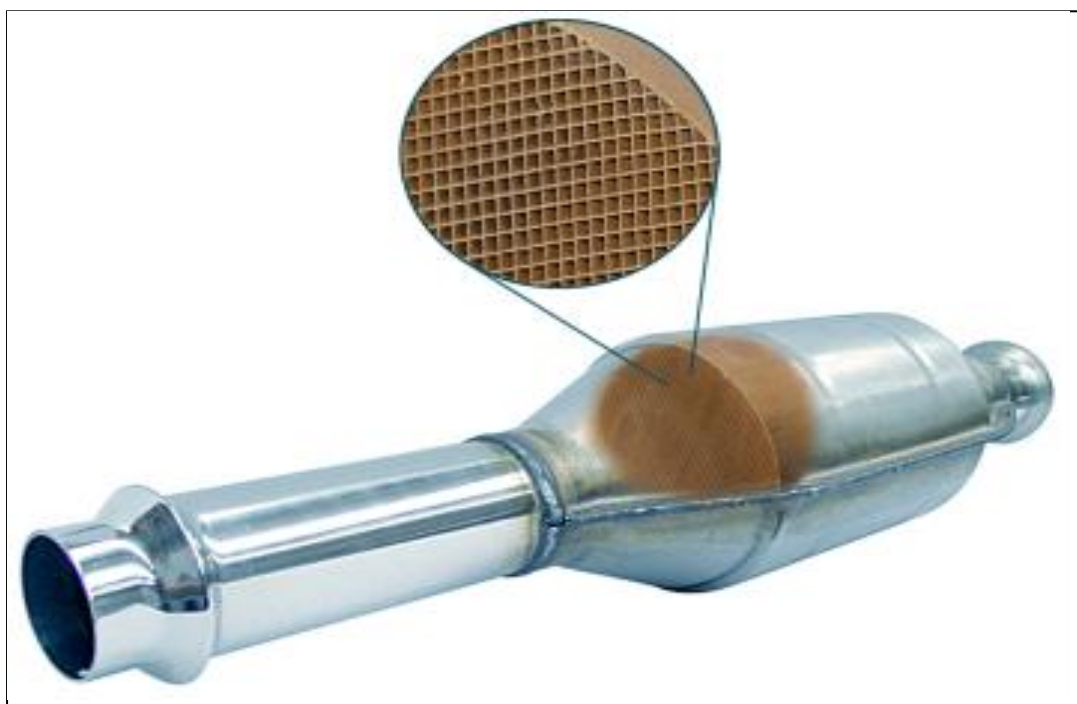




Kinetikmodellering av NO-oxidation i en åldrande dieseloxydationskatalysator

Kinetic modeling of NO oxidation in an aging diesel oxidation catalyst

Kandidatarbete inom kemiteknik/kemiteknik med fysik

Författare:

David Dreven

Ida Friberg

Rasmus Jonsson

Maria Siiskonen

Fredrik Walterson

Institutionen för kemi- och bioteknik

Avdelningen kemiteknik

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg, Sverige 2012

Kandidatarbete KBTX01-12-03

Handledare: Louise Olsson

Examinator: Krister Ström

Sammanfattning

I detta arbete har mjukvaruprogrammen AVL Boost, Fortran och MATLAB använts för att ta fram kinetiska modeller som beskriver hur aktiviteten av NO-oxidation i en dieseloxydationskatalysator (DOC) förändras då Pt/Al₂O₃ katalysatorn åldras. Detta har gjorts för atmosfärerna Ar, Ar+O₂ och Ar+SO₂+O₂ vid åldringstemperaturerna 600°C, 700°C, 800°C och 900°C. NO-oxidationen beskrevs med en Langmuir-Hinshelwood mekanism. Modellerna har anpassats efter tidigare framtagna experimentella data och termodynamiska restriktioner, genom att variera värdena på pre-exponentiella faktorer och aktiveringsenergier.

Resultaten från simuleringen visar att delstegsreaktionerna NO-adsorption och O₂-adsorption påverkar NO-oxidationen mest vid åldring. När en katalysator åldras minskar dispersionen av Pt-partiklar vilket gynnar NO-adsorption och ökar omsättningsgraden av NO. Resultaten visar även att vid åldring i oxidativa atmosfärer och höga temperaturer märks en minskning av omsättningsgraden på grund av syreförgiftning.

Abstract

In this study the software programs AVL Boost, Fortran and Matlab were used to develop kinetic models describing the activity of NO oxidation in an ageing diesel oxidation catalyst (DOC). This has been done for the atmospheres Ar, Ar + O₂ and Ar + SO₂ + O₂ at ageing temperatures of 600°C, 700°C, 800°C and 900°C. NO oxidation was described by using a Langmuir-Hinshelwood mechanism. The models have been adapted to follow previously acquired experimental data and thermodynamic restrictions, by varying the values of activation energy and pre-exponential factors for each elementary reaction.

Results from the simulations show that NO adsorption and O₂ adