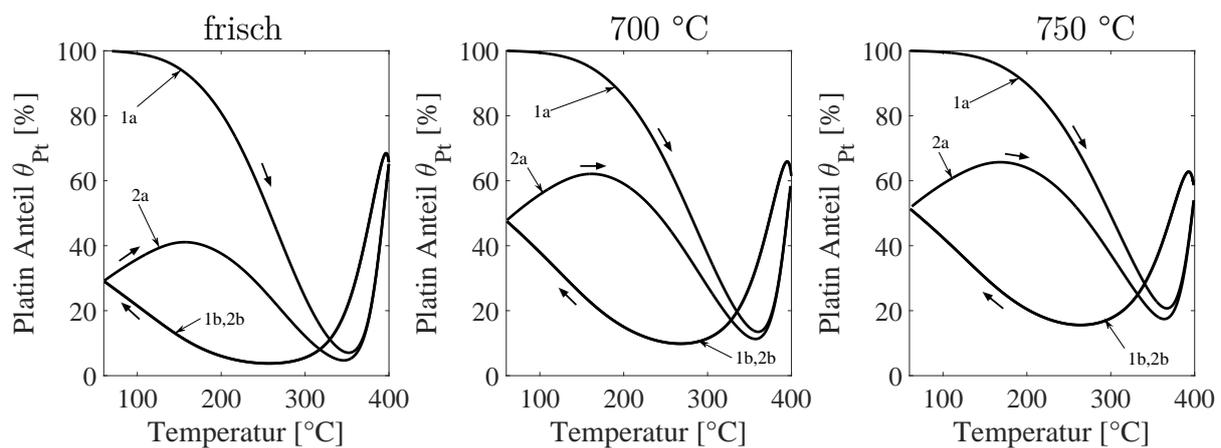


Abbildung 7.8: Simulierter Pt-Anteil für Versuch 3.1 (NO-only) auf Pt; *links*: frischer Katalysator; *Mitte*: Alterung bei 700 °C; *rechts*: Alterung bei 750 °C; insgesamt jeweils 2 Temperaturzyklen.

Für den Mix aller drei Schadstoffe (Versuch 3.2, Abbildungen 7.9 und 7.10) beschreibt das Modell den frischen Zustand sehr gut. Für die gealterten Katalysatoren wird jedoch der NO-Umsatz bei erhöhten Temperaturen schlecht durch das Modell abgebildet. Außerdem ist auffällig, dass CO in beiden Alterungsstufen etwas zu früh zündet. Bei einer Alterungstemperatur von 700 °C bewirkt die Skalierung mit dem relativen Dispersionsverlust, dass der Propen-Light-Off korrekt wiedergegeben wird. Dies trifft dagegen nicht auf die bei 750 °C gealterte Probe zu. Die Dispersionsmessungen am ITCP ergeben, dass die Dispersion der bei 750 °C gealterten Probe leicht höher liegt als die der bei 700 °C gealterten Probe.

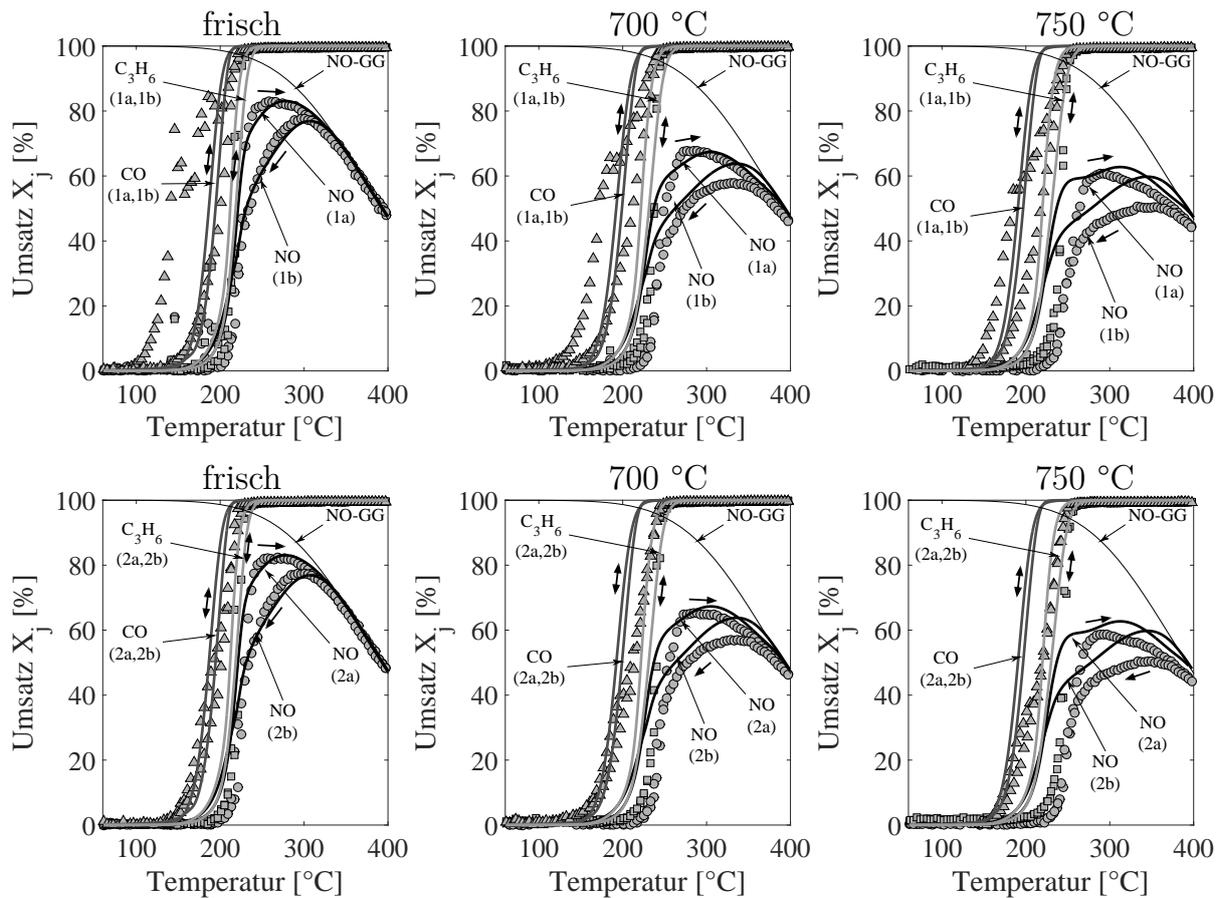


Abbildung 7.9: Mess- und Simulationsergebnisse aus Versuch 3.2 ($\text{CO}+\text{NO}+\text{C}_3\text{H}_6$) auf Pt; *links*: frischer Katalysator; *Mitte*: Alterung bei $700\text{ }^\circ\text{C}$; *rechts*: Alterung bei $750\text{ }^\circ\text{C}$.

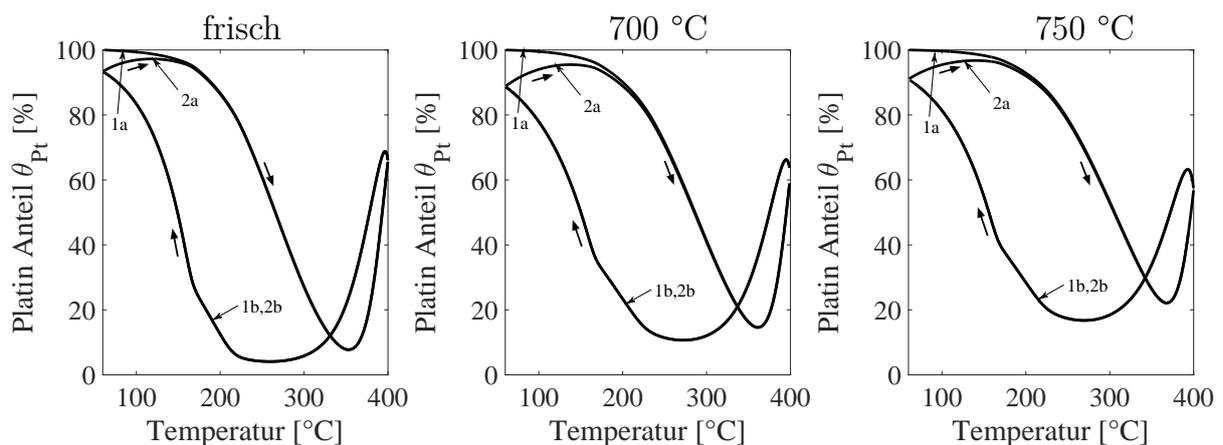


Abbildung 7.10: Simulierter Pt-Anteil für Versuch 3.2 ($\text{CO}+\text{NO}+\text{C}_3\text{H}_6$) auf Pt; *links*: frischer Katalysator; *Mitte*: Alterung bei $700\text{ }^\circ\text{C}$; *rechts*: Alterung bei $750\text{ }^\circ\text{C}$.

Dies könnte darauf hindeuten, dass in diesem Fall die katalytisch aktive Oberfläche nicht mit der Dispersion korreliert.

Die verwendeten Skalierungsfaktoren sind Tabelle 7.3 zu entnehmen. Wie bereits bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse in Abschnitt 7.1 festgestellt wurde, muss der Skalierungsfaktor der Reaktion 6 (PtO-Reduktion durch NO) mit einem Wert skaliert werden, welcher größer ist als eins. Außerdem wird die NO-Oxidation separat zu den übrigen Raten skaliert. Offenbar reicht die Skalierung der übrigen Reaktionsraten mit dem relativen Dispersionsverlust nicht aus, um den NO-Umsatz in Gegenwart weiterer Schadstoff-Komponenten ausreichend genau vorherzusagen. Gleiches gilt für die CO-Oxidation, welche jedoch durch die Simulation besser erfasst wird als NO.

<i>Pt</i>	frisch	700 °C	750 °C
$F_{cat/geo}^{theo}$	1,000	0,580	0,649
$F_{cat/geo}^{fit}$	1,000	0,580	0,649
$F_{cat/geo}^{r_2^{Pt},fit}$	1,000	0,350	0,250
$F_{cat/geo}^{r_2^{PtO},fit}$	1,000	0,350	0,250
$F_{cat/geo}^{r_4,fit}$	1,000	0,700	0,500
$F_{cat/geo}^{r_6,fit}$	1,000	1,700	1,700

Tabelle 7.3: Theoretische (*oben*) und gefittete Skalierungsfaktoren (*unten*) des frischen und der gealterten Pt-Katalysatoren.

7.3.2 Palladium-Katalysator

Die Simulations- und Messergebnisse der NO-Oxidation (Versuch 3.2) auf Palladium sind den Abbildungen 7.11 und 7.12 zu entnehmen.

Das Modell beschreibt die experimentellen Befunde sehr exakt. Wie sowohl aus der Diskussion der Messergebnisse (Abschnitt 7.1) als auch aus den Werten in Tabelle 7.4 hervorgeht, ändert sich die Aktivität der NO-Oxidation im gealterten Zustand direkt nach der reduzierenden Vorbehandlung lediglich marginal.

Allerdings nimmt die Reaktivität auf der oxidierten Pd-Oberfläche stärker ab, als es eine Skalierung mit dem relativen Dispersionsverlust vermuten ließe.

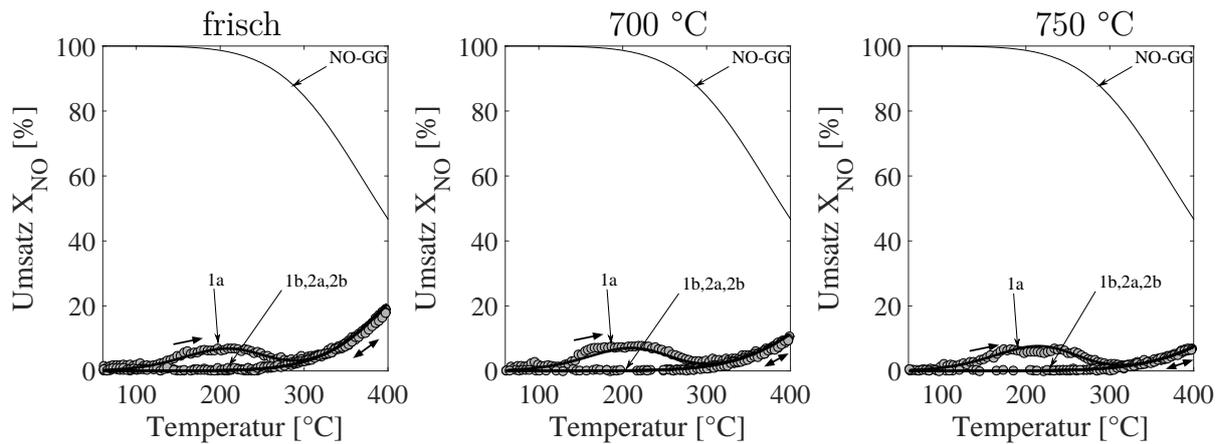


Abbildung 7.11: Mess- und Simulationsergebnisse aus Versuch 3.1 (NO-only) auf Pd-only; *links*: frischer Katalysator; *Mitte*: Alterung bei 700 °C; *rechts*: Alterung bei 750 °C; insgesamt jeweils 3 Temperaturzyklen.

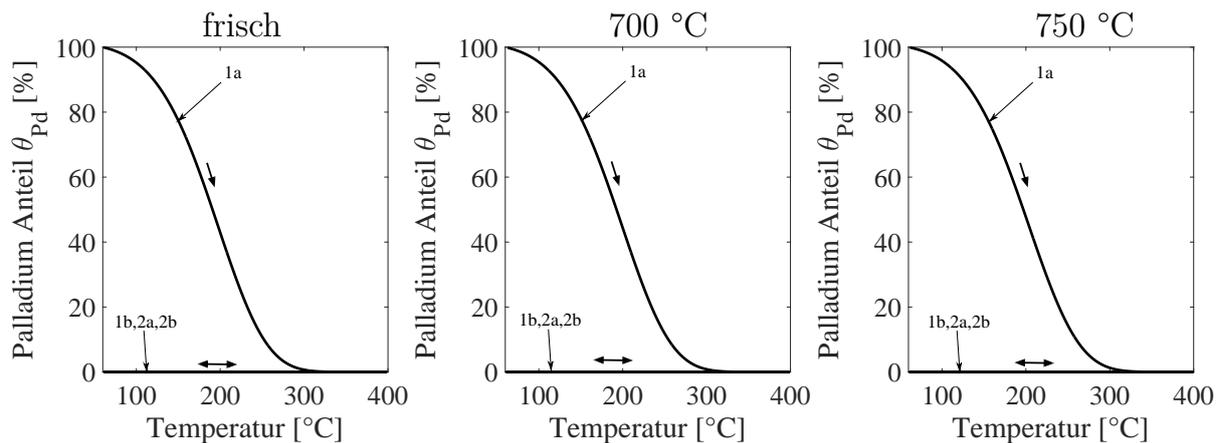


Abbildung 7.12: Simulierter Pd-Anteil aus Versuch 3.1 (NO-only) auf Pd-only; *links*: frischer Katalysator; *Mitte*: Alterung bei 700 °C; *rechts*: Alterung bei 750 °C.

Für den Fall, dass sich alle drei Schadstoffkomponenten im Feed befinden (Versuch 3.2, Abbildungen 7.13 und 7.14), wird der NO-Umsatz im zyklisch-stationären Zustand mit hinreichender Genauigkeit beschrieben.

Während der ersten Rampe (1a) zündet der Katalysator im Modell leicht verfrüht, und der Umsatz wird anschließend etwas überschätzt. Der Propen-Umsatz wird durch die Skalierung mit dem physikalisch motivierten Wert gut wiedergegeben, wohingegen der CO-Light-Off bei zu niedrigen Temperaturen prognostiziert wird. Die verwendeten Skalierungsfaktoren sind Tabelle 7.4 zu entnehmen.

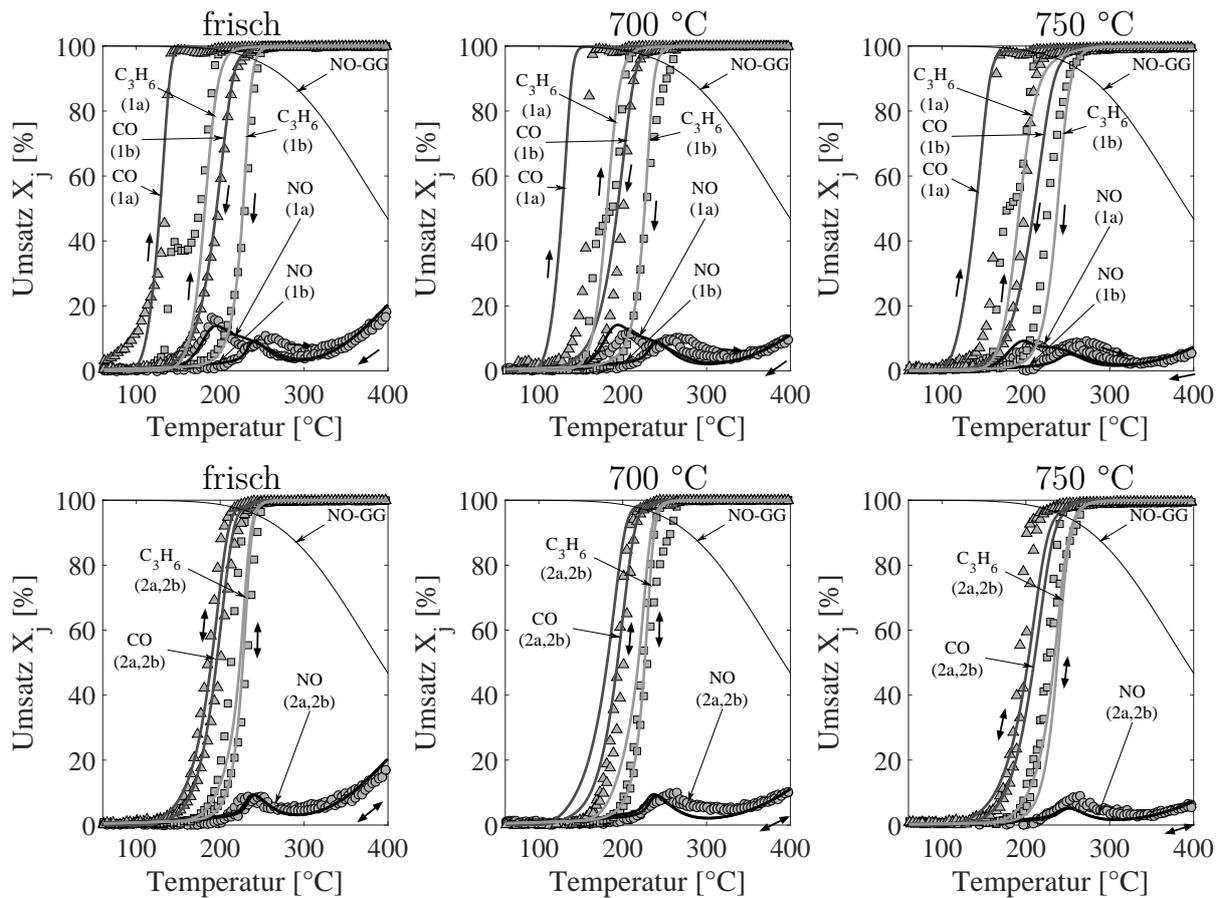


Abbildung 7.13: Mess- und Simulationsergebnisse aus Versuch 3.2 ($\text{CO}+\text{NO}+\text{C}_3\text{H}_6$) auf Pd-only; *links*: frischer Katalysator; *Mitte*: Alterung bei 700 °C; *rechts*: Alterung bei 750 °C; insgesamt jeweils 2 Temperaturzyklen.

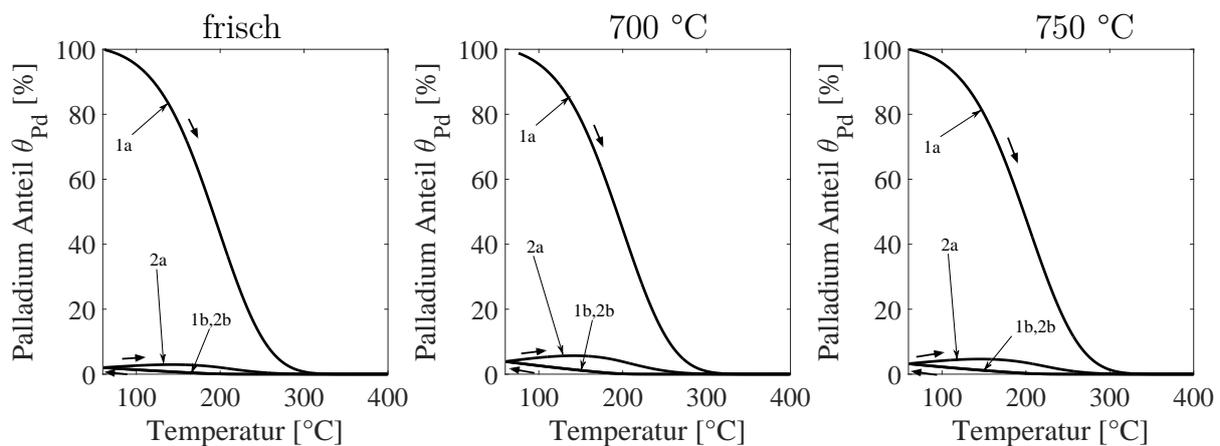


Abbildung 7.14: Simulierter Pd-Anteil aus Versuch 3.2 ($\text{CO}+\text{NO}+\text{C}_3\text{H}_6$) auf Pd-only; *links*: frischer Katalysator; *Mitte*: Alterung bei 700 °C; *rechts*: Alterung bei 750 °C.

Pd	frisch	700 °C	750 °C
$F_{cat/geo}^{theo}$	1,000	0,960	0,470
$F_{cat/geo}^{fit}$	1,000	0,960	0,470
$F_{cat/geo}^{r_2^{Pd}, fit}$	1,000	0,960	0,960
$F_{cat/geo}^{r_2^{PdO}, fit}$	1,000	0,500	0,322
$F_{cat/geo}^{r_4, fit}$	1,000	0,960	0,874
$F_{cat/geo}^{r_6, fit}$	1,000	0,960	0,470

Tabelle 7.4: Theoretische (*oben*) und gefittete Skalierungsfaktoren (*unten*) des frischen und der gealterten Pd-Katalysatoren.

7.3.3 Platin/Palladium-Katalysator

Die Modellbildung für den Mischkatalysator wurde in Kapitel 5 lediglich anhand des zyklisch-stationären Zustands vorgenommen. Für die gealterten Proben ist es daher sinnvoll, ebenfalls nur diesen eingeschwungenen Zustand zu betrachten. Für die reine NO-Oxidation (Versuch 3.1) ist aus den Abbildungen 7.15 und 7.16 ersichtlich, dass dieser sehr gut durch das Modell beschrieben wird.

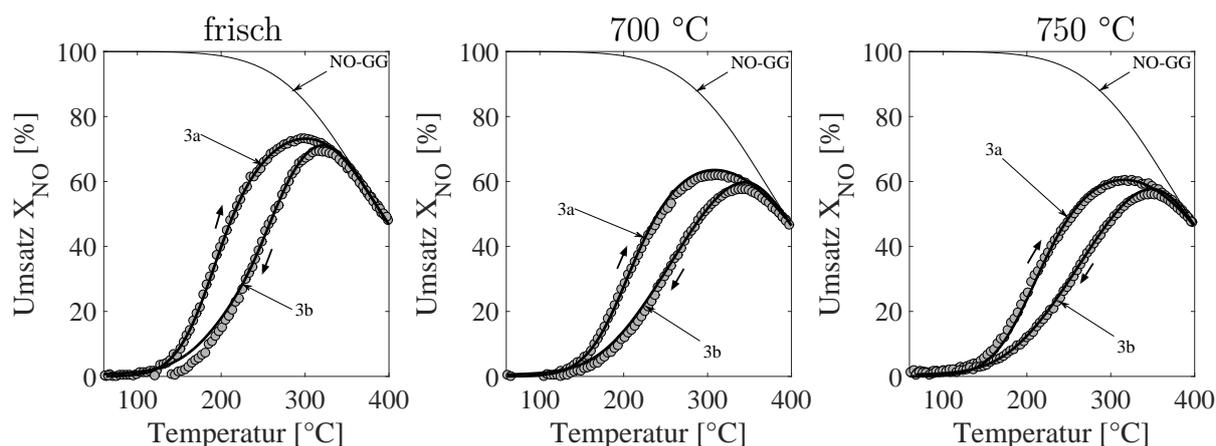


Abbildung 7.15: Mess- und Simulationsergebnisse aus Versuch 3.1 (NO-only) auf PtPd; *links*: frischer Katalysator; *Mitte*: Alterung bei 700 °C; *rechts*: Alterung bei 750 °C; insgesamt jeweils 2 Temperaturzyklen.

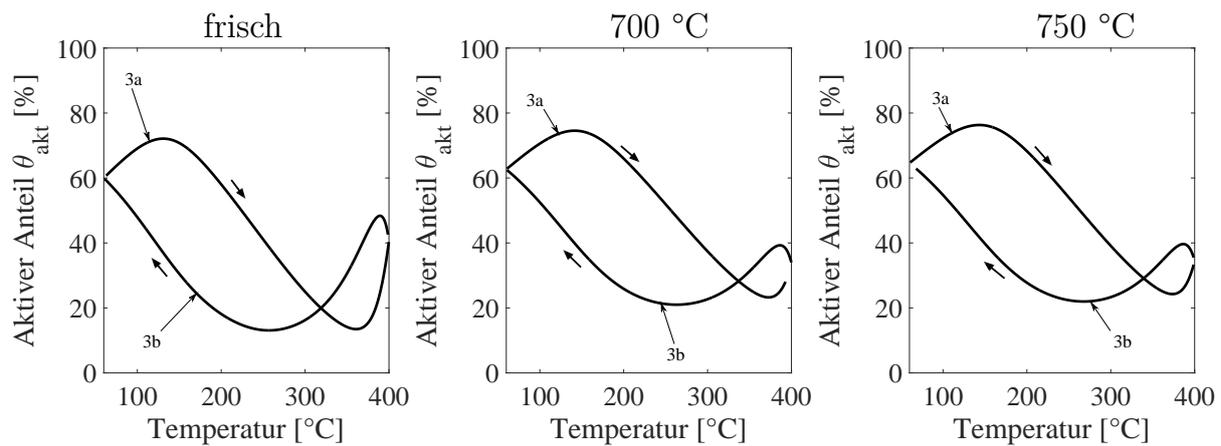


Abbildung 7.16: Simulierter aktiver Anteil aus Versuch 3.1 (NO-only) auf PtPd; *links*: frischer Katalysator; *Mitte*: Alterung bei 700 °C; *rechts*: Alterung bei 750 °C.

Interessant ist, dass der Skalierungsfaktor für die Brutto-Rate der Oxidation auf der aktiveren Oberfläche A der relativen Dispersionsabnahme entspricht, wohingegen die Rate auf der inaktiveren Oberfläche I deutlich stärker durch die Alterung verringert wird (Tabelle 7.5).

Da bereits im frischen Zustand der NO-Umsatz in Gegenwart von CO und Propen bei Temperaturen oberhalb von 200 °C schlecht prädiziert wurde, ist für die beiden Alterungsstufen damit zu rechnen, dass die Güte der Simulationsergebnisse weiter abnimmt, was in Abbildung 7.17 bestätigt wird.

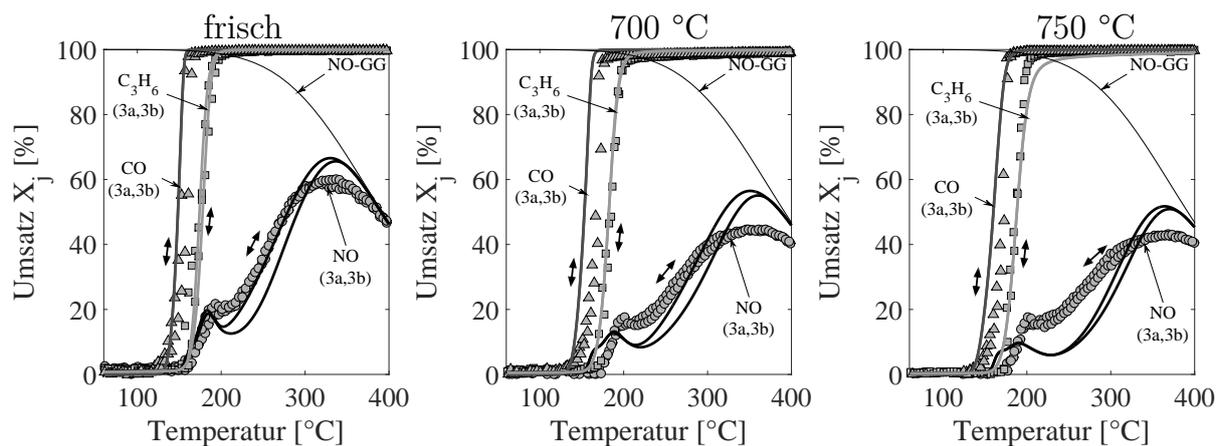


Abbildung 7.17: Mess- und Simulationsergebnisse aus Versuch 3.2 (CO+NO+C₃H₆) auf PtPd; *links*: frischer Katalysator; *Mitte*: Alterung bei 700 °C; *rechts*: Alterung bei 750 °C; insgesamt jeweils 2 Temperaturzyklen.

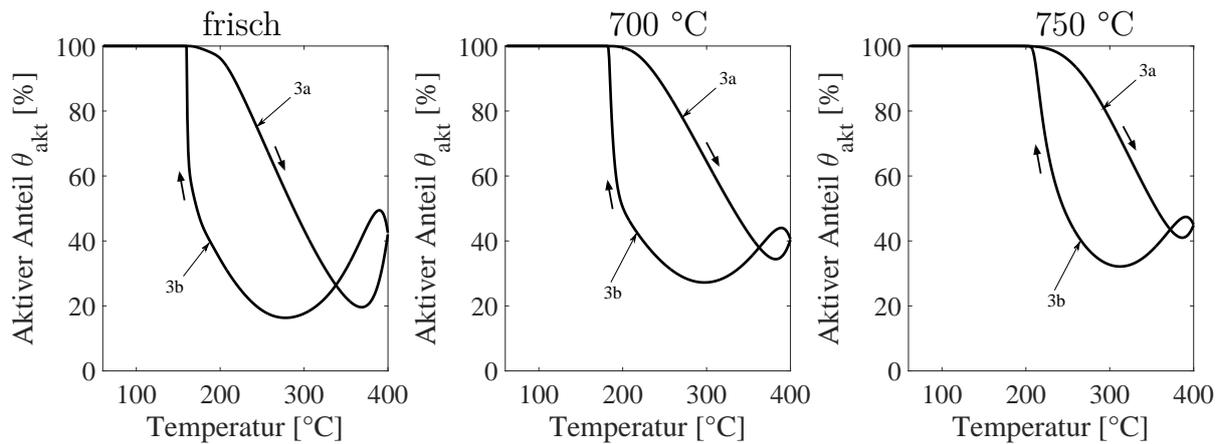


Abbildung 7.18: Simulierter aktiver Anteil aus Versuch 3.2 ($\text{CO}+\text{NO}+\text{C}_3\text{H}_6$) auf PtPd; *links*: frischer Katalysator; *Mitte*: Alterung bei 700 °C; *rechts*: Alterung bei 750 °C.

Der simulierte Verlauf des aktiven Anteils über der Temperatur wird in Abbildung 7.18 dargestellt. Während im Experiment der NO-Umsatz kein Hystereseverhalten aufweist, bildet sich dieses in der Simulation schwach aus.

Generell verläuft der NO-Umsatz im Modell steiler als im experimentellen Befund. Ebenfalls ohne Hysterese stellen sich die experimentellen Umsätze von CO und Propen dar. Dieses Verhalten kann durch das Modell erfasst werden. Auch die Light-Off-Temperaturen werden gut abgebildet, wenn die jeweiligen Raten mit der relativen Dispersionsabnahme skaliert werden. Die verwendeten Skalierungsfaktoren sind Tabelle 7.5 zu entnehmen.

PtPd	frisch	700 °C	750 °C
$F_{cat/geo}^{theo}$	1,000	0,580	0,332
$F_{cat/geo}^{fit}$	1,000	0,580	0,332
$F_{cat/geo}^{r_2^A, fit}$	1,000	0,580	0,490
$F_{cat/geo}^{r_2^I, fit}$	1,000	0,128	0,128
$F_{cat/geo}^{r_4, fit}$	1,000	0,440	0,440
$F_{cat/geo}^{r_6, fit}$	1,000	0,849	0,849

Tabelle 7.5: Theoretische (*oben*) und gefittete Skalierungsfaktoren (*unten*) des frischen und der gealterten PtPd-Katalysatoren.

7.3.4 Zusammenfassung

Es soll nun noch qualitativ zusammengefasst werden, wie gut die Simulation die Ergebnisse auf den gealterten Katalysatoren abbilden kann. Betrachtet wird lediglich Versuch 3.2, da dieser die größere praktische Relevanz besitzt. Mögliche Merkmalsausbildungen sind "gut" (+), "mittel" (o) und "schlecht" (-).

Für PtPd wird wiederum nur bewertet, wie gut der zyklisch-stationäre Zustand erfasst wird. Die Übersicht ist in Tabelle 7.6 dargestellt. Es ist abschließend zu erkennen, dass auf allen drei Katalysatoren die Alterungskorrelation teilweise angewendet werden kann. Entsprechend den Erwartungen aus der bekannten stark ausgeprägten Strukturinsensitivität der Propen-Oxidation funktioniert hier die Anwendung am besten. Wegen der teilweise vorhandenen Struktursensitivität der CO-Oxidation, insbesondere im frischen Zustand, ist die Anwendung nur begrenzt möglich. Für eine Beschreibung der NO-Oxidation bis in den gealterten Zustand müssen entweder weitere, bisher unverstandene Phänomene, insbesondere auf PtPd, in der Modellbildung berücksichtigt werden, oder es könnte versucht werden, die Parameter zu identifizieren, die neben dem Stoßfaktor modifiziert werden müssten, um die Simulationsergebnisse zu verbessern.

CO	frisch	700 °C	750 °C
<i>Pt</i>	+	o	o
<i>Pd</i>	+	o	o
<i>PtPd</i>	+	+	+
Propen	frisch	700 °C	750 °C
<i>Pt</i>	+	o	o
<i>Pd</i>	+	+	+
<i>PtPd</i>	+	+	+
NO	frisch	700 °C	750 °C
<i>Pt</i>	+	o	-
<i>Pd</i>	+	+	+
<i>PtPd</i>	o	-	-

Tabelle 7.6: Qualitative Zusammenfassung der Qualität der Simulationsergebnisse auf den frischen und auf den gealterten Katalysatoren.

8

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst für die drei Katalysatoren jeweils getrennt zunächst eine Messkampagne durchgeführt, bei der verschiedene CO-, NO- und Propen-Konzentrationen in einem typischen mageren Abgasstrom im Feed vorgegeben wurden. Sodann wurden mehrere zyklische Light-Off/Light-Out-Versuche gefahren, um zunächst die unterschiedlichen reversiblen De- und Reaktivierungseffekte zu identifizieren. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde ein phänomenologisch motiviertes, globalkinetisches Modell für die drei Katalysatoren entwickelt. Ausgangspunkt hierfür war das bestehende Edelmetall-Oxidationsmodell, welches von Hauff et al. für die NO Oxidation entwickelt worden war [44, 49].

Bei Temperaturen oberhalb von 300 °C beginnen der Pt- und der Pd-only Katalysator zu oxidieren, was zu einer Deaktivierung führt. Diese kann auf Platin einerseits durch thermischen Zerfall bei Temperaturen um 400 °C rückgängig gemacht werden. Andererseits ist auch eine Reaktivierung bei niedrigen Temperaturen möglich, sofern sich CO, NO und/oder HC im Feed befinden.

Palladium erreicht bereits nach einem Zyklus einen stabilen oxidierten Zustand. Es ist lediglich eine schwache Reduktion der Oberfläche durch CO und somit eine für die Anwendung vernachlässigbare Aktivitätszunahme zu verzeichnen. Auf dem Mischkatalysator verschwinden die Hysteresephänomene weitestgehend, sofern sich alle drei Schadstoffkomponenten im Feed befinden.

Das hier entwickelte makrokinetische Modell wurde kalibriert und ist in der Lage, die experimentellen Befunde auf dem Pt- und Pd-only Katalysator im frischen Zustand gut wiederzugeben und dabei insbesondere die Wechselwirkung mit den Schad-

stoffen CO und HC abzubilden. Dabei umfasst das Modell neben dem klassischen LHHW-Ansatz für die Reaktionskinetiken lediglich *einen* zusätzlichen Speicherterm θ_{Me} , durch den die beobachteten Hystereseeffekte im Schadstoffumsatz sehr gut abgebildet werden können.

Für den legierten Katalysator hat sich gezeigt, dass der mittlere NO-Umsatz über mehrere Zyklen sukzessive ansteigt. Dieses Phänomen ist bislang ungeklärt, weshalb im Rahmen der Modellierung nur der zyklisch-stationäre Zustand beschrieben wird. Selbst hier wird der NO-Umsatz oberhalb von 250 °C in Verbindung mit CO und/oder HC im Feed durch das Modell überschätzt.

Zur Untersuchung des Verhaltens von gealterten Katalysatoren wurden zunächst verschiedene repräsentative Alterungszustände ausgewählt und dementsprechende Proben präpariert. Auf diesen wurden Light-Off/Light-Out-Messungen durchgeführt, um die Übertragbarkeit des Modells für die frischen Katalysatoren auf die gealterten Proben zu überprüfen. Es hat sich gezeigt, dass die Skalierung der Stoßfaktoren mit der relativen Dispersionsabnahme ausreicht, um zufriedenstellende Ergebnisse für die Propen-Oxidation zu erhalten. Aufgrund der offensichtlich stärker ausgeprägten Struktursensitivität der CO-Oxidation auf den Einzelmetallen reicht hier eine Skalierung des Stoßfaktors mit der relativen Dispersionsabnahme nicht aus für eine zufriedenstellende Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse. Dagegen funktioniert dieser Ansatz auf dem legierten Katalysator durchaus zufriedenstellend. Der NO-Umsatz wird auf Pd-only gut durch die Skalierung mit der relativen Dispersionsabnahme wiedergegeben. Dagegen reicht selbst eine Rekalibrierung der Stoßfaktoren auf den Katalysatoren, die Pt enthalten, nicht aus, um die experimentellen NO-Umsätze abzubilden.

Aus den dargestellten Erkenntnissen lassen sich mehrere Ansätze für zukünftige Arbeiten ableiten. Zunächst einmal könnten Hysterese-messungen auf verschiedenen legierten Katalysatoren durchgeführt werden um zu ermitteln, wie sich das Pt:Pd-Verhältnis auf die De- und Reaktivierung auswirkt. Da in der vorliegenden Arbeit lediglich *ein* legierter Katalysator verwendet wurde, kann an dieser Stelle keine Aussage darüber getroffen werden.

Darüber hinaus haben die Messungen auf dem legierten Katalysator gezeigt, dass dieser nach einer reduzierenden Vorbehandlung über einen längeren Zeitraum eingefahren werden muss, bis sich ein gleichbleibender Hysterese-Zustand einstellt. Wünschenswert wäre daher die Identifikation einer Vorbehandlung, die den Katalysator möglichst schnell in einen möglichst praxisrelevanten Zustand bringt.

Da auf dem Mischkatalysators eine große Vielfalt an unterschiedlichen Edelmetall-Partikeln hinsichtlich Zusammensetzung und Struktur vorliegt, lassen sich diese im Rahmen einer kinetischen Modellentwicklung nach derzeitigem Kenntnisstand schlecht zu wenigen repräsentativen Parametern zusammenfassen. Daher wäre es möglicherweise zielführend, zunächst die Vorgänge an definierten Edelmetall-Partikeln zu untersuchen, um deren Veränderungen zu identifizieren. Unter Umständen ließen sich diese Erkenntnisse dann wiederum auf kommerzielle, seriennahe Katalysatoren in Form eines globalkinetischen Modells übertragen.

A

Modellparameter

Für das in der vorliegenden Arbeit verwendete makrokinetische Modell werden sowohl geometrische als auch kinetische Parameter benötigt. Die verwendeten Werte für diese Parameter sind Bestandteil dieses Kapitels.

A.1 Geometrische Katalysator-Parameter

Um die an der Katalysatoroberfläche ablaufenden Transportprozesse zu charakterisieren, werden geometrische Katalysatorparameter benötigt. Diese beschreiben die Katalysatoren in ihrer Größe und Beschaffenheit und beeinflussen damit den Stofftransport zwischen der Gasphase und der Katalysatoroberfläche.

Die spezifische geometrische Oberfläche eines Katalysatorkanals a_v ist darstellbar als Quotient aus der sich durch die Wabenstruktur ergebenden äußeren Oberfläche eines Kanals und dem Kanalvolumen:

$$a_v = \frac{A_{geo}}{V_{Kanal}} \left[\frac{m^2}{m^3} \right] \quad (\text{A.1})$$

Ein weiterer makroskopischer Parameter ist der Leerraumanteil ϵ . Dieser beschreibt das Verhältnis zwischen dem Leervolumen der Katalysatorprobe und ihrem Gesamtvolumen. Dabei handelt es sich bei dem Leerraum V_{leer} um das vom Gas durchströmte Volumen eines Kanals und beim Wert V_{Kanal} um das Volumen eines gesamten Kanals inklusive des keramischen Trägers.

Für den Leerraumanteil eines Katalysatorkanals gilt:

$$\epsilon = \frac{V_{leer}}{V_{Kanal}} [-] \quad (\text{A.2})$$

Durch die Ermittlung der ϵ -Werte soll ein Vergleich über die Gleichmäßigkeit der Beschichtung der drei unterschiedlichen Katalysatorproben angestellt werden. Für die drei Probekatalysatoren Pt-only, Pd-only und PtPd ergeben sich die in Tabelle A.1 aufgeführten Werte für die spezifische geometrische Oberfläche und den Leerraumanteil. Diese wurden mittels REM¹-Aufnahmen der Modellkatalysatoren ermittelt. Die in der Tabelle aufgeführten Katalysatoren sind verschiedenen Monolithblöcken entnommen, die zur Unterscheidung nummeriert sind. Die REM-Aufnahmen der Katalysatorproben Pt-1, Pd-1 und PtPd-1 sind beispielhaft in Abbildung A.1 dargestellt.

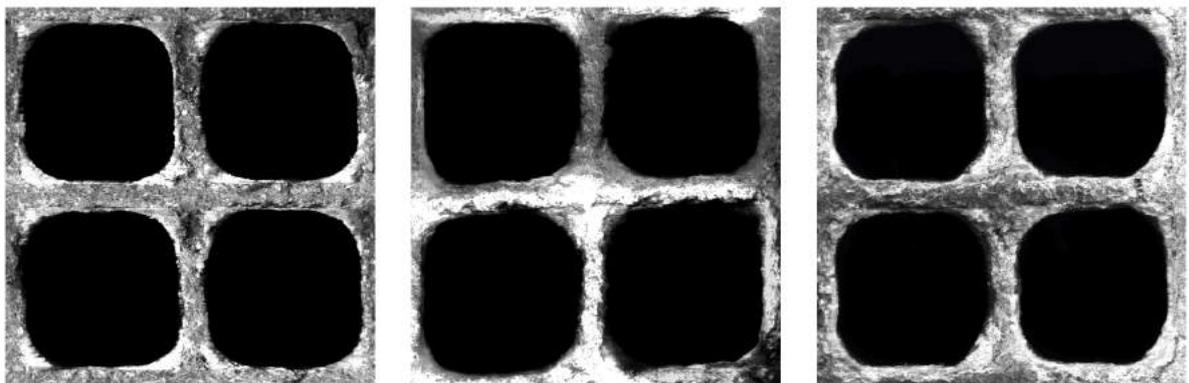


Abbildung A.1: REM - Aufnahmen der Katalysatorproben Pt-1 (*links*), Pd-1 (*Mitte*) und PtPd-1 (*rechts*).

Zur Ermittlung dieser Werte wurde je eine Probe am Rand des Monolithen und eine aus seiner Mitte ausgewertet. Die in Tabelle A.1 angegebenen Werte sind jeweils das arithmetische Mittel dieser beiden Werte. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass sich die Werte am Rand und in der Mitte nur marginal unterscheiden. Dies ist beispielsweise in der Dissertation von Brinkmeier [12] weit weniger der Fall und zeugt davon, dass durch die heutzutage angewendeten Beschichtungsverfahren eine weitgehend axial-homogene Beschichtung möglich ist.

Für die Bilanz des Edelmetallanteils Θ_{Me} wird die molare Edelmetallbeladung ω_{Me} des Katalysators bezogen auf das Katalysatorvolumen benötigt. Die Beladung jedes

¹REM: Rasterelektronenmikroskop

Katalysatorprobe	$a_v \left[\frac{m^2}{m^3} \right]$	$\epsilon [-]$
Pt-1	2584,17	0,7779
Pt-2	2933,63	0,8026
Pd-1	2892,04	0,8445
Pd-2	2827,33	0,8509
PtPd-1	2611,54	0,7059
PtPd-2	3020,02	0,8004

Tabelle A.1: Spezifische geometrische Oberfläche und Leerraumanteil für die Probekatalysatoren Pt-only, Pd-only und PtPd.

Katalysators ist von Herstellerseite aus als $80 \frac{g_{Me}}{ft_{kat}^3}$ bekannt.

Die molare Edelmetallbeladung ω_{Me} bezogen auf das Katalysatorvolumen erhält man demnach unter Einbeziehung der molaren Masse sowie der Umrechnung auf SI-Einheiten wie folgt:

- für den Pt-Katalysator:

$$\omega_{Pt} = \frac{80 \frac{g_{Pt}}{ft_{kat}^3}}{195,08 \frac{g_{Pt}}{mol_{Pt}} \cdot 0,0283 \frac{m_{kat}^3}{ft_{kat}^3}} = 14,49 \frac{mol_{Pt}}{m_{kat}^3} \quad (A.3)$$

- für den Pd-Katalysator:

$$\omega_{Pd} = \frac{80 \frac{g_{Pd}}{ft_{kat}^3}}{106,42 \frac{g_{Pd}}{mol_{Pd}} \cdot 0,0283 \frac{m_{kat}^3}{ft_{kat}^3}} = 26,56 \frac{mol_{Pd}}{m_{kat}^3} \quad (A.4)$$

- für den PtPd-Katalysator:

$$\omega_{PtPd} = \frac{80 \frac{g_{PtPd}}{ft_{kat}^3}}{150,75 \frac{g_{PtPd}}{mol_{PtPd}} \cdot 0,0283 \frac{m_{kat}^3}{ft_{kat}^3}} = 18,75 \frac{mol_{PtPd}}{m_{kat}^3} \quad (A.5)$$

A.2 Makrokinetische Modellparameter

Dieser Abschnitt enthält eine Übersicht über die im Rahmen der Modellanpassung ermittelten Parameter des globalkinetischen Modells. Die Angabe erfolgt in den nachstehenden Einheiten:

- Stoßfaktoren: k_i $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}\right]$
- Aktivierungsenergien: $E_{a,i}, E_{i,j}$ $\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$
- Inhibierungskonstanten: $K_{0,i,j}$ $[-]$
- Exponenten für Potenzansätze: $a_{i,j}, q_{i,j}$ $[-]$

Reaktion 1: $\text{CO} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

	Pt	PtO	Pd	PdO	PtPd(akt)	PtPd(inakt)
$k_{0,1}$	+3,453e+02	+3,453e+02	+6,113e+02	+1,018e+02	+2,653e+02	+2,038e+02
$E_{a,1}$	+1,975e+03	+1,975e+03	+2,030e+04	+1,745e+04	+1,975e+03	+1,951e+03
$K_{0,1,CO}$	+7,122e+03	+7,122e+03	+8,044e+03	+5,161e+03	+7,295e+03	+7,195e+03
$E_{1,CO}$	-6,167e+04	-6,167e+04	-1,502e+04	-1,379e+04	-2,081e+04	-2,146e+04
$K_{0,1,C_3H_6}$	+1,261e+04	+3,261e+04	+4,944e+03	+3,351e+04	+3,288e+03	+3,288e+03
E_{1,C_3H_6}	-2,586e+04	-6,586e+04	-3,554e+04	-5,743e+04	-2,789e+05	-2,789e+05
$K_{0,1,NO}$	+2,500e+03	+7,500e+03	+4,697e+02	+4,986e+03	+4,762e+03	+4,762e+03
$E_{1,NO}$	-7,812e+04	-7,812e+04	-1,396e+05	-5,711e+04	-1,638e+05	-1,638e+05
$K_{0,1,N_2O}$	-	-	+8,000e+04	+5,000e+04	-	-
E_{1,N_2O}	-	-	-	-	-	-
$K_{0,1,NO/C_3H_6}$	+4,000e+08	-	-	-	-	-
$E_{1,NO/C_3H_6}$	-1,000e+05	-	-	-	-	-

Reaktion 2: $\text{NO} + 0,5 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$

	Pt	PtO	Pd	PdO	PtPd(akt)	PtPd(inakt)
$k_{0,2}$	+9,415e+00	+1,289e+01	+1,594e+01	+1,253e-01	+9,079e+00	+4,332e-01
$E_{a,2}$	+2,077e+04	+5,270e+03	+3,841e+04	+4,273e+04	+2,304e+04	+4,891e+04
$K_{0,2,NO}$	+1,789e+04	+4,337e+04	+1,596e+04	+2,782e+04	+7,249e+03	+9,650e+04
$E_{2,NO}$	-5,685e+04	-8,402e+04	-2,943e+02	-1,665e+04	-2,750e+04	-5,900e+04
$q_{2,NO}$	+1,233e+00	+1,000e+00	+1,000e+00	+1,000e+00	+1,000e+00	+1,000e+00
$K_{0,2,NO_2}$	+6,498e+03	+1,993e+05	-	-	+2,117e+03	+3,739e+03
E_{2,NO_2}	-1,810e+04	-6,206e+04	-	-	-2,271e+02	-1,924e+03
q_{2,NO_2}	+1,143e+00	+1,000e+00	-	-	+1,000e+00	+1,000e+00
$K_{0,2,CO}$	+2,215e+05	+9,115e+09	+1,153e+01	+3,462e+02	+1,503e+04	+1,337e+01
$E_{2,CO}$	-4,000e+05	-2,000e+05	+1,152e+01	-2,003e+04	-1,064e+01	+1,089e+04
$K_{0,2,C_3H_6}$	+6,788e+07	+6,128e+04	+8,407e+05	+1,945e+01	+7,187e+06	+4,967e+02
E_{2,C_3H_6}	-2,219e+05	-4,830e+05	-1,194e+04	-1,057e+04	-5,870e+04	+7,270e+04
$K_{0,2,N_2O}$	+1,000e+04	+4,000e+01	+3,000e+05	+3,000e+05	+8,441e+04	+1,897e+01
E_{2,N_2O}	-1,000e+03	+5,000e+04	+2,000e+03	+1,000e+03	+3,518e+03	+5,367e+03
$K_{0,2,CO/C_3H_6}$	+1,000e+10	+1,000e+10	-	-	-	-
$E_{2,CO/C_3H_6}$	-1,000e+05	-1,000e+05	-	-	-	-

Reaktion 3: $C_3H_6 + 4,5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 3 H_2O$

	Pt	PtO	Pd	PdO	PtPd(akt)	PtPd(inakt)
$k_{0,3}$	+3,353e+02	+3,353e+02	+1,303e+02	+1,097e+02	+5,6280e+01	+5,105e+01
$E_{a,3}$	+2,600e+04	+2,600e+04	+1,132e+04	+1,639e+02	+3,728e+03	+4,551e+03
$K_{0,3,C_3H_6}$	+2,128e+04	+2,128e+04	+1,577e+04	+7,049e+04	+7,376e+03	+4,229e+03
E_{3,C_3H_6}	-3,115e+04	-3,115e+04	-3,339e+04	-3,669e+04	-4,489e+04	-4,835e+04
$K_{0,3,CO}$	+1,113e+04	+9,276e+04	+9,894e+02	+8,806e+04	+5,243e+03	+5,243e+03
$E_{3,CO}$	-2,078e+05	-3,037e+05	-1,368e+05	-8,468e+04	-1,909e+05	-1,909e+05
$K_{0,3,NO}$	+4,006e+07	+1,601e+05	+8,664e+04	+7,166e+06	+1,367e+05	+2,367e+04
$E_{3,NO}$	-2,722e+04	-5,132e+04	-1,070e+05	-1,370e+05	-1,675e+05	-1,675e+05
$K_{0,3,CO/NO}$	+1,000e+10	+1,000e+10	-	-	-	-
$E_{3,CO/NO}$	-1,000e+05	-1,000e+05	-	-	-	-

Reaktion 4: $Me + 0,5 O_2 \rightleftharpoons MeO$

	Pt	Pd	PtPd
$k_{0,4}$	+1,768e-06	+1,465e-05	+9,303e-07
$E_{a,4}$	+3,600e+04	+3,175e+04	+3,067e+04

Reaktion 5: $MeO + CO \rightarrow Me + CO_2$

	Pt	Pd	PtPd
$k_{0,5}$	+5,720e-03	+2,029e-03	+7,336e-03
$E_{a,5}$	-	+5,746e-05	-
$K_{0,5,NO}$	+5,000e+00	+5,000e+03	+5,000e+00
$E_{5,NO}$	+5,000e+05	-	-
$K_{0,5,C_3H_6}$	-	+2,756e+03	-
E_{5,C_3H_6}	-	-	-

Reaktion 6: $MeO + NO \rightleftharpoons Me + NO_2$

	Pt	Pd	PtPd
$k_{0,6}$	+6,940e-05	-	+6,701e-03
$E_{a,6}$	+0,000e+00	-	+6,846e+01
$K_{0,6,NO}$	+6,759e+02	-	+0,000e+00
$E_{6,NO}$	+1,301e+04	-	+0,000e+00
$a_{6,NO}$	+6,070e-01	-	+1,000e+00
$q_{6,NO}$	+1,211e+00	-	+1,000e+00
$K_{0,6,NO_2}$	+2,416e+03	-	+1,035e+04
E_{6,NO_2}	+1,685e+00	-	-1,691e+04
q_{6,NO_2}	+1,003e+00	-	+1,000e+00

Reaktion 7: $9 \text{ MeO} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow 9 \text{ Me} + 3 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$

	Pt	Pd	PtPd
$k_{0,7}$	+3,919e-04	-	+2,356e-03
$E_{a,7}$	-	-	-

Reaktion 8: $\text{C}_3\text{H}_6 + 2 \text{ NO} + 3,5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ CO}_2$

	Pt	PtO	Pd	PdO	PtPd(akt)	PtPd(inakt)
$k_{0,8}$	+1,500e+05	+8,000e+04	+1,500e+04	+1,500e+04	+5,500e+04	+1,000e+03
$E_{a,8}$	+1,000e+04	+1,000e+04	+1,000e+04	+1,000e+04	+1,000e+03	+1,000e+03
$K_{0,8,NO}$	+1,500e+00	+3,000e+01	+5,500e+00	+1,496e+00	+1,500e+00	+3,000e+01
$E_{8,NO}$	+2,000e+05	+1,500e+05	+2,000e+05	+1,220e+05	+2,000e+05	+1,500e+05
$K_{0,8,C_3H_6}$	+3,000e+05	+3,000e+05	+8,000e+04	+3,669e+04	+8,000e+04	+8,000e+04
E_{8,C_3H_6}	-5,000e+04	-5,000e+04	-5,000e+04	-5,021e+02	-1,000e+03	-1,000e+03

Reaktion 9: $\text{C}_3\text{H}_6 + 2 \text{ NO} + 4 \text{ O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 3 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ CO}_2$

	Pt	PtO	Pd	PdO	PtPd(akt)	PtPd(inakt)
$k_{0,9}$	+1,447e+03	+5,940e+02	+1,200e+04	+3,000e+04	+4,242e+03	+2,087e+04
$E_{a,9}$	+8,505e+04	+6,770e+04	+1,000e+04	+1,000e+03	+4,892e+02	+1,038e+03
$K_{0,9,CO}$	+1,376e+04	+5,556e+02	-	-	-	-
$E_{9,CO}$	+7,005e+03	+7,668e+03	-	-	-	-
$K_{0,9,NO}$	+1,000e-01	+1,000e-01	-	-	+1,000e-01	+1,000e-01
$E_{9,NO}$	+1,000e+05	+1,000e+05	-	-	+1,000e+05	+1,000e+05
$K_{0,9,NO_2}$	+5,590e+02	+2,828e+03	-	-	+5,590e+02	+1,256e+05
E_{9,NO_2}	+4,950e+04	-5,502e+05	-	-	+4,950e+04	+1,991e+04
$K_{0,9,C_3H_6}$	+2,562e+04	+1,196e+04	+4,000e+04	+1,000e+06	+5,124e+04	+8,358e+04
E_{9,C_3H_6}	-2,890e+04	-6,034e+04	-1,000e+05	-1,000e+05	-1,489e+05	-1,479e+05

Reaktion 10: $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{N}_2\text{O} + 3,5 \text{ O}_2 \rightarrow 3 \text{ CO} + 2 \text{ NO} + 3 \text{ H}_2\text{O}$

	Pt	Pd	PtPd
$k_{0,10}$	+7,178e+03	+6,000e+03	-
$E_{a,10}$	+1,012e+04	+9,842e+04	-

Reaktion 11: $\text{CO} + \text{NO} \rightarrow 0,5 \text{ N}_2 + \text{CO}_2$

	Pt	PtO	Pd	PdO	PtPd(akt)	PtPd(inakt)
$k_{0,11}$	+6,000e+03	+1,000e+00	+1,000e+03	+0,000e+00	+9,000e+02	+1,000e+00
$E_{a,11}$	+1,000e+05	+1,000e+05	+1,000e+05	+0,000e+00	+1,000e+05	+1,000e+01
$K_{0,11,CO}$	+9,000e+04	+6,000e+04	+1,000e+03	+0,000e+00	+9,000e+04	+6,000e+04
$E_{11,CO}$	-4,000e+05	-1,500e+05	-1,000e+05	+0,000e+00	-4,000e+05	-1,500e+05
$K_{0,11,NO}$	+4,000e+03	+4,000e+03	+4,000e+03	+0,000e+00	+4,000e+03	+4,000e+03
$E_{11,NO}$	+8,000e+04	+8,000e+04	+8,000e+04	+0,000e+00	+8,000e+04	+8,000e+04
$K_{0,11,C_3H_6}$	+1,000e+08	+1,000e+08	+1,000e+05	+0,000e+00	+1,000e+00	+1,000e+00
E_{11,C_3H_6}	-	-	-	-	-	-

B

Herleitung der Komponentenbilanzen

Aus Gründen der Vollständigkeit widmet sich dieser Abschnitt der Herleitung der Materialbilanzen (4.1) und (4.2) in Abschnitt 4.2.

Das makrokinetische Modell des Dieseloxydationskatalysators wird durch Bilanzgleichungen für örtlich-eindimensionale Phasen mit orthogonalem Austausch beschrieben. Es wird eine Komponentenbilanz für die Gasphase sowie eine für die Washcoatoberfläche aufgestellt. Hierbei wird die Änderung des Molanteils (y_j) einer Komponente j bilanziert, wobei ein infinitesimales Stück dz des Hohlraumvolumens eines Katalysatorkanals als Bilanzvolumen dient. Das Bilanzelement mit den eingezeichneten Stoffströmen ist in Abbildung B.1 dargestellt.

Für die Gasphase (Index "b") werden folgende Effekte berücksichtigt:

- konvektiver Transport der Komponente j in z -Richtung (\dot{n}_j^b)
- axiale Dispersion der Komponente j in z -Richtung ($\dot{n}_j^{b,D}$)
- diffusiver Stoffaustausch der Komponente j mit der Washcoatoberfläche ($\dot{n}_{j,k}$)

Für die Washcoatoberfläche (Index "s") werde folgende Effekte berücksichtigt:

- diffusiver Stoffaustausch der Komponente j mit der Washcoatoberfläche ($\dot{n}_{j,k}$)
- Veränderung der Molmenge durch Reaktionen (r_i)

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass alle eingezeichneten Molenstromdichten \dot{n}_j flächenspezifische Größen sind. Dabei sind \dot{n}_j^b und $\dot{n}_j^{b,D}$ auf die Fläche A

bezogen, die Molenstromdichte $\dot{n}_{j,k}$ des diffusiven Stoffübergangs dagegen auf das Oberflächenelement dA_{geo} .

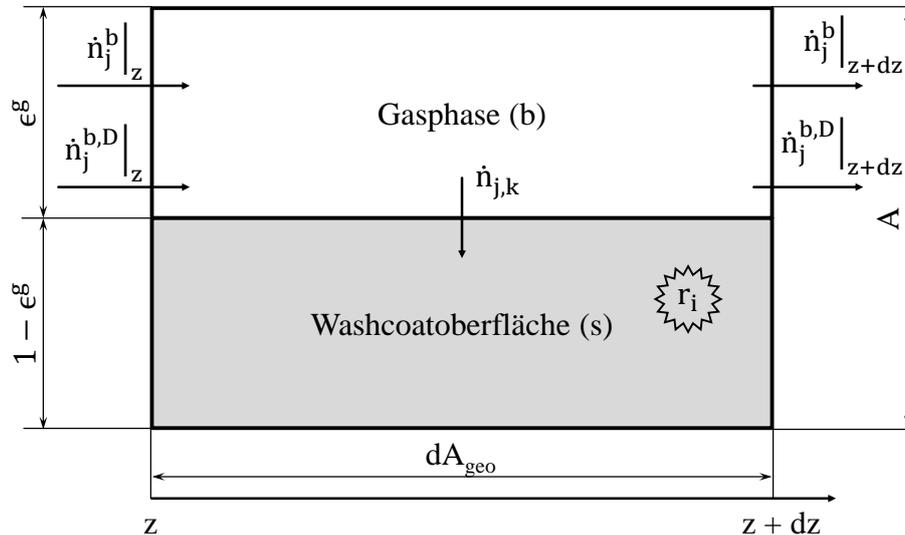


Abbildung B.1: Bilanzelement zur Aufstellung der Bilanzgleichungen im mathematischen Modell.

Ferner sollen an dieser Stelle bereits einige geometrische Überlegungen festgehalten werden:

- Für das Volumen des gesamten Bilanzelements dV gilt:

$$dV = A \cdot dz \quad (\text{B.1})$$

- Das Verhältnis des Oberflächenelements dA_{geo} zum Gesamtvolumen dV wird mit a_v bezeichnet und ergibt sich als:

$$a_v = \frac{dA_{geo}}{dV} = \frac{dA_{geo}}{A \cdot dz} \quad (\text{B.2})$$

Nun wird nacheinander die zeitliche Änderung der Molmenge N_j in der Gas- und anschließend in der Washcoatphase bilanziert. Daraus werden die gesuchten Komponentenbilanzen abgeleitet.

B.1 Gasphase

Für die zeitliche Änderung der Molmenge N_j^b in der Gasphase ergibt sich:

$$\frac{dN_j^b}{dt} = \epsilon^g A \dot{n}_j^b \Big|_z - \epsilon^g A \dot{n}_j^b \Big|_{z+dz} + \epsilon^g A \dot{n}_j^{b,D} \Big|_z - \epsilon^g A \dot{n}_j^{b,D} \Big|_{z+dz} - dA_{geo} \dot{n}_{j,k} \quad (\text{B.3})$$

Mit der Taylor-Entwicklung erster Ordnung um z ergibt sich für die Molenstromdichten an der Stelle $z + dz$:

$$\dot{n}_j^b \Big|_{z+dz} \approx \dot{n}_j^b \Big|_z + \frac{\partial \dot{n}_j^b}{\partial z} \Big|_z dz \quad (\text{B.4})$$

$$\dot{n}_j^{b,D} \Big|_{z+dz} \approx \dot{n}_j^{b,D} \Big|_z + \frac{\partial \dot{n}_j^{b,D}}{\partial z} \Big|_z dz \quad (\text{B.5})$$

Damit vereinfacht sich Gleichung (B.3) zu:

$$\frac{\partial N_j^b}{\partial t} = -\epsilon^g A \frac{\partial \dot{n}_j^b}{\partial z} dz - \epsilon^g A \frac{\partial \dot{n}_j^{b,D}}{\partial z} dz - dA_{geo} \dot{n}_{j,k} \quad (\text{B.6})$$

Nach Division durch dV und unter Berücksichtigung der geometrischen Beziehungen (B.1) und (B.2) erhält man:

$$\frac{1}{dV} \cdot \frac{\partial N_j^b}{\partial t} = -\epsilon^g \frac{\partial \dot{n}_j^b}{\partial z} - \epsilon^g \frac{\partial \dot{n}_j^{b,D}}{\partial z} - a_v \dot{n}_{j,k} \quad (\text{B.7})$$

Um diese Form der Gleichung in Molanteilen zu formulieren, werden die nachfolgend geschilderten physikalischen Ansätze und Annahmen verwendet.

Die Molmenge N_j^b kann unter Annahme idealen Gasverhaltens wie folgt ausgedrückt werden:

$$N_j^b = y_j^b N_{ges}^b = y_j^b \cdot \frac{pdV \epsilon^g}{RT} \quad (\text{B.8})$$

Dabei werden isotherme und isobare Bedingungen vorausgesetzt. Ferner wird angenommen, dass sich die Gesamtmolmenge in der Gasphase nicht ändert. Aufgrund der im Regelfall sehr geringen Molmengen, die im Bereich der Autoabgaskatalyse umgesetzt werden, ist diese Annahme gerechtfertigt.

Für die konvektive Molenstromdichte kann wie folgt umgeformt werden:

$$\dot{n}_j^b = y_j^b \cdot \frac{\rho_{ges}^b \cdot v}{MW_{ges}^b} = y_j^b \cdot \frac{p \cdot MW_{ges}^b}{RT} \cdot \frac{v}{MW_{ges}^b} = y_j^b \cdot v \cdot \frac{p}{RT} \quad (\text{B.9})$$

Die axiale Dispersion wird als Fickscher Ansatz unter Einbeziehung des Dispersionskoeffizienten D_b formuliert:

$$\dot{n}_j^{b,D} = -D_b \cdot \frac{\partial c_j^b}{\partial z} = -D_b \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{N_j^b}{\epsilon^g dV} \right) \quad (\text{B.10})$$

Unter Verwendung von Gleichung (B.8) ergibt sich hieraus:

$$\dot{n}_j^{b,D} = -D_b \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{y_j^b \cdot \frac{pdV\epsilon^g}{RT}}{\epsilon^g dV} \right) = -D_b \cdot \frac{p}{RT} \cdot \frac{\partial y_j^b}{\partial z} \quad (\text{B.11})$$

Schließlich wird noch der Stoffübergang unter Berücksichtigung des Stoffübergangskoeffizienten β_j wie folgt beschrieben:

$$\begin{aligned} \dot{n}_{j,k} &= \beta_j \cdot (c_j^b - c_j^s) = \beta_j \cdot \left[\frac{N_j^b}{\epsilon^g dV} - \frac{N_j^s}{(1 - \epsilon^g) dV} \right] \\ &= \beta_j \cdot \left[\frac{y_j^b \cdot \frac{pdV\epsilon^g}{RT}}{\epsilon^g dV} - \frac{y_j^s \cdot \frac{pdV(1-\epsilon^g)}{RT}}{(1 - \epsilon^g) dV} \right] = \beta_j \cdot \frac{p}{RT} \cdot (y_j^b - y_j^s) \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

Durch Einsetzen der Beziehungen (B.8), (B.9), (B.11) und (B.12) in Gleichung (B.7) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{1}{dV} \cdot \frac{pdV\epsilon^g}{RT} \cdot \frac{\partial y_j^b}{\partial t} &= -\epsilon^g \cdot v \cdot \frac{p}{RT} \cdot \frac{\partial y_j^b}{\partial z} + \epsilon^g \cdot D_b \cdot \frac{p}{RT} \cdot \frac{\partial^2 y_j^b}{\partial z^2} \\ &\quad - a_v \cdot \beta_j \cdot \frac{p}{RT} \cdot (y_j^b - y_j^s) \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Die somit erhaltene Bilanz des Molanteils y_j^b der Komponente j in der Gasphase lautet demnach:

$$\frac{\partial y_j^b}{\partial t} = -v \frac{\partial y_j^b}{\partial z} + D_b \frac{\partial^2 y_j^b}{\partial z^2} - \frac{a_v}{\epsilon^g} \cdot \beta_j \cdot (y_j^b - y_j^s) \quad (\text{B.14})$$

Die zugehörigen Danckwerts-Randbedingungen am Reaktorein- und Reaktoraustritt lauten:

$$\frac{\partial y_j^b(z=0, t)}{\partial z} = -\frac{v}{D_b} \left[y_j^{feed} - y_j^b(z=0, t) \right] \quad (\text{B.15})$$

$$\frac{\partial y_j^b(z=L, t)}{\partial z} = 0. \quad (\text{B.16})$$

B.2 Washcoat

Für die zeitliche Änderung der Molmenge N_j^s im Washcoat ergibt sich:

$$\frac{dN_j^s}{dt} = +dA_{geo}\dot{n}_{j,k} + dA_{geo} \sum_{i=1}^I \nu_{ij}r_i \quad (\text{B.17})$$

Die Molmenge N_j^s der Komponente j auf dem Washcoat lässt sich wie folgt formulieren:

$$N_j^s = y_j^s N_{ges}^s = y_j^s \cdot \frac{pdV(1 - \epsilon^g)}{RT} \quad (\text{B.18})$$

Für die Molenstromdichte des diffusiven Stofftransports wird der Ansatz aus Gleichung (B.12) verwendet. Damit ergibt sich durch Einsetzen der Gleichungen (B.12) und (B.18) in (B.17):

$$\frac{pdV(1 - \epsilon^g)}{RT} \cdot \frac{dy_j^s}{dt} = +dA_{geo} \cdot \beta_j \cdot \frac{p}{RT} \cdot (y_j^b - y_j^s) + dA_{geo} \sum_{i=1}^I \nu_{ij}r_i \quad (\text{B.19})$$

$$dV(1 - \epsilon^g) \cdot \frac{dy_j^s}{dt} = +dA_{geo} \cdot \beta_j \cdot (y_j^b - y_j^s) + dA_{geo} \cdot \frac{RT}{p} \cdot \sum_{i=1}^I \nu_{ij}r_i \quad (\text{B.20})$$

$$(1 - \epsilon^g) \cdot \frac{dy_j^s}{dt} = +a_v \cdot \beta_j \cdot (y_j^b - y_j^s) + a_v \cdot \frac{RT}{p} \cdot \sum_{i=1}^I \nu_{ij}r_i \quad (\text{B.21})$$

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass in der vorliegenden Arbeit die Washcoat-Phase *nicht* als stationär angenommen wird. Diese Vereinfachung ist zwar sicherlich aufgrund der vernachlässigbaren Speicherfähigkeit der Washcoat-Oberfläche gerechtfertigt. Für die numerische Effizienz hat es sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, die Oberfläche dynamisch zu betrachten. Damit enthält man nach

der Diskretisierung des Gleichungssystems entsprechend der Linienmethode nämlich lediglich ein System von gewöhnlichen Differentialgleichungen ohne algebraische Nebenbedingungen. Es ist offensichtlich, dass bei der Verwendung der Stationaritätsannahme ein Differential-Algebra-System (DAE-System) entsteht. Bei der numerischen Umsetzung in MATLAB hat dieses auf signifikant höhere Rechenzeiten geführt als die Lösung des Gleichungssystems *ohne* Stationaritätsannahme.

Die somit erhaltene Bilanz des Molanteils y_j^s der Komponente j auf dem Washcoat lautet also:

$$\frac{dy_j^s}{dt} = + \frac{a_v}{1 - \epsilon^g} \cdot \beta_j \cdot (y_j^b - y_j^s) + \frac{a_v}{1 - \epsilon^g} \cdot \frac{RT}{p} \cdot \sum_{i=1}^I \nu_{ij} r_i \quad (\text{B.22})$$

C

Gleichgewichtsbetrachtungen

Generell existieren zwei Arten von Gleichgewichten, die in dem in Kapitel 5 entwickelten makrokinetischen Modell berücksichtigt werden. Die eine sind reine Gasphasengleichgewichte (also z.B. das der NO-Bruttooxidationsrate). Die andere sind Gas-Feststoff-Gleichgewichte (also z.B. das System PtO-NO).

C.1 Gasphasengleichgewichte

Für die reinen Gasphasengleichgewichte existiert im Allgemeinen vielfältiges und sehr gut erforschtes Datenmaterial basierend auf Erkenntnissen aus der Thermodynamik. In der vorliegenden Arbeit wurde die Gleichgewichtskonstante K_{NO,O_2}^{GG} mit Parametern aus dem "NIST Chemistry WebBook" berechnet [71]. Abbildung C.1 zeigt den Verlauf der Gleichgewichtskonstanten über der Temperatur bei Umgebungsdruck.

Bei zunehmender Temperatur nimmt die K_{NO,O_2}^{GG} ab, und das Gleichgewicht wird somit auf die Eduktseite ($NO+O_2$) verschoben. Das ist auch als Begründung für den Verlauf des Gleichgewichtsumsatzes zu verstehen, welcher in allen Umsatzplots in der vorliegenden Arbeit verzeichnet ist, in welchen die NO-Oxidation betrachtet wird.

Dieses Gasphasengleichgewicht ist für alle drei Katalysatoren identisch zu bestimmen, denn die Art der Katalysatoren bestimmt lediglich, ob und wie schnell sich dieser Gleichgewichtszustand einstellt.

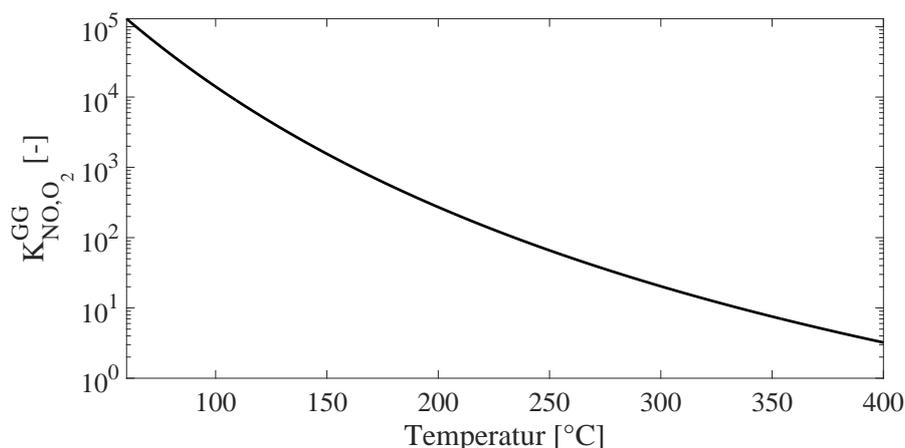


Abbildung C.1: Verlauf der Gleichgewichtskonstanten K_{NO, O_2}^{GG} der Bruttoreate der NO-Oxidation über der Temperatur; Berechnung erfolgt entsprechend dem NIST Chemistry WebBook bei Umgebungsdruck [71].

C.2 Gas-Feststoff-Gleichgewichte

Bei Gas-Feststoff-Systemen verhält sich dies jedoch grundlegend anders, da der Feststoff in sehr unterschiedlichen Formen vorliegen kann. So tritt auf einem Pt-only Katalysator unter oxidierender Atmosphäre beispielsweise nicht nur PtO, sondern auch PtO₂ auf den Partikeln auf, und selbst PtO kann wiederum von der Oberflächenmorphologie her unterschiedliche Formen annehmen, welche dann wiederum auch unterschiedliche Gleichgewichte mit der Gasphase eingehen können. Das Problem besteht nun darin, mit Hilfe eines globalkinetischen Modells das in der Realität komplexe und inhomogene Gebilde „Edelmetalloxid“ auf eine einzelne Bilanzkomponente „Anteil des reduzierten Edelmetalls“ zu reduzieren und sowohl den Oxidzerfall bei hohen Temperaturen als auch die Reduktion durch NO bei niedrigen Temperaturen durch Gleichgewichtsreaktionen zu erfassen.

Oxidzerfall oberhalb von 350 °C

Für reine Pt-DOCs wurde bereits in den Arbeiten von Hauff et al. ein Modell für NO-only entwickelt [44, 47]. Dabei hat sich gezeigt, dass offenbar PtO schon bei Temperaturen über 350 °C zerfallen kann.

Diese Beobachtung wird aber nicht durch thermodynamische Daten gestützt, da diese den Zerfall erst bei Temperaturen oberhalb von 600 °C prognostizieren. Diese Diskrepanz ist insbesondere dadurch begründet, dass es eben viele Formen PtO/PtO₂ gibt. Daher wurde die Gleichgewichtskonstante K_{Pt,O_2}^{GG} zunächst auf thermodynamischen Daten basierend formuliert und anschließend nachgefittet. Der entsprechende Verlauf ist nachstehender Abbildung C.2 zu entnehmen.

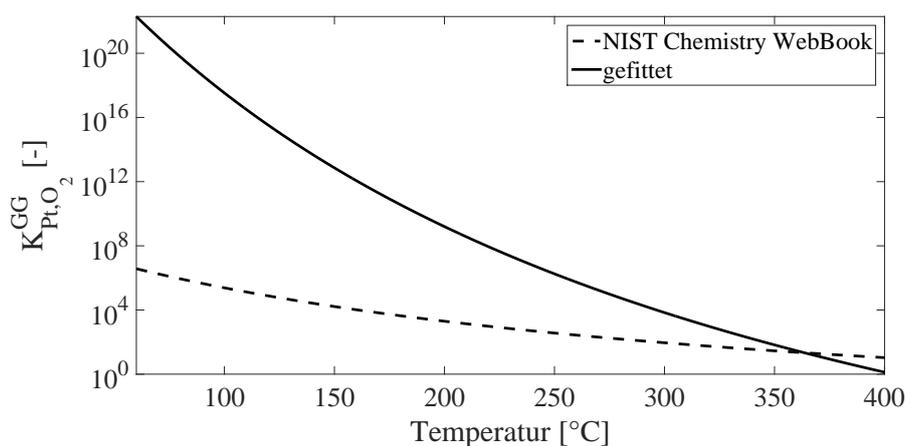


Abbildung C.2: Verlauf der Gleichgewichtskonstanten K_{Pt,O_2}^{GG} der Platin-Oxidation durch Sauerstoff über der Temperatur; dargestellt ist einerseits der Verlauf entsprechend der Berechnung entsprechend des "NIST Chemistry WebBooks" [71] bei Umgebungsdruck (- - -) und andererseits der an die experimentellen Befunde gefittete Verlauf (-).

Dieser gefittete Ansatz findet auch in vorliegender Arbeit für den Pt-DOC Anwendung. Da für den Pd-Katalysator keine Reaktivierung bei Temperaturen zwischen 350 und 400 °C beobachtet wurde, was darauf schließen lässt, dass das gebildete PdO hier nicht zerfällt, wurde die Rückreaktion der Pd-Oxidation mit Sauerstoff (Reaktion 4) im Modell nicht berücksichtigt. Damit entfällt auch die Bestimmung einer Konstanten K_{Pd,O_2}^{GG} . Diese müsste jedoch bei einer Erweiterung zu deutlich höheren Maximaltemperaturen hin vermutlich ebenfalls als Fit-Größe in das Modell mit aufgenommen werden.

Auf dem Mischkatalysator PtPd wurde dagegen eine Reaktivierung und Ausbildung einer NO-Umsatzhysterese beobachtet, welche den Befunden auf Pt-only ähnelt. Da sich in diesem Fall das System "Pt_xPd_yO_z" jedoch noch komplexer darstellt als im Fall der monometallischen Katalysatoren, muss auch hier zwangsläufig auf gefittete und nicht physikalisch motivierte Gleichgewichtskonstanten zurückgegrif-

fen werden. Da sich die Befunde auf Pt-only und auf dem Mischkatalysator im eingeschwungenen Zustand stark ähneln, wurde für den Mischkatalysator dieselbe Gleichgewichtskonstante K_{Pt,O_2}^{GG} verwendet wie auf dem reinen Platin-Katalysator.

Reaktivierung durch NO

Die zweite Gas-Feststoff-Gleichgewichtskonstante $K_{PtO,NO}^{GG}$ ist notwendig, damit einerseits bei niedrigen Temperaturen die Reaktivierung durch NO nicht überschätzt wird und andererseits thermodynamische Konsistenz im Wertebereich der Aktivierungsenergie der Reaktivierungsrate (Reaktion 6) erzielt wird. Auch diese wurde basierend auf thermodynamischem Datenmaterial berechnet und musste für Pt-only erstaunlicherweise nicht nachgefittet werden. Im Zuge des Transfers auf Pd-only ist festzustellen, dass keine Reaktivierung bei niedrigen Temperaturen durch NO beobachtet wurde. Daher entfällt Reaktionsrate 6 und damit auch die Bestimmung einer Gleichgewichtskonstanten $K_{PdO,NO}^{GG}$.

Für den Mischkatalysator ist diese Reaktion jedoch zu berücksichtigen. Die enthaltene formale Gleichgewichtskonstante $K_{PtPdO,NO}^{GG}$ wurde hierbei gefittet. Abbildung C.3 zeigt den Verlauf der beiden Gleichgewichtskonstanten $K_{PtO,NO}^{GG}$ und $K_{PtPdO,NO}^{GG}$ über der Temperatur.

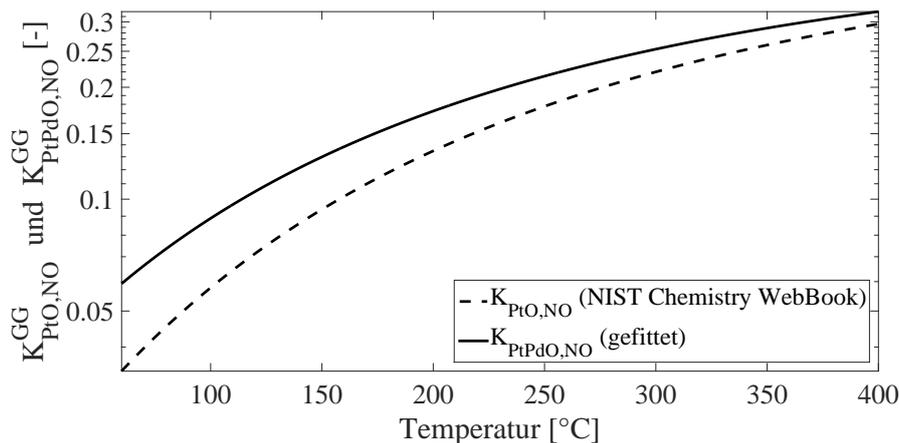


Abbildung C.3: Verlauf der Gleichgewichtskonstanten $K_{PtO,NO}^{GG}$ der PtO-Reduktion durch NO (- - -) und der Verlauf von $K_{PtPdO,NO}^{GG}$ der Reaktivierung des Mischkatalysators durch NO (-); die Berechnung von $K_{PtO,NO}^{GG}$ erfolgt direkt aus dem "NIST Chemistry WebBook" [71]; der Verlauf von $K_{PtPdO,NO}^{GG}$ wurde gefittet.



Aktivierungsenergie der NO-Oxidation auf Platin

Die Anpassung des in der vorliegenden Arbeit entwickelten globalkinetischen Modells stellt für gewöhnlich einen sehr zeitintensiven Vorgang dar. Im nachfolgenden Abschnitt E.2 wird das generelle Vorgehen und insbesondere die Reihenfolge dargestellt, in der die Anpassung der Parameter erfolgt ist. Generell sind jedoch für die effiziente Anpassung von Parametern gerade die Startwerte von großer Bedeutung. Ziel dieses Abschnitts ist es, eine Methode darzulegen, mit der sich basierend auf wenigen Messungen ein Bereich für die Aktivierungsenergie der NO-Oxidation auf einem vollständig reduzierten Katalysator abschätzen lässt. Dieser Bereich kann anschließend bei der Parameteranpassung als Beschränkung für den Wertebereich vorgegeben werden. Vorgestellt wird das Verfahren an dem Pt-Katalysator.

Im Rahmen der Diskussion der Simulationsergebnisse auf den frischen Katalysatoren (Abschnitt 6.4) wurde bereits auf Platin demonstriert, wie das Umsatzverhalten auf dem vollständig reduzierten Katalysator bestimmt werden kann. Es wird aber auch deutlich, dass sich ein eindeutig festgelegter "vollständig oxidiertes" Zustand praktisch nicht einstellen lässt. Betrachtet wird zunächst die Brutto-Reaktionsrate r_2^{Pt} auf dem oxidfreien Katalysator, wenn einzig NO als Schadgaskomponente im Feed vorhanden ist:

$$r_2^{Pt} = \frac{k_2^{Pt} \cdot y_{NO}^s \cdot y_{O_2}^s}{I_2^{Pt2}} \cdot \left(1 - \frac{y_{NO_2}^s}{y_{NO}^s \cdot \sqrt{y_{O_2}^s} \cdot K_{NO,O_2}^{GG}} \right) \quad (D.1)$$

Der Inhibierungsterm I_2^{Pt} lautet dabei folgendermaßen:

$$I_2^{Pt} = 1 + K_{2,NO}^{Pt} \cdot y_{NO}^s q_{2,NO} + K_{2,NO_2}^{Pt} \cdot y_{NO_2}^s q_{2,NO_2}$$

Hieraus lässt sich zunächst erkennen, dass der NO-Umsatz sowohl durch die Schadgaskomponente NO im Feed als auch durch das gebildete NO₂ durch die NO-Oxidation beeinflusst wird. Allein für diese Reaktion führt diese Abhängigkeit bereits auf

- 2 Parameter für die Ratenkonstante k_2^{Pt} ($k_{0,2}^{Pt}$ und $E_{a,2}^{Pt}$)
- 3 Parameter für die Inhibierung durch NO ($K_{0,2,NO}^{Pt}$, $E_{2,NO}^{Pt}$ und $q_{2,NO}^{Pt}$)
- 3 Parameter für die Inhibierung durch NO₂ ($K_{0,2,NO_2}^{Pt}$, E_{2,NO_2}^{Pt} und q_{2,NO_2}^{Pt})

was insgesamt also 8 formal unabhängige Parameter sind. Darüber hinaus sei an dieser Stelle angemerkt, dass diese formale Unabhängigkeit nur begrenzt gegeben ist, denn beispielsweise könnte eine Erhöhung von $k_{0,2}^{Pt}$ in gewissen Grenzen durch eine gleichzeitige Vergrößerung von $K_{0,2,NO}^{Pt}$ und/oder $K_{0,2,NO_2}^{Pt}$ ausgeglichen werden. Ferner ist festzustellen, dass der experimentell erreichbare Umsatz im betrachteten Temperaturintervall zusätzlich oberhalb von 300 °C durch das chemische Gleichgewicht limitiert ist. Daher lässt der Umsatz bei diesen Temperaturen keinen absoluten Rückschluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Brutto-Oxidation zu. Da zudem unterhalb von 100 °C die Umsätze gering und daher wenig charakteristisch sind, wird im Folgenden nur das Temperaturintervall von 100 bis 300 °C in 50K Schritten untersucht.

Bereits in Abschnitt 5.1.1 wurde erläutert, wie sich mit Hilfe der globalkinetischen Simulation der absolute Wert der Geschwindigkeitskonstante mit Hilfe $\tilde{k}_2^{Pt}(T)$ bestimmen lässt, welcher implizit auch den jeweiligen Einfluss der Inhibierung enthält. Für die NO-Oxidation wird analog vorgegangen, indem man für die Brutto-Rate ohne Inhibierung

$$r_2^{Pt} = \tilde{k}_2^{Pt}(T) \cdot y_{NO}^s \cdot y_{O_2}^s \cdot \left(1 - \frac{y_{NO_2}^s}{y_{NO}^s \cdot \sqrt{y_{O_2}^s} \cdot K_{NO,O_2}^{GG}} \right) \quad (D.2)$$

ansetzt und dann jeweils den Wert von $\tilde{k}_2^{Pt}(T)$ bei jeder Temperatur derart anpasst, dass der simulierte Umsatz am Reaktorende dem experimentell bestimmten Wert entspricht. Im Anschluss wird der gemessene Umsatz um $\pm 2\%$ -Punkte variiert und erneut angepasst. Damit erhält man für jeden $\tilde{k}_2^{Pt}(T)$ -Wert jeweils eine Ober- und

eine Untergrenze welche ein Intervall definieren. Als experimentelle Werte werden hier die NO-Umsätze verwendet, die in Abschnitt 6.4 für die Konzentrationen von 250, 500 und 1000ppm NO jeweils direkt nach der reduzierenden Vorbehandlung gemessen wurden. Die weitere Zusammensetzung des Feeds ist dabei stets 5% O₂, 7% CO₂, 5% H₂O mit Rest N₂. Die so bestimmten Werte sind in nachstehender Abbildung D.1 (links) in Form eines Arrhenius-Plots über der inversen Temperaturdifferenz aufgetragen.

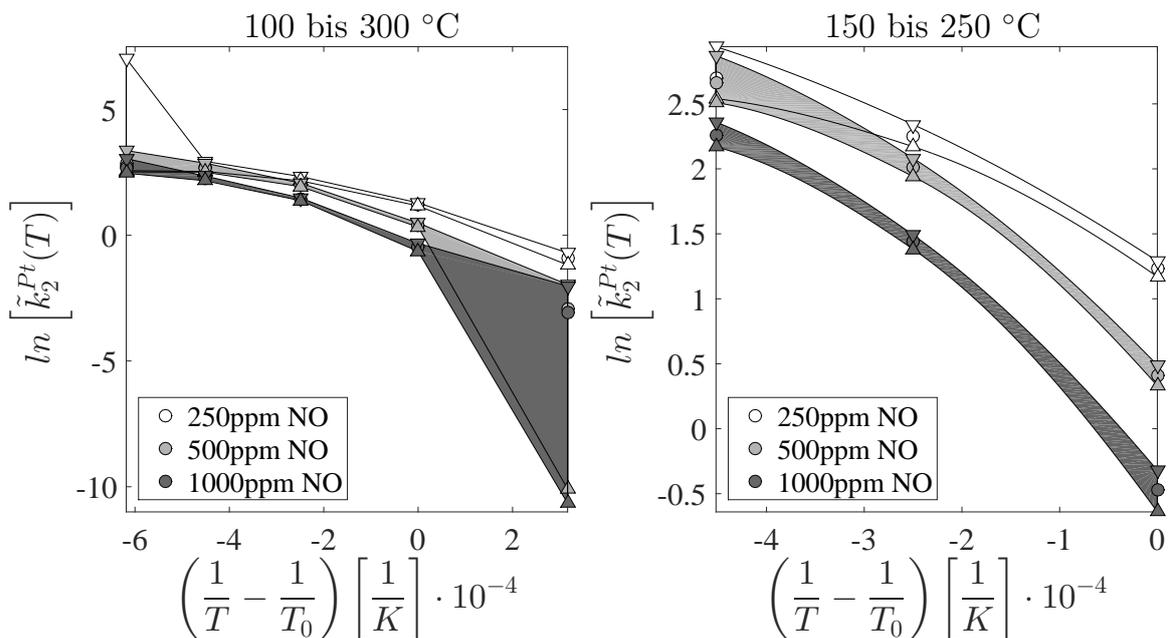


Abbildung D.1: Modellgestützt ermittelter Arrhenius-Plot der NO-Oxidation auf dem vollständig reduzierten Pt-Katalysator für 250, 500 und 1000ppm NO im Feed; eingezeichnet sind jeweils der gefitete Wert für $\tilde{k}_2^{Pt}(T)$ (Symbol \circ) sowie die oberen und unteren Grenzen der Parametervariation (Symbole ∇ bzw. \triangle); *links:* Temperaurbereich von 100 bis 300 °C und *rechts:* von 150 bis 250 °C inklusive kubischer Trendlinien durch die oberen bzw. unteren Intervallgrenzen.

Aus dieser Darstellung lassen sich bereits einige Informationen entnehmen. Zum einen ist ersichtlich, dass die Kurvenverläufe nicht linear sind, wie es zur Ermittlung der Aktivierungsenergie und des Stofffaktors aus dem Arrhenius-Plot notwendig wäre. Dies ist vor allem durch die Inhibierung der NO-Oxidation durch die Komponenten NO und NO₂ begründet. Zum anderen ist zu erkennen, dass der sensitive Bereich vermutlich zwischen 150 und 250 °C liegt. Daher bietet es sich an, im weiteren Verlauf nur diesen Bereich weiter zu betrachten. Zudem scheint die Intensität,

mit der die Kurven abknicken, von der Feed-Konzentration an NO abzuhängen. Um dies zu verdeutlichen, sind in Abbildung D.1 (rechts) die oberen und unteren Grenzen der Intervalle durch kubische Näherungskurven verbunden, und das Temperaturintervall ist auf 150 bis 250 °C beschränkt.

In dieser Darstellung wird deutlich, dass das Abknicken umso geringer wird, desto geringer die Konzentration an NO im Feed ist. Offensichtlich würde bei sehr geringen Konzentrationen aufgrund der vernachlässigbaren Inhibierung die Kurve daher praktisch linear verlaufen, was eine Bestimmung des Stoßfaktors sowie der Aktivierungsenergie zuließe. Dieses Vorgehen ist jedoch experimentell nicht realisierbar, da sich die Konzentrationen dann im Bereich der Messgenauigkeit der Gasanalytik befänden. Aus diesem Grund wird in dem hier vorgeschlagenen Verfahren die Extrapolation der bisher verwendeten Werte bis hin zu einer theoretischen NO Konzentration von 0ppm hin unternommen.

Hierzu werden die ermittelten Werte für $\tilde{k}_2^{Pt}(T)$ nun über der Feed-Konzentration an NO aufgetragen. Im Anschluss wird für jede der drei Feed-Konzentrationen die Extrapolation bis zu einer theoretischen Konzentration von 0ppm durchgeführt. Abbildung D.2 zeigt das Ergebnis.

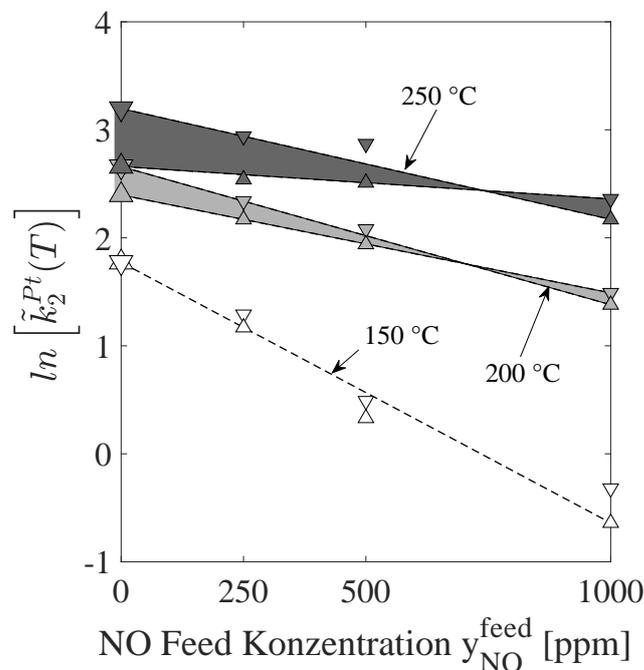


Abbildung D.2: Auftragung der modellgestützt ermittelten $\tilde{k}_2^{Pt}(T)$ -Intervalle über der NO-Feedkonzentration inklusive der Extrapolationsgeraden (- - -) zur theoretischen Feed-Konzentration von 0ppm.

Es ist zu erkennen, dass durch die Extrapolation drei neue Intervalle an der Stelle 0ppm entstehen. Lediglich für den Verlauf bei 150 °C wird das Intervall bei 500ppm marginal von der Extrapolationsgeraden verfehlt. Hier entsteht daher kein Intervall an der Stelle 0ppm, sondern vielmehr nur ein Punkt. Anscheinend ist die Sensitivität bei 150 °C daher am größten, was in einer minimalen Intervallgröße resultiert. Die so bestimmten neuen Intervalle können nun wiederum in Abbildung D.3 als Arrhenius-Plot über der Differenz der Temperaturinversen aufgetragen werden.

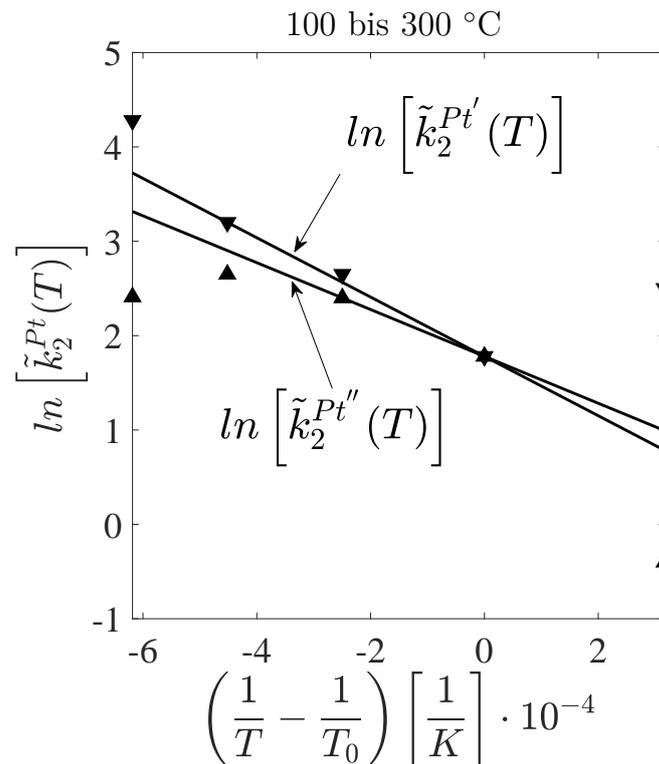


Abbildung D.3: Auftragung der extrapolierten Intervalle von $\tilde{k}_2^{Pt}(T)$ bei einer theoretischen Konzentration von 0ppm aufgetragen über der Differenz der Temperaturinversen.

Der Vollständigkeit halber sind in diese Abbildung auch die Intervalle bei 100 und 300 °C mit aufgenommen worden. Dies verdeutlicht noch einmal, dass die eingezeichneten Geraden diese Grenzen nicht verletzen. Aus den beiden berechneten Geradengleichungen

$$\ln(\tilde{k}_2^{Pt'}) = -3143,6794 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + 1,78 \quad (\text{D.3})$$

$$\ln(\tilde{k}_2^{Pt''}) = -2482,9795 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + 1,78 \quad (\text{D.4})$$

lassen sich jetzt physikalisch motivierte Startwerte (Index "start") für die Werte von $k_{0,2}^{Pt}$ und $E_{a,2}^{Pt}$ ableiten. Dabei wird der Startwert des Stoßfaktors zu

$$k_{0,2}^{Pt,start} = \exp(1,78) = 5,93 \quad (\text{D.5})$$

bestimmt. Für die Aktivierungsenergie $E_{a,2}^{Pt}$ ergeben sich durch

$$E_{a,2}^{Pt'} = -8.314 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \cdot (-3143,6794\text{K}) = 26,14 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (\text{D.6})$$

$$E_{a,2}^{Pt''} = -8.314 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \cdot (-2482,9795\text{K}) = 20,64 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (\text{D.7})$$

zwei Werte, die den Wertebereich von $E_{a,2}^{Pt}$ beschränken. Für die Parameteranpassung wurde als Startwert der Aktivierungsenergie $26,14 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ gewählt.

Am Ende der Parameteranpassung wurde ein Stoßfaktor von $k_{0,2}^{Pt} = 9,415$ erreicht, welcher offensichtlich in derselben Größenordnung wie der Startwert 5,93 liegt. Für die Aktivierungsenergie erhält man nach der Anpassung einen Wert von $20,77 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, welcher offensichtlich innerhalb der oben hergeleiteten Beschränkung und nahe der unteren Schranke liegt. Ein Vergleich mit Literaturwerten zeigt, dass sich auch dieser Wert in der gleichen Größenordnung wie der hier angepasste bewegt. Beispielsweise wurde von Crocoll et al. im Rahmen einer mikrokinetischen Untersuchung von Pt-Katalysatoren ein Wert von $35 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ für die Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion publiziert [15].



Anmerkungen zur Numerik

In diesem Abschnitt werden zunächst einige Hinweise bezüglich der numerischen Umsetzung des mathematischen Modells gegeben. Insbesondere wird aufgezeigt, wie die Rechenzeit optimiert wurde. Im darauffolgenden Abschnitt wird das Vorgehen skizziert, wie bei der Parameteranpassung vorgegangen wurde.

E.1 Optimierung der Rechenzeit

Die Lösung des entstandenen Gleichungssystems von partiellen Differentialgleichungen nach der Method of Lines führt auf das Problem, ein steifes System zu integrieren. Die Lösung erfolgt mit Hilfe des MATLAB nativen Solvers `ode15s`. Hierbei kann es vorkommen, dass die Integration bei Zeitschritten, an denen das System sehr ungünstig konditioniert ist, stoppt oder sehr lange benötigt, da das Zeitinkrement sukzessive verkleinert wird, um die geforderte Toleranz zu erzielen. Im aktuellen Vorhaben tritt dies bei der Lösung eines klassischen Konvektions-Diffusions-Problems mit 20 Komponenten und 120 Stützstellen auf. Dies entspricht einem Gleichungssystem bestehend aus 2400 Gleichungen.

Je nach verwendetem Schema zur Ortsdiskretisierung entsteht bei der Integration jedoch nur eine sehr dünn besetzte Matrix (*sparse matrix*), die lediglich auf der Haupt- und einigen Nebendiagonalelementen Einträge besitzt. Diese Eigenschaft und die Belegung der Systemmatrix kann dem `ode15s` vorgegeben werden, um somit die Rechenzeit drastisch zu senken. Im konkreten Fall benötigt beispielsweise eine

Rechnung, die ohne Vorgabe 2h Rechenzeit in Anspruch nähme, durch die Hinzunahme der Vorgabe weniger als eine Minute. Da im Zuge einer Parameteranpassung das Modell im Regelfall sehr oft aufgerufen wird, ist eine derartige Reduktion der Rechenzeit essentiell für eine sinnvolle Nutzung des Algorithmus. Die algorithmische Umsetzung wird im Folgenden kurz skizziert:

1. Zuerst ist die Struktur der Jacobi-Matrix zu ermitteln. Hierzu wird das Modell einige Sekunden mit einer modifizierten Form des Solver angerechnet und die Belegung der Jacobi-Matrix gespeichert.
2. Nun liegt im Parameterspeicher die Information vor, wie die Matrix besetzt ist. Die entstandene Matrix wird dann binär kodiert, was bedeutet, dass immer dort, wo ein Eintrag von 0 abweicht, eine 1 gesetzt wird. Die Einträge, deren Wert bereits Null ist, bleiben unverändert. Außerdem wird die Matrix in einem speziellen *sparse*-Format gespeichert, um die benötigte Zeit beim Matrix-Aufruf zu reduzieren.
3. Die somit ermittelte Struktur der Systemmatrix kann jetzt beim Aufruf des Original-Solvers `ode15s` vorgegeben werden.

Zu beachten ist, dass diese Analyse der Struktur jedes Mal durchgeführt werden muss, sobald sich die Struktur der Jacobi-Matrix ändert. Das ist beispielsweise dann der Fall, wenn man

- die Anzahl der Stützstellen verändert
- oder einen neuen Zustand einführt (z.B. eine neue Komponente).

Natürlich kann bei derartigen Problemen die Jacobi-Matrix auch vollständig vorgegeben werden, sofern diese bekannt ist beziehungsweise sich analytisch ermitteln lässt.

E.2 Vorgehen bei der Parameteranpassung

Die Parameteranpassung an die experimentellen Befunde stellt sich in der hier vorliegenden Arbeit als sehr komplex dar. Dies hat im Wesentlichen folgende Gründe:

1. Zunächst einmal sind viele der Globalraten doppelt parametrisiert, d.h. es existiert jeweils ein Parametersatz für den reduzierten und einer für den oxidierten Zustand. Dies führt auf eine generell große Anzahl an Parametern.

2. Zudem können die Gaskomponenten auch zu einer Veränderung des Katalysator-Zustands beitragen, was die Anzahl der auftretenden Parameter weiter erhöht. Betrachtet man hier exemplarisch die reine NO-Oxidation auf Platin, so führt dies bereits auf:

- 16 Parameter für die reine NO-Oxidation
- 2 Parameter für die Oxidation durch Sauerstoff
- 9 Parameter für die PtO-Reduktion durch NO beziehungsweise die Pt-Oxidation durch NO₂

In Summe sind dies demnach 27 Parameter.

3. Darüber hinaus verändert sich der Katalysatorzustand θ_{Me} ständig, was wiederum bedeutet, dass sich beispielsweise die Parameter der NO-Oxidation auf dem oxidierten Platin theoretisch nicht getrennt von den Parametern der anderen Raten anpassen lassen.
4. Selbst beim Vorliegen von umfangreichem experimentellen Datenmaterial ist eine gemeinsame Anpassung aller Parameter wegen der hohen benötigten Rechenzeit nicht zielführend.

Aufgrund der hier genannten Gründe wurde die Anpassung interaktiv vorgenommen. Zunächst sei darauf hingewiesen, dass in der vorliegenden Arbeit systematisch Ein-, Zwei- und Dreikomponentenversuche durchgeführt wurden. Die Parameteranpassung wurde dabei zunächst für die Einkomponenten-Versuche durchgeführt. Im Anschluss daran erfolgte die Anpassung der wechselseitigen Inhibierung anhand der Zweikomponentenversuche. Der Versuch mit allen drei Komponenten diente schließlich als Test für die ermittelten Parameter.

Bei der Anpassung der Einkomponentenversuche müssen im Regelfall immer die Parameter mehrerer Raten angepasst werden. Dies geschieht folgendermaßen:

1. Der Edelmetallanteil θ_{Me} beziehungsweise der aktive Anteil θ_{akt} wird auf den Anfangswert 1 gesetzt. Es werden dann alle Raten, die zu einer Veränderung von θ führen, ausgeschaltet. Der Fit der Parameter für die aktivere Form des Edelmetalls der jeweiligen Totaloxidationsrate an den ersten Umsatz-Ast (1a) direkt nach der reduzierenden Vorbehandlung wird durchgeführt.
2. Dann wird der Anfangswert des Edelmetallanteils θ_{Me} beziehungsweise der aktive Anteils θ_{akt} auf 0 gesetzt und die Parameter für die weniger aktive Form

des Edelmetalls der jeweiligen Bruttoreate werden an den zweiten Umsatz-Ast (1b) angepasst. Die Raten, die zu einer Veränderung von θ führen würden bleiben dabei ausgeschaltet.

3. Nun werden die Raten, die zu einer Veränderung von θ führen, hinzugenommen. Der Startwert des Edelmetallanteils θ_{Me} beziehungsweise der aktive Anteil θ_{akt} beträgt jetzt wieder 1. Die Parameter der De- und der Reaktivierungsraten werden derart gefittet, dass der zweite Light-Off-Ast (2a) getroffen wird.
4. Durch die Schritte 1. bis 3. liegen jetzt gute Startwerte für das gesamte Parameterset des Einkomponenten-Versuchs vor. Die Feinabstimmung der Parameter erfolgt nun sukzessive. Dabei bleiben die Reaktionsraten der Bruttoreaktion sowie der Raten, die den Wert von θ verändern können, immer aktiv. Startwert für θ ist immer 1. Folgende Schritte werden nun wiederholt, bis sich die durch das Modell prädiktierten Werte nicht mehr maßgeblich verändern:
 - a) Anpassung der Parameter der Bruttoreate für die aktivere Form des Edelmetalls an den ersten Umsatz-Ast (1a)
 - b) Anpassung der Parameter der Bruttoreate für die weniger aktive Form des Edelmetalls an den zweiten Umsatz-Ast (1b)
 - c) Anpassung der Parameter der Raten, die den Wert von θ verändern können an den dritten Umsatz-Ast (2a)
5. Abschließend wird eine Parameteranpassung aller Parameter an alle Rampen (1a,1b,2a,2b) durchgeführt. Dies führt in der Regel nur noch zu marginalen Änderungen in den Parameterwerten.

Die Anpassung der Inhibierungsparameter an die Zweikomponentenversuche stellt sich meist einfacher dar und erfordert weniger Iterationsschritte. Die zu wiederholenden Schritte lauten:

1. Der Edelmetallanteil θ_{Me} beziehungsweise der aktive Anteil θ_{akt} wird auf den Anfangswert 1 gesetzt. Die Inhibierungsparameter der jeweiligen Totaloxidationsrate für die aktivere Form des Edelmetalls wird an den ersten Umsatz-Ast (1a) gefittet.
2. Dann wird der Anfangswert des Edelmetallanteils θ_{Me} beziehungsweise der aktive Anteil θ_{akt} auf 0 gesetzt, und die Inhibierungsparameter für die weniger

aktive Form des Edelmetalls der jeweiligen Bruttoreate werden an den zweiten Umsatz-Ast (1b) angepasst.

3. Abschließend wird die Parameteranpassung aller Inhibierungsparameter an alle Rampen (1a,1b,2a,2b) durchgeführt. Anfangswert des Edelmetallanteils θ_{Me} beziehungsweise der aktive Anteils θ_{akt} ist nun wieder 1. Dies führt in der Regel nur noch zu marginalen Änderungen in den Parameterwerten.

Mit den so ermittelten Parametern wird die Simulation für den Dreikomponentenversuch durchgeführt und das Ergebnis mit den experimentellen Befunden verglichen.



Versuche zur regulären CO-Hysterese auf Platin

Dieser letzte Anhang der vorliegenden Arbeit befasst sich mit der beobachteten regulären Hysterese im CO-Umsatzverlauf auf dem Pt-Katalysator, für den Fall, dass sich nur CO als Schadgaskomponente im Feed befindet. Die Hysterese liegt darin begründet, dass CO sich stark an der Katalysatoroberfläche binden kann und so die dissoziative Adsorption von Sauerstoff und damit die Abreaktion verhindert. Der Light-Off erfolgt daher bei höheren Temperaturen. Beim Light-Out, ausgehend von hohen Temperaturen, ist die Reaktion bereits gezündet. Auf der Oberfläche liegt daher hauptsächlich O₂ vor. Dies begünstigt die Reaktion, und der Light-Out erfolgt daher erst bei niedrigeren Temperaturen.

Dieses Phänomen wurde in der globalkinetischen Modellbildung nicht berücksichtigt, da es unter den typischen Bedingungen im Autoabgasbereich praktisch nicht beobachtet werden kann, da sich neben CO immer weitere Schadgaskomponenten im Feed befinden, was die Ausbildung der Bedeckungshysterese verhindert.

Des Weiteren ist insbesondere die im Vergleich zur Oxidbildung viel geringere Zeitskala hervorzuheben, auf der sich die Oberflächenbedeckungsphänomene abspielen. Durch geringe kurzzeitige Veränderungen der Feed-Zusammensetzung ist es so möglich, dass der Katalysator direkt vom verloschenen in den gezündeten Zustand übergeht und umgekehrt.

Hier sollen zwei Versuche gezeigt werden, die dies verdeutlichen. Betrachtet wird der Temperaturbereich von 60 bis 150 °C (in 10K Schritten), da in diesem Bereich die

reguläre CO-Hysterese beobachtet wurde. Der vollständige Reaktionsfeed besteht aus 800ppm CO, 5% O₂, 5% H₂O und 7% CO₂ (Rest N₂). Die Ergebnisse werden dann den CO-Umsatzmessungen (1a und 1b) aus Abschnitt 5.2.1 (Versuch 2.1) auf Platin gegenübergestellt.

Zusatzversuch 1

Dem Versuch geht eine reduzierende Vorbehandlung (350 °C mit H₂ in N₂, 1h) voraus. Anschließend wird die Probe in Stickstoff auf die unterste Versuchstemperatur (60 °C) abgekühlt. Dort wird der Reaktionsfeed aufgeschaltet, wobei jedoch der CO-Anteil auf Null gesetzt wird ("nur O₂"). Dieser Feed wird 20s bei gleichbleibender Temperatur über den Katalysator geleitet. Dann wird der vollständige Feed für 100s aufgegeben und der CO-Umsatz bestimmt. Anschließend wird für 20s erneut der Feed aufgegeben, wobei nun der Sauerstoff-Anteil auf Null gesetzt wird ("nur CO"). Für 100s wird daraufhin erneut der CO-Umsatz bei vollem Feed gemessen. Abschließend wird die Probe in Stickstoff auf die nächste Temperaturstufe (70 °C) aufgeheizt. Dies wird bis zur Maximaltemperatur von 150 °C in diesem Versuch wiederholt. Nachstehende Abbildung F.1 zeigt schematisch den Versuchsablauf.

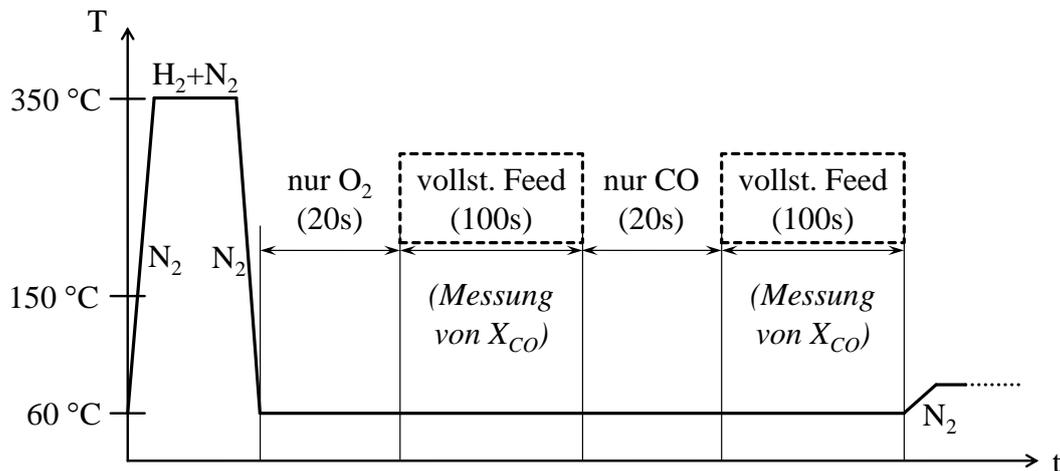


Abbildung F.1: Schematischer Ablauf des Zusatzversuchs 1 der CO-Oxidation auf Pt-only; nach der reduzierenden Vorbehandlung werden die einzelnen Temperaturstufen sukzessive aufsteigend angefahren; zunächst erfolgt die Bedeckung der Oberfläche mit O₂, gefolgt von der CO-Umsatzmessung; anschließend wird die Oberfläche mit CO beladen und der CO Umsatz erneut bestimmt.

Zusatzversuch 2

Zu Beginn dieses Versuchs wird der Katalysator ebenfalls einer reduzierenden Vorbehandlung (350 °C mit H₂ in N₂, 1h) unterzogen. Nach dem Abkühlen in Stickstoff auf die unterste Temperatur (60 °C) wird der Reaktionsfeed aufgeschaltet, wobei jedoch der O₂-Anteil auf Null gesetzt wird ("nur CO"). Dieser Feed wird 20s bei gleichbleibender Temperatur über den Katalysator geleitet. Dann wird der vollständige Feed für 100s aufgegeben und der CO-Umsatz bestimmt. Nun werden in Stickstoff die nächsten Temperaturstufen (70 bis 150 °C) angefahren, und das eben geschilderte Vorgehen wird dort wiederholt. Im Anschluss wird bei der Maximaltemperatur von 150 °C außerdem für 20s erneut der Feed aufgegeben, wobei nun der CO-Anteil auf Null gesetzt wird ("nur O₂"). Anschließend wird der CO-Umsatz bei vollem Feed bestimmt. Nun werden in Stickstoff sukzessive abwärts alle Temperaturstufen angefahren. Dort wird dann jeweils erst für 20s der Feed aufgeschaltet, wobei der CO-Anteil jeweils auf Null gesetzt wird ("nur O₂"). Mit vollem Feed wird anschließend wieder der CO-Umsatz gemessen. Abbildung F.2 zeigt schematisch den Versuchsablauf.

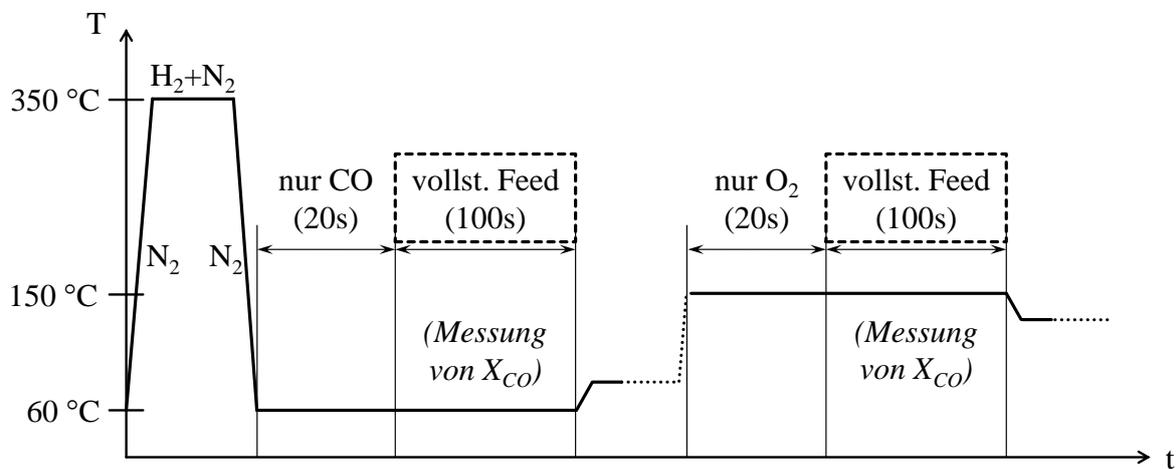


Abbildung F.2: Schematischer Ablauf des Zusatzversuchs 2 der CO-Oxidation auf Pt-only; nach der reduzierenden Vorbehandlung werden die einzelnen Temperaturstufen zunächst aufsteigend angefahren, wobei jedes Mal die Oberfläche zunächst mit CO beladen und anschließend der CO-Umsatz gemessen wird; danach werden die Stufen absteigend angefahren; dabei erfolgt die Bedeckung jedes Mal mit O₂, gefolgt von der CO Umsatzmessung.

Versuchsergebnisse

Zur Auswertung der Versuchsergebnisse wird der CO-Umsatz über der Temperatur betrachtet. Die aufgetragenen Werte der beiden Zusatzversuche entsprechen der integralen Mittelung der letzten 20s der Umsatzmessung, welche für 100s durchgeführt wurde. Die Messwerte des Light-Off/Light-Out-Versuchs sind der Messung von Versuch 2.1 in Abschnitt 5.2.1 entnommen (Rampen 1a und 1b).

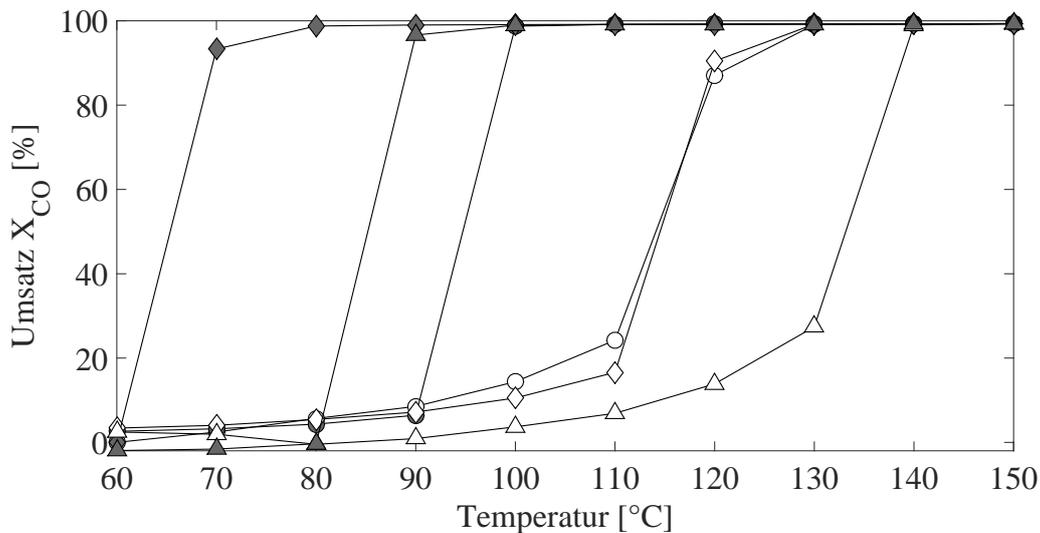


Abbildung F.3: Ergebnisse der Zusatzversuche zur regulären CO-Hysterese auf dem Pt-Katalysator; dargestellt sind die Umsätze des Light-Off/Light-Out-Versuchs 2.1 (Symbol \triangle) sowie die der Zusatzversuche 1 (Symbol \diamond) und 2 (Symbol \circ); weiße Marker deuten an, dass die Oberfläche vorwiegend mit CO beladen ist wohingegen graue Farbe eine Sauerstoff-Bedeckung des Katalysators repräsentiert.

Man erkennt, dass sich ähnlich wie beim CO-Light-Off-/Light-Out-Versuch mittels entsprechender kurzzeitiger Beladung der Oberfläche mit CO oder O₂ ebenfalls zwei nicht identische Umsatzkurven einstellen können. Das Zünden und Erlöschen während des Light-Off-/Light-Out-Versuchs erfolgt im Vergleich zu den beiden Zusatzversuchen bei höheren Temperaturen. Da in den Zusatzversuchen der Katalysator deutlich kürzer dem Reaktionsfeed ausgesetzt ist, könnte dies auf eine geringere Platinoxid-Bildung im Vergleich zu Versuch 2.1 hindeuten, da dort der Feed permanent aufgeschaltet ist.



Weiterführende Überlegungen für den Pt/Pd-Katalysator

In Rahmen der globalkinetischen Modellbildung in Kapitel 5 wurde gezeigt, dass nach derzeitigem Kenntnisstand lediglich eine Modellierung des eingefahrenenen (syklisch-stationären) Zustands möglich ist. Dies wurde insbesondere mit der großen Vielfalt unterschiedlicher Pt/Pd-Partikel begründet, die sich nicht ohne Weiteres zu wenigen, repräsentativen Zuständen zusammenfassen lassen. Dieser Anhang soll zum einen zwei mögliche Modellvorstellungen darlegen, wie dies möglicherweise in zukünftigen Arbeiten realisiert werden könnte. Zum anderen wird eine Methode vorgestellt, die einen weitreichenden Beitrag zur Aufklärung der an den Partikeln ablaufenden Vorgänge liefern könnte.

G.1 Modellvorstellungen

Es werden nun zwei unterschiedliche gedankliche Ansätze diskutiert, die zu der sukzessiven Aktivitätssteigerung des Mischkatalysators führen könnten. Diese sind lediglich als Postulate zu verstehen, da keine der beiden Modellvorstellungen bislang bewiesen oder widerlegt ist.

G.1.1 Gleichbleibende Partikelstruktur

Der Effekt beruht allein auf der Mannigfaltigkeit der Oberflächenplätze. Insbesondere unterscheiden sich diese bezüglich ihrer Zeitkonstanten von Oxidation und Reduktion und bezüglich ihrer Aktivität im reduzierten sowie im oxidierten Zustand. Das Partikel selbst bleibt bezüglich der Edelmetallzusammensetzung im Inneren sowie an der Oberfläche unverändert. Alle De- und Reaktivierungseffekte, die auftreten, finden an der Partikeloberfläche statt. In Abbildung G.1 ist diese Modellvorstellung schematisch skizziert.

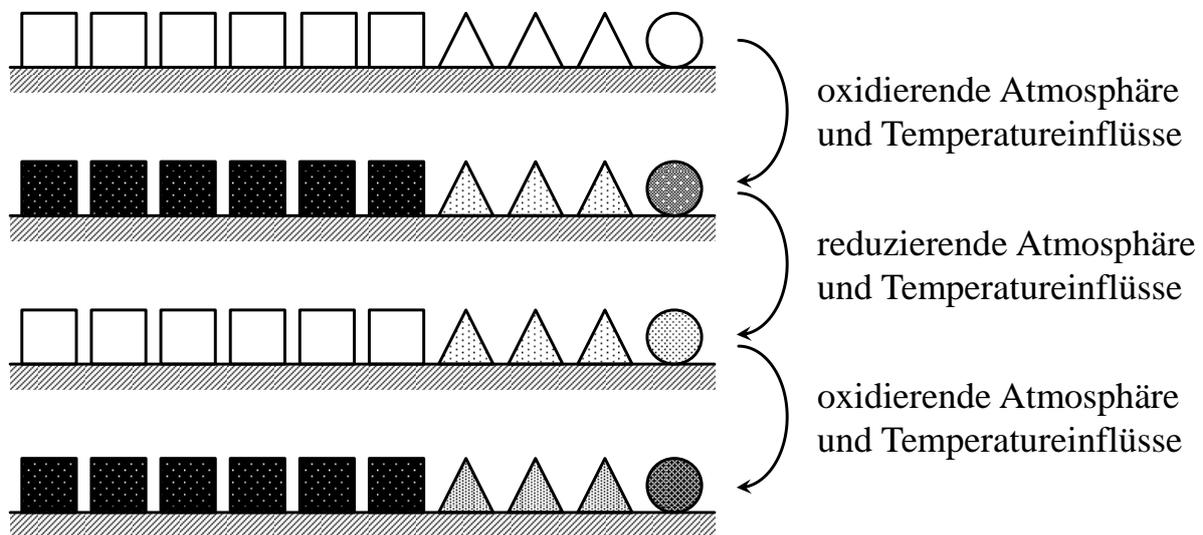


Abbildung G.1: Schematische Darstellung der 1. Modellvorstellung für die Vorgänge auf dem Mischkatalysator, die zur NO Umsatzsteigerung führen. Das Partikel selbst bleibt unverändert. Betrachtet werden nur die unterschiedlichen Oberflächenplätze bezüglich ihres Oxidationsverhaltens. Die Symbole \square , \circ und \triangle repräsentieren drei unterschiedliche Oberflächenplatz-Typen; je dunkler diese dargestellt sind, desto stärker ist der jeweilige Oberflächenplatz oxidiert.

Dargestellt ist die Oberfläche eines Edelmetallpartikels mit drei verschieden garteten Oberflächenplatz-Typen (\square , \circ und \triangle). Wird dieses Partikel nun zyklisch oxidierender bzw. reduzierender Atmosphäre ausgesetzt, so ändern diese Oberflächenplätze ihren Oxidationsgrad. Je dunkler dieser dargestellt ist, desto stärker ist der Oberflächenplatz oxidiert. Außerdem können theoretisch alle drei Oberflächenplatztypen je nach Stärke der Oxidation unterschiedliche Aktivitäten aufweisen.

Im Folgenden werden die drei Oberflächenplatztypen betrachtet:

- **Typ 1 (Rechteck):** Dieser Oberflächenplatz wird schnell oxidiert und kann unter leicht reduzierender Atmosphäre vollständig reduziert werden. Der reduzierte Zustand weist bezüglich NO eine höhere Aktivität auf als der oxidierte Zustand. Dies könnte die von Pt-only bekannte inverse NO-Hysterese hervorrufen.
- **Typ 2 (Dreieck):** Dieser Oberflächenplatz oxidiert sehr langsam, und das entstandene Oxid ist sehr stabil, das heißt, auch unter leicht reduzierender Atmosphäre bleibt das Oxid unverändert. Für den Fall, dass der oxidierte Zustand hier eine höhere Aktivität als der reduzierte Zustand aufweist, könnte dies die Ursache für die beobachtete sukzessive Aktivitätssteigerung der NO-Oxidation über mehrere Temperaturzyklen sein.
- **Typ 3 (Kreis):** Die Oxidationsgeschwindigkeit dieses Oberflächenplatztyps liegt zwischen der von Typ 1 und 2. Ein Oxidabbau unter leicht reduzierender Atmosphäre ist möglich, aber dieser Vorgang ist sehr langsam im Vergleich zur Oxidation. Für den Fall, dass hier lediglich der vollständig reduzierte Zustand Aktivität für die NO-Oxidation aufweist und bereits der teiloxidierte Zustand dazu führt, dass diese Aktivität praktisch gegen Null geht, so könnte dieser Oberflächenplatztyp die gesteigerte Aktivität auf dem Mischkatalysator im ersten Light-Off (1a) bis ca. 200 °C hervorrufen.

G.1.2 Veränderliche Partikelstruktur

Andererseits könnte die Legierung des Partikels selbst eine Änderung vollziehen. Denkbar sind hierbei Ver- und Endmischungseffekte im Inneren des Partikels sowie an der Oberfläche sowie grundlegende Veränderung der Oberflächenstruktur. In Abbildung G.2 sind mehrere mögliche Morphologietransformationen schematisch dargestellt.

Nachfolgend werden die beiden skizzierten Veränderungen, die ein Partikel unter Temperatur- und Atmosphäreneinfluss unterlaufen könnte, dargestellt. Insbesondere werden auch die möglichen Auswirkungen auf die Partikelaktivität diskutiert.

- **Pt-Anreicherung an der Partikeloberfläche:** Es ist denkbar, dass sich die Legierung eines Partikels dahingehend verändert, dass Platin aus dem Inneren des Partikels an die Partikeloberfläche wandert und sich dort anreichert

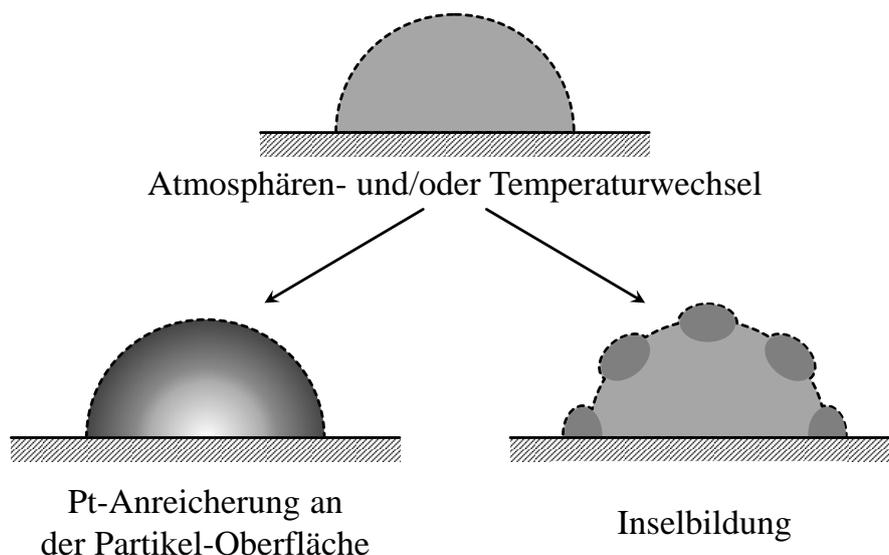


Abbildung G.2: Schematische Darstellung der 2. Modellvorstellung für die Vorgänge auf dem Mischkatalysator, die zur NO-Umsatzsteigerung führen. Das Partikel verändert dabei seine Morphologie: Anreicherung von Pt an der Partikeloberfläche (*links*), Bildung von Rissen im Partikel (*Mitte*) und Inselbildung an der Partikeloberfläche (*rechts*). Die wirksame Partikeloberfläche ist gestrichelt dargestellt.

(Abbildung G.2, links). Dies würde die langsame Aktivitätszunahme über die Zyklen erklären. Die im ersten Light-Off (1a) bis 200 °C beobachtete höhere Aktivität könnte daher rühren, dass Palladium an der Oberfläche zunächst oxidiert und damit, wie auf Pd-only auch beobachtet, die Aktivität abnimmt. In den weiteren Zyklen findet dann die langsame Anreicherung von Platin an der Oberfläche statt, was den sukzessiven Anstieg des NO-Umsatzes aufgrund der höheren Aktivität von Platin bezüglich der NO-Oxidation bewirkt.

Nach dieser Vorstellung würde sich die katalytisch wirksame Oberfläche nicht verändern. Es ist jedoch festzustellen, dass die beobachtete Umsatzverbesserung reversibel ist und beispielsweise nach einer erneuten reduzierenden Vorbehandlung mit H₂ in N₂ bei 350 °C die verschlechterte Ausgangsaktivität wieder hergestellt werden kann. Dies würde bedeuten, dass auch die Anreicherung von Platin an der Oberfläche reversibel sein müsste.

- **Inselbildung an der Partikeloberfläche:** Ähnlich der Vorstellung einer Pt-Anreicherung an der Oberfläche wird auch hier angenommen, dass sich die Legierungszusammensetzung des Partikels bis zu einem gewissen Grad verändert.

Allerdings würde hier davon ausgegangen, dass beispielsweise Palladium-reiche Inseln an der Oberfläche gebildet werden (Abbildung G.2, rechts). Damit würde sich die Oberflächen*struktur* und damit auch die global wirksame Oberfläche vergrößern, was wiederum die gesteigerte Aktivität erklären würde. Auch dieser Effekt müsste durch eine reduzierende Vorbehandlung reversibel sein.

Auch wenn sich mit Hilfe der vorgestellten Mechanismen die beobachtete Aktivitätszunahme bezüglich der NO-Oxidation erklären lässt, so genügt keiner allein, um die beobachteten Phänomene vollständig zu beschreiben.

Eine Argumentation ausschließlich über die Vergrößerung der katalytischen Oberfläche scheidet praktisch aus, da die beobachtete Aktivitätszunahme in der NO-Oxidation höchstwahrscheinlich auch in den Umsätzen von CO und Propen zu beobachten wäre. Gegen eine Veränderung der Legierung spricht, dass sich unter dieser Annahme die Edelmetalle bei einer erneuten reduzierenden Vorbehandlung praktisch wieder in den Urzustand rückvermischen müssten, was eher unwahrscheinlich erscheint.

Am wahrscheinlichsten erscheint es, dass die variable Oxidbildung auf unterschiedlichen Oberflächenplatztypen (siehe Modellvorstellung 1, Abschnitt G.1.1) maßgeblich für die beobachteten Phänomene verantwortlich ist, denn damit kann insbesondere die festgestellte Reversibilität erklärt werden. Ein physikalischer Beweis kann an dieser Stelle jedoch nicht geliefert werden, sodass auch dies nur als Theorie zu verstehen ist. Denkbar ist selbstverständlich auch, dass in der Realität mehrere dieser Modellvorstellungen gemeinsam zum beobachteten Verhalten führen oder weitere, hier nicht beschriebene Phänomene hinzukommen.

Aus diesen Gründen wird, wie in Abschnitt 5.2.3 bereits, beschrieben auf die Berücksichtigung dieses Phänomens im Modell in der vorliegenden Arbeit verzichtet. Zum Abschluss dieses Anhangs wird nun noch eine Methode vorgestellt, die Aufschlüsse darüber liefern könnte, welche Phänomene tatsächlich auf einem Legierungspartikel auftreten und welche dieser Effekte dominierend sind.

G.2 Atomsondentomographie

Mit Hilfe der sogenannten Atomsondentomografie (APT) lässt sich der atomare Aufbau von Materialproben analysieren. Sie ist die derzeit höchst auflösende bekannte

Mikroskopietechnik [33]. Sie hat sich bereits in den Materialwissenschaften bewährt um detaillierte Informationen auf atomarer Größenskala über das Verhalten von Werkstoffen zu erhalten [64]. Hierbei werden zunächst Spitzen aus dem zu untersuchenden Material präpariert, wobei der Spitzendurchmesser in der Größenordnung eines Nanopartikels liegt (~ 40 bis 70nm). Anschließend kann die Probe mittels Feldverdampfung von der Spitze abgedampft werden, wobei die herausgelösten Atome auf einem positionssensitiven Detektor treffen. Aus der Messung von Flugzeit, Auftreffpunkt sowie Potentialdifferenz kann anschließend eine dreidimensionale Rekonstruktion der Metallspitze beziehungsweise des Partikels erfolgen.

Zum Nachweis von Oxiden auf Autoabgaskatalysatoren mittels APT existieren bisher einige wenige Veröffentlichungen [6, 7, 68–70]. Bagot et al. [7] führten zum ersten Mal entsprechende Messungen an Pt und Pt-Rh (17,4 at.% Rh) durch, wobei die Proben jeweils unter NO und O₂ ausgelagert wurden. Mittels Feldionenmikroskopie (FIM) und APT-Messungen wurden Oxide nachgewiesen. Mit den APT-Messungen konnte gezeigt werden, dass Entmischungseffekte an der Oberfläche aufgrund des unterschiedlichen Diffusionsverhaltens von Pt-Oxid (PtO) und Rh-Oxid (RhO) auftreten. Außerdem wurde gefolgert, dass diese Segregation von der Kristallorientierung abhängt. In den weiteren Veröffentlichungen [6, 68–70] wurden weitere Gase beziehungsweise Gasmischungen (N₂/CO in [6]) verwendet sowie andere Materialkombinationen (Pd-Rh in [69] und Pt-Rh-Ru in [68]). In allen Fällen konnte das Segregationsverhalten beobachtet werden. Die Anwendung dieser Ergebnisse bleibt jedoch bisher auf den Vorschlag der Herstellung von Katalysatorpartikeln mit Core-Shell Struktur beschränkt.

Da sich aber diese Analysetechnik als äußerst vielversprechend darstellt, um Informationen über die Vorgänge auf und in einem Katalysatorpartikel zu erhalten, wurde im Rahmen einer Kooperation mit dem Lehrstuhl für Materialphysik am Institut für Materialwissenschaften (IMW) der Universität Stuttgart versucht, die dort vorhandene Versuchstechnik derart umzurüsten, dass eine Probe vor der Messung unter einer definierten oxidierenden Atmosphäre bei einer Temperatur bis 400 °C für eine gewisse Zeit gehalten werden kann. Hierdurch könnten insbesondere Informationen über die Veränderungen im Partikel sowie über die Art und Weise gewonnen werden, wie sich Sauerstoff aus der Gasphase am und im Partikel anlagert. Dabei hat jedoch die Präparation der Edelmetallspitzen aus Platin bereits gezeigt, dass diese äußerst komplex ist und weiterer Forschungsbedarf besteht, um zunächst reine Platin-Spitzen und anschließend Spitzen aus einer Platin/Palladium-Legierung

zu erzeugen. Um dennoch einen Ausblick darüber zu geben, welche Ergebnisse und Informationen über ein Edelmetallpartikel aus der hier beschriebenen Versuchstechnik zu erwarten sind, wird in Abbildung G.3 die Messung an einer Nickel-Spitze gezeigt, die im Vorfeld einer leichten Oxidation mit 5% O₂ und 100ppm NO₂ in Stickstoff für 15min bei 200 °C unterzogen wurde.

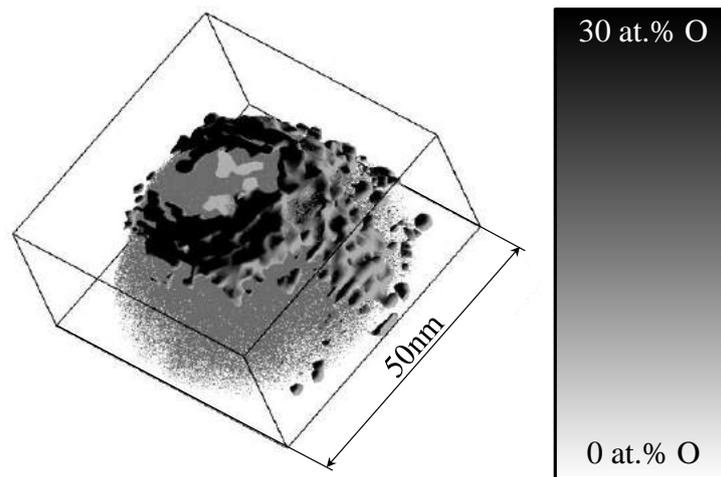


Abbildung G.3: Auswertung der Atomsondentomographie einer Nickel-Spitze nach leicht oxidierender Vorbehandlung.

Es ist zu erkennen, dass Sauerstoff sich nicht gleichmäßig auf der Oberfläche anlagert, sondern die Anlagerung beginnt an einzelnen Punkten, von denen aus die Sauerstoffbedeckung dann insel förmig wächst. Weiterhin ist der Detaillierungsgrad der erhaltenen Ergebnisse hervorzuheben. Sollte eine Präparation von Edelmetallspitzen aus Platin und/oder Palladium in Zukunft möglich sein, so ist diese Technik äußerst vielversprechend, um die Vorgänge an einem Einzelpartikel bei der Oxidation und Reduktion näher zu beleuchten.

Literaturverzeichnis

- [1] K.M. Adams und G.W. Graham. „Impact of redox conditions on thermal deactivation of NO_x traps for diesel“. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 80 (2008), S. 343–352.
- [2] K. Arnby, J. Assiks, P.-A. Carlsson, A. Palmqvist und M. Skoglundh. „The effect of platinum distribution in monolithic catalysts on the oxidation of CO and hydrocarbons“. In: *Journal of Catalysis* 233 (2005), S. 176–185.
- [3] A. Arvajová, P. Kocí, V. Schmeißer und M. Weibel. „The impact of CO and C₃H₆ pulses on PtO_x reduction and NO oxidation in a diesel oxidation catalyst“. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 181 (2016), S. 644–650.
- [4] Spiegel Online Auto. *Test mit Überraschung: So kamen die US-Behörden VW auf die Spur*. URL: <http://www.spiegel.de/auto/aktuell/volkswagen-skandal-wie-die-us-behoerden-vw-auf-die-spur-kamen-a-1053972.html>. (aufgerufen am 01.07.2016).
- [5] X. Auvray und L. Olsson. „Stability and activity of Pd-, Pt- and Pd–Pt catalysts supported on alumina for NO oxidation“. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 168 (2015), S. 342–352.
- [6] P.A.J. Bagot, A. Cerezo und G.D.W. Smith. „3D atom probe study of gas adsorption and reaction on alloy catalyst surfaces II: Results on Pt and Pt-Rh“. In: *Surface Science* 601 (2007), S. 2245–2255.
- [7] P.A.J. Bagot, A. Cerezo, G.D.W. Smith, T. Visart de Bocarmé und T.J. Godfrey. „Automobile exhaust catalysis at the atomic scale: atom-probe investigations on platinum alloys“. In: *Surface and Interface Analysis* 39 (2007), S. 172–177.
- [8] S. Bernard, L. Retailleau, F. Gaillard, P. Vernoux und A. Giroir-Fendler. „Supported platinum catalysts for nitrogen oxide sensors“. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 55 (2005), S. 11–21.
- [9] D. Bhatia, R.W. McCabe, M.P. Harold und V. Balakotaiah. „Experimental and kinetic study of the NO oxidation on model Pt catalysts“. In: *Journal of Catalysis* 266 (2009), S. 106–119.

- [10] W. Boll, S. Tischer und O. Deutschmann. „Loading and aging effects in exhaust gas after-treatment catalysts with Pt as active component“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49, Nr. 1 (2010), S. 10303–10310.
- [11] A. Boubnov, A. Gänzler, S. Conrad, M. Casapu und J.-D. Grunwaldt. „Oscillatory CO Oxidation Over Pt/Al₂O₃ Catalysts Studied by In situ XAS and DRIFTS“. In: *Topics in Catalysis* 56 (2013), S. 333–338.
- [12] C. Brinkmeier. „Automotive Three-Way Exhaust Aftertreatment under Transient Conditions - Measurements, Modeling and Simulation“. Diss. Universität Stuttgart, 2006.
- [13] L.A. Carol, N.E. Newman und G.S. Mann. „High temperature deactivation of three-way catalyst“. In: *SAE Technical Paper* 892040 (1989).
- [14] X. Chen, J.W. Schwank, Y. Cheng, M. Jagner und R.W. McCabe. „Aging Characteristics of Pd/Al₂O₃ Automotive Catalyst Materials“. In: *Applied Catalysis B (Elsevier): Environmental* 163 (2014), S. 499–509.
- [15] M. Crocoll, S. Kureti und W. Weisweiler. „Mean field modeling of NO oxidation over Pt/Al₂O₃ catalyst under oxygen-rich conditions“. In: *Journal of Catalysis* 229 (2005), S. 480–489.
- [16] P.V. Danckwerts. „Continuous flow systems: Distribution of residence times“. In: *Chemical Engineering Science* 2 Issue 1 (1953), S. 1–13.
- [17] A. K. Datye, Q. Xu, K.C. Kharas und J.M. McCarty. „Particle size distributions in heterogeneous catalysts: What do they tell us about the sintering mechanism?“ In: *Catalysis Today* 111 (2006), S. 59–67.
- [18] A.K. Datye, J. Bravoa, T.R. Nelson, P. Atanasova, M. Lyubovsky und L. Pfefferle. „Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd <-> PdO transformation on alumina supports“. In: *Applied Catalysis A: General* 198 (2000), S. 179–196.
- [19] H. Dubbe und J. Schütz. *Platin-/Palladium-Katalysatoren: Einfluss der Zusammensetzung, Alterung und Edelmetalloxid-Bildung auf Reaktionsverhalten, charakteristische Eigenschaften und kinetische Modellparameter*. Techn. Ber. 1141. Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e. V., 2016.

- [20] EUR-Lex. *Verringerung der Schadstoffemissionen von leichten Kraftfahrzeugen*. URL: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=URISERV:128186>. (aufgerufen am 30.07.2015).
- [21] A. Ehrlich. *Fourier-Transform-IR-Spektroskopie*, http://www.airlich.de/filebase/FP/FP17_FTIS_Vortrag_Erlich.pdf (aufgerufen am 05.11.2015).
- [22] G. Eigenberger. „Kinetic instabilities in heterogeneously catalyzed reactions - I: Rate multiplicity with langmuir-type kinetics“. In: *Chemical Engineering Science* 33, Issue 9 (1978), S. 1255–1261.
- [23] G. Eigenberger. „Kinetic instabilities in heterogeneously catalyzed reactions - II: Oscillatory instabilities with langmuir-type kinetics“. In: *Chemical Engineering Science* 33, Issue 9 (1978), S. 1263–1268.
- [24] G. Eigenberger. *Mechanismen und Auswirkungen kinetischer Instabilitäten bei heterogen-katalysierten Reaktionen*. Habil. Universität Stuttgart, 1977.
- [25] R.M. Eiswirth, K. Krischer und G. Ertl. „Nonlinear Dynamics in the CO-Oxidation on Pt Single Crystal Surfaces“. In: *Journal of applied Physics A - Solids and Surfaces* 51 (1990), S. 79–90.
- [26] W.S. Epling, L.E. Campbell, A. Yezerets, N.W. Currier und J.E. Parks. „Overview of the Fundamental Reactions and Degradation Mechanisms of NO_x Storage/Reduction Catalysts“. In: *Catalysis Reviews* 46, No. 2 (2004), S. 163–245.
- [27] G. Ertl, P. R. Norton und J. Rüstig. „Kinetic Oscillations in the Platinum-Catalyzed Oxidation of CO“. In: *Physical Review Letters* 49, Nr. 2 (1982), S. 170–180.
- [28] J.E. Etheridge und T.C. Watling. „Is reactor light-off data sufficiently discriminating between kinetic parameters to be used for developing kinetic models of automotive exhaust aftertreatment catalysts? The effect of hysteresis induced by strong self inhibition“. In: *Chemical Engineering Journal* 264 (2015), S. 376–388.
- [29] O.K. Ezekoye, A.R. Drews, H.-W. Jen, R.J. Kudla, R.W. McCabe, M. Sharma, J.Y. Howe, L.F. Allard, G.W. Graham und X.Q. Pan. „Characterization of alumina-supported Pt and Pt-Pd NO oxidation catalysts with advanced electron microscopy“. In: *Journal of Catalysis* 280 (2011), S. 125–136.

- [30] P.C. Flynn und S.E. Wanke. „Model of Supported Metal Catalysts Sintering. 1. Development of Model“. In: *Journal of Catalysis* 34(3) (1974), S. 390–399.
- [31] A. Freund, C. Friedrich, C. Merten und G. Eigenberger. „Pulsationsarmer Laborverdampfer für kleine Flüssigkeitsströme“. In: *Chemie* 78 (2006), S. 577–580.
- [32] E. Fridell, A. Amberntsson, L. Olsson, A.W. Grant und M. Skoglundh. „Platinum oxidation and sulphur deactivation in NO_x storage catalysts“. In: *Topics in Catalysis* 30/31 (2004), S. 143–146.
- [33] B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney und S.P. Ringer. *Atom Probe Microscopy*. Springer-Verlag, 2012. ISBN: 978-1-4614-3435-1.
- [34] R.B. Getman, W.F. Schneider, A.D. Smeltz, W.N. Delgass und F.H. Ribeiro. „Oxygen-Coverage Effects on Molecular Dissociations at a Pt Metal Surface“. In: *Physical Review Letters* 102 (2009), 076101(1–4).
- [35] R.B. Getman, Y. Xu und W.F. Schneider. „Thermodynamics of Environment-Dependent Oxygen Chemisorption an Pt(111)“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 112 (2008), S. 9559–9572.
- [36] Robert Bosch GmbH. *Dieselmotor-Management: Systeme und Komponenten*. Springer-Verlag, 2013.
- [37] A.M. Gänzler, M. Casapu, A. Boubnov, O. Müller, S. Conrad, H. Lichtenberg, R. Frahm und Grunwaldt J.-D. „Operando spatially and time-resolved X-ray absorption spectroscopy and infrared thermography during oscillatory CO oxidation“. In: *Journal of Catalysis* 328 (2015), S. 216–224.
- [38] G.W. Graham, H.-W. Jen, W. Chun, H.P. Sun, X.Q. Pan und R.W. McCabe. „Coarsening of Pt particles in a model NO_x trap“. In: *Catalysis Letters* 93 (2004), S. 129–134.
- [39] G.W. Graham, H.W. Jen, O. Ezekoye, R.J. Kudla, W. Chun, X.Q. Pan und R.W. McCabe. „Effect of alloy composition on dispersion stability and catalytic activity for NO oxidation over alumina-supported Pt-Pd catalysts“. In: *Catalysis Letters* 116 (2007), S. 1–8.
- [40] A. Gremminger, H. Carvalho, R. Popescu, J.-D. Grunwaldt und O. Deutschmann. „Influence of gas composition on activity and durability of bimetallic Pd-Pt/Al₂O₃ catalysts for total oxidation of methane“. In: *Catalysis Today* 258 (2015), S. 470–480.

- [41] F. Haaß und H. Fuess. „Structural Characterization of Automotive Catalysts“. In: *Advanced Engineering Science* 7 (2005), S. 899–913.
- [42] M. Harada, K. Asakura, Y. Ueki und N. Toshima. „Structure of polymer-protected palladium-platinum bimetallic clusters at the oxidized state: extended x-ray absorption fine structure analysis“. In: *Journal of Physical Chemistry* 96 (24) (1992), S. 9730–9738.
- [43] M.P. Harold und M.E. Garske. „Kinetics and Multiple Rate States of CO Oxidation on Pt“. In: *Journal of catalysis* 127 (1991), S. 524–552.
- [44] K. Hauff. „Thermische Alterung und reversible Deaktivierung von Dieseloxydations- und NO_x-Speicherkatalysatoren“. Diss. Universität Stuttgart, 2013.
- [45] K. Hauff und W. Boll. *Katalysator-Simulation*. Techn. Ber. Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e. V., 2010.
- [46] K. Hauff und D. Chan. *KASPar (Katalysator-Alterungs-Schnell-Parametrisierung)*. Techn. Ber. Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e. V., 2011.
- [47] K. Hauff, H. Dubbe, U. Tuttlies, G. Eigenberger und U. Niesen. „Platinum oxide formation and reduction during NO oxidation on a diesel oxidation catalyst – Macrokinetic simulation“. In: *Applied Catalysis B: Environmental (Elsevier)* 129 (2013), S. 273–281.
- [48] K. Hauff, U. Tuttlies, G. Eigenberger und U. Niesen. „A global description of DOC kinetics for catalysts with different platinum loadings and aging status“. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (2010), S. 10–18.
- [49] K. Hauff, U. Tuttlies, G. Eigenberger und U. Niesen. „Platinum oxide formation and reduction during NO oxidation on a diesel oxidation catalyst – Experimental results“. In: *Applied Catalysis B: Environmental (Elsevier)* 123-124 (2012), S. 107–116.
- [50] W. Hauptmann. „Modellierung von Dieseloxydationskatalysatoren“. Diss. Technische Universität Darmstadt, 2009.
- [51] W. Hauptmann, M. Votsmeier, J. Gieshoff, A. Drochner und H. Vogel. „Inverse hysteresis during the NO oxidation on Pt under lean conditions“. In: *Applied Catalysis B: Environmental (Elsevier)* 93, Issues 1-2 (2009), S. 22–29.

- [52] M. Herrmann, S. Malmberg, A. Drochner, H. Vogel, R. Hayes und M. Votsmeier. „HC-Induced Deactivation in CO Conversion at Diesel Oxidation Catalysts“. In: *Emission Control Science and Technology* (2016).
- [53] M. Herrmann, S. Malmberg, S. Salomons, A. Drochner, H. Vogel, R. Hayes und M. Votsmeier. „Activation and Deactivation Effects in Diesel Oxidation Catalysts“. In: *4th International Symposium on Modeling of Exhaust-Gas After-Treatment - Book of Abstracts*. 2015, S. 33.
- [54] A.F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. Aufl. de Gruyter, 2007.
- [55] C.-P. Hwang und C.-T. Yeh. „Platinum-oxide species formed by oxidation of platinum crystallites supported on alumina“. In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 112 (1996), S. 295–302.
- [56] R. Imbihl, M. P. Cox, G. Ertl, H. Müller und W. Brenig. „Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100): Theory“. In: *The Journal of Chemical Physics* 83 (1985), S. 1578–1587.
- [57] M. Kaneeda, H. Iizuka, T. Hiratsuka, N. Shinotsuka und M. Arai. „Improvement of thermal stability of NO oxidation Pt/Al₂O₃ catalyst by addition of Pd“. In: *Applied Catalysis B: Environmental (Elsevier)* 90 (2009), S. 564–569.
- [58] M. Khosravi, A. Abedi, R.E. Hayes, W.S. Epling und M. Votsmeier. „Kinetic modelling of Pt and Pt:Pt diesel oxidation catalysts“. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 154-155 (2014), S. 16–26.
- [59] M. Khosravi, C. Sola, A. Abedi, R.E. Hayes, W.S. Epling und M. Votsmeier. „Oxidation and Selective Catalytic Reduction of NO by Propene over Pt and Pt:Pt Diesel Oxidation Catalysts“. In: *Applied Catalysis B, Environmental (Elsevier)* 147 (2014), S. 264–274.
- [60] C.H. Kim, M. Schmid, S.J. Schmieg, J. Tan und W. Li. „The Effect of Pt-Pd Ratio on Oxidation Catalysts under Simulated Diesel Exhaust“. In: *SAE International* (2011).
- [61] D. H. Kim, Y. Chin, G. G. Muntean, A. Yezeretz, N.W. Currier, W.S. Epling, H. Chen, H. Hess und C. H. F. Peden. „Relationship of Pt Particle Size to the NO_x Storage Performance of Thermally Aged Pt/BaO/Al₂O₃ Lean NO_x

- Trap Catalysts“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (2006), S. 8815–8821.
- [62] Y.-D. Kim und W.-S. Kim. „Re-evaluation and Modeling of a Commercial Diesel Oxidation Catalyst“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009), S. 6579–6590.
- [63] T. Kirchner. „Experimentelle Untersuchungen und dynamische Simulation der Autoabgaskatalyse zur Verbesserung des Kaltstartverhaltens“. Diss. Universität Stuttgart, 1997.
- [64] P. Kizler, C. Kohler, P. Binkele, D. Willer, T. Al-Kassab und S. Schmauder. „Nanosimulation of Precipitate Strengthening in Steel, Based on Atomic-Scale Characterization of Structure and Order of Precipitates“. In: *31. MPA-Seminar in Verbindung mit der Fachtagung „Werkstoff- & Bauteilverhalten in der Energie- & Anlagentechnik“* (2005).
- [65] G. Koltsakis, O. Haralampous, C. Depcik und J. C. Ragone. „Catalyzed diesel particulate filter modeling“. In: *Reviews in Chemical Engineering* 29 (2013), S. 1–61.
- [66] L. Kubiak, R. Matarrese, L. Castoldi, L. Lietti, M. Daturi und P. Forzatti. „Study of N₂O Formation over Rh- and Pt-Based LNT Catalysts“. In: *Catalysts* 6 Issue 3 (2016), S. 1–16.
- [67] P. Lanzerath. „Alterungsmechanismen von Abgaskatalysatoren für Nutzfahrzeug-Dieselmotoren“. Diss. Technische Universität Darmstadt, 2011.
- [68] T. Li, P.A.J. Bagot, E.A. Marquis, S.C.E. Tsang und G.D.W. Smith. „Characterization of Oxidation and Reduction of Pt-Ru and Pt-Rh-Ru Alloys by Atom Probe Tomography and Comparison with Pt-Rh“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012), S. 17633–17640.
- [69] T. Li, P.A.J. Bagot, E.A. Marquis, S.C.E. Tsang und G.D.W. Smith. „Characterization of Oxidation and Reduction of a Palladium-Rhodium Alloy by Atom-Probe Tomography“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012), S. 4760–4766.
- [70] T. Li, E.A. Marquis, P.A.J. Bagot, S.C.E. Tsang und G.D.W. Smith. „Characterization of oxidation and reduction of a platinum-rhodium alloy by atom-probe tomography“. In: *Catalysis Today* 175 (2011), S. 552–557.

- [71] P.J. Linstrom und W.G. Mallard. „NIST Chemistry WebBook“. In: *NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2008.
- [72] M. Lyubovsky und L. Pfefferle. „Complete methane oxidation over Pd catalyst supported on α -alumina. Influence of temperature and oxygen pressure on the catalyst activity“. In: *Catalysis Today* 47 (1999), S. 29–44.
- [73] A. Manigrasso, N. Fouchal, P. Darcy und P. Da Costa. „Hysteresis effect study on diesel oxidation catalyst for a better efficiency of SCR systems“. In: *Catalysis Today (Elsevier)* 191 (2012), S. 52–58.
- [74] R. Marques, P. Darcy, P. Da Costa, H. Mellottée, J.M. Trichard und Djéga-Mariadassou. „Kinetics and mechanisms of steady-state catalytic NO + O₂ reactions on Pt/SiO₂ and Pt/CeZrO₂“. In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 221 (2004), S. 127–136.
- [75] T.B. Massalski und H. Okamoto. *Binary alloy phase diagrams*. Materials Park, Ohio: ASM International, 1990.
- [76] Johnson Matthey. *Price Charts*. URL: <http://www.platinum.matthey.com/prices/price-charts>. (aufgerufen am 23.05.2015).
- [77] N. Mladenov. „Modellierung von Autoabgaskatalysatoren“. Diss. Universität Karlsruhe, 2009.
- [78] A. Morlang. „Strukturelle Charakterisierung bimetallischer Pt/Pd-Dieseloxydationskatalysatoren“. Diss. Technische Universität Darmstadt, 2004.
- [79] A. Morlang, U. Neuhausen, K.V. Klementiev, F.W. Schütze, G. Mieke, H. Fuess und E.S. Lox. „Bimetallic Pt/Pd diesel oxidation catalysts Structural characterisation and catalytic behaviour“. In: *Elsevier - Applied Catalysis B: Environmental* 60 (2005), S. 191–199.
- [80] S.S. Mulla, N. Chena, L. Cumararatunge, G.E. Blau, D.Y. Zemlyanov, W.N. Delgass, Epling W.S. und F.H. Ribeiro. „Reaction of NO and O₂ to NO₂ on Pt: Kinetics and catalyst deactivation“. In: *Journal of Catalysis* 241 (2006), S. 389–399.
- [81] A.K. Neyestanaki, F. Klingstedt, T. Salmi und D.Y. Murzin. „Deactivation of postcombustion catalysts, a review“. In: *Fuel* 83 (2004), 395–408.

- [82] R.H. Nibbelke, J.H.B.J. Hoebink und G.B. Marins. „Kinetically induced multiplicity of steady states in integral catalytic reactors“. In: *Chemical Engineering Science* 53 No. 12 (1998), S. 2195–2210.
- [83] L. Olsson, M. Abul-Milh, H. Karlsson, E. Jobson, P. Thormählen und A. Hinz. „The effect of a changing lean gas composition on the ability of NO₂ formation and NO_x reduction over supported Pt catalysts“. In: *Topics in Catalysis* 30/31 (2004), S. 85–90.
- [84] L. Olsson und E. Fridell. „The Influence of Pt Oxide Formation and Pt Dispersion on the Reactions NO₂ <-> NO+1/2 O₂ over Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃“. In: *Journal of Catalysis* 210 (2002), S. 340–353.
- [85] L. Olsson und H. Karlsson. „The beneficial effect of SO₂ on platinum migration and NO oxidation over Pt containing monolith catalysts“. In: *Catalysis Today* 147 (2009), S. 290–294.
- [86] World Health Organization. *IARC: Diesel engine exhaust carcinogenic*. Pressemitteilung. Juni 2012. URL: https://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2012/pdfs/pr213_E.pdf. (aufgerufen am 01.07.2016).
- [87] Y. Ozawa, Y. Tochiara, M. Nagai und S. Omib. „PdO/Al₂O₃ in catalytic combustion of methane: stabilization and deactivation“. In: *Chemical Engineering Science* 58, Issues 3-6 (2003), S. 671–677.
- [88] J.H. Pazmino, J.T. Miller, S.S. Mulla, W.N. Delgass und F.H. Ribeiro. „Kinetic studies of the stability of Pt for NO oxidation: Effect of sulfur and long-term aging“. In: *Journal of Catalysis* 282 (2011), S. 13–24.
- [89] M. Rombouts, J.P. Kruth, L. Froyen und P. Mercelis. „Fundamentals of Selective Laser Melting of alloyed steel powders“. In: *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 55, Issue 1 (2006), S. 187–192.
- [90] E. Ruckenstein und B. Pulvermacher. „Kinetics of Crystallite Sintering during Heat Treatment of Supported Metal Catalysts“. In: *AIChE Journal* 19(2) (1973), S. 356–364.
- [91] S. Salomons, R.E. Hayes, M. Votsmeier, A. Drochner, H. Vogel, S. Malmberg und J. Gieshoff. „On the use of mechanistic CO oxidation models with a platinum monolith catalyst“. In: *Elsevier - Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007), S. 305–313.

- [92] R. Salzer. *Fourier-Transform-IR-Spektroskopie*, http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/ir_geraete.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/ir_spektroskopie/ir_geraeteteknik/ir_8_5/ftirspektr_mzu0703.vscml.html (aufgerufen am 21.10.2014).
- [93] A. Satsuma, K. Osakia, M. Yanagihara, J. Ohyama und K. Shimizu. „Activity controlling factors for low-temperature oxidation of CO over supported Pd catalysts“. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 132-133 (2013), 511–518.
- [94] V. Schmeißer. „NO_x-Speicheratalysatoren: Einfluss der katalytischen Bestandteile und mathematische Modellierung“. Diss. Universität Stuttgart, 2009.
- [95] R.J. Schwankner, M. Eiswirth, Möller P., K. Wetzl und Ertl. G. „Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100): Periodic perturbations“. In: *The Journal of Chemical Physics* 87 (1987), S. 742–749.
- [96] A. Sieverts. „Die Löslichkeit des Wasserstoffs in den festen Legierungen des Palladiums mit Gold, Silber und Platin“. In: *Zeitschrift für anorg. und allg. Chemie* 92 (1915), S. 329–362.
- [97] A.D. Smeltz, W.N. Delgass und F.H. Ribeiro. „Oxidation of NO with O₂ on Pt(111) and Pt(321) Large Single Crystals“. In: *Langmuir* 26 (21) (2010), 16578–16588.
- [98] H. Tang, A. Ven und B. Trout. „Phase diagram of oxygen adsorbed on platinum (111) by first-principles investigation“. In: *Physical Review B* 70 (2004), S. 045420.
- [99] F. Tao, M. Grass, Y. Zhang, D. Butcher, J. Renzas, Z. Liu, J. Chung, B. Mun, M. Salmeron und G. Somorjai. „Reaction-Driven Restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd Core-Shell Nanoparticles“. In: *Science* 322 (2008), S. 932–9341.
- [100] R. Tatschl und J. Wurzenberger. *Abgasnachbehandlungssysteme*. ATZ/MTZ-Fachbuch. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014, S. 749–773.
- [101] N. Toshima, M. Harada, T. Yonezawa, K. Kushihashi und K. Asakura. „Structural analysis of polymer-protected palladium/platinum bimetallic clusters as dispersed catalysts by using extended x-ray absorption fine structure spectroscopy“. In: *Journal of Physical Chemistry* 95 (19) (1991), S. 7448–7453.

- [102] U. Tuttlies. „Experimentelle Untersuchung und Modellbildung von NO_x-Speicherkatalysatoren“. Diss. Universität Stuttgart, 2006.
- [103] M. V. Twigg. „Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions“. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007), S. 2–15.
- [104] Umweltbundesamt. *Daten zur Umwelt 2015*. URL: <http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/daten-zur-umwelt-2015>. (aufgerufen am 01.07.2016).
- [105] J. Voelcker. *EU Regulators Dilute New Emission Rules To Allow 2.1 Times The Legal Limits Until 2020*. URL: http://www.greencarreports.com/news/1100703_eu-regulators-dilute-new-emission-rules-to-allow-2-1-times-the-legal-limits-until-2020. (aufgerufen am 01.07.2016).
- [106] T.J. Wang, S.W. Baek und J.-H. Lee. „Kinetic Parameter Estimation of a Diesel Oxidation Catalyst under Actual Vehicle Operating Conditions“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (2008), S. 2528–2537.
- [107] J. F. Weaver, J.-J. Chen und A. L. Gerrard. „Oxidation of Pt (111) by gas-phase oxygen atoms“. In: *Surface Science* 592 (2005), S. 83–103.
- [108] J. F. Weaver, H. H. Kan und R.B. Shumbera. „Growth and properties of high-concentration phases of atomic oxygen on platinum single-crystal surfaces“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008), S. 184015.
- [109] J. Yang, V. Tschamber, D. Habermacher, F. Garin und P. Gilot. „Effect of sintering on the catalytic activity of a Pt based catalyst for CO oxidation: Experiments and modeling“. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 83 (2008), S. 229–239.
- [110] S. Yang, A. Maroto-Valiente, M. Benito-Gonzalez, I. Rodriguez-Ramos und A. Guerrero-Ruiz. „Methane combustion over supported palladium catalysts: I. Reactivity and active phase“. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 28, Issues 3-4 (2000), S. 223–233.
- [111] K. Zorn, S. Giorgio, E. Halwax, C.R. Henry, H. Grönbeck und G. Rupprechter. „CO Oxidation on Technological Pd-Al₂O₃ Catalysts: Oxidation State and Activity“. In: *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011), S. 1103–1111.

Über den Autor

Persönliche Daten

Name	Hendrik Dubbe
Anschrift	Schemppstraße 9a 70619 Stuttgart
Telefon	(0711) 67 46 87 60
Mobil	(0172) 73 63 752
E-Mail	hendrik.dubbe@outlook.com



Schulbildung und Studium

2013 - 2016	Doktorand am Institut für Chemische Verfahrenstechnik <i>Universität Stuttgart</i>
2010 - 2013	Master of Science in Verfahrenstechnik <i>Universität Stuttgart</i>
2007 - 2010	Bachelor of Science in Verfahrenstechnik <i>Universität Stuttgart</i>
2006	Abitur / Allgemeine Hochschulreife <i>Hohenstaufen Gymnasium, Göppingen</i>

Berufserfahrung

2017 - heute	Berechnungsingenieur für Diesellabgaskatalysatoren <i>Daimler AG, Stuttgart</i>
2013 - 2016	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemische Verfahrenstechnik <i>Universität Stuttgart</i>
2010 - heute	Lehrbeauftragter in den Fächern Finanzmathematik und Statistik <i>Hochschule für Wirtschaft und Umwelt (HfWU), Nürtingen</i>
2013 - 2015	Lehrbeauftragter im Fach Automatisierungstechnik <i>Hamburger Fernhochschule (HFH), München</i>

Neuere Erkenntnisse zum Umsatzverhalten an Dieseloxydationskatalysatoren (DOCs) zeigen, dass das Umsatzverhalten von Schadstoffen vom Oxidationsgrad der verwendeten Edelmetallkatalysatoren abhängen kann. Dabei wird deutlich, dass sich der Oxidationsgrad bei typischen Abgaszusammensetzungen langsam und reversibel mit der Katalysatortemperatur ändert. Das kann bei periodischen Katalysatortemperaturänderungen zu einem ausgeprägten Hystereseverhalten führen.

Bisherige Ergebnisse liegen insbesondere zum Verhalten der NO-Oxidation an Platin-Katalysatoren vor. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, die Untersuchungen auf seriennahe Pd- und PtPd-Mischkatalysatoren sowie auf andere abgastypische Schadstoffe, wie CO und Kohlenwasserstoffe, zu erweitern und dabei auch den Einfluss der Katalysatoralterung zu erfassen.

Es wurde ein globalkinetisches Modell entwickelt und an die experimentellen Befunde angepasst. Dabei zeigte sich, dass es in der Regel möglich ist, das Umsatzverhalten bei reinen Pt- und Pd-Katalysatoren mit diesem örtlich eindimensionalen, makrokinetischen Zweiphasenmodell zutreffend zu beschreiben, wohingegen das Verhalten auf Pt/Pd-Mischkatalysatoren weniger gut simuliert werden kann. Dies ist vermutlich auf die heterogene Struktur der Pt/Pd-legierten Partikel zurückzuführen.

Logos Verlag Berlin

ISBN 978-3-8325-4714-1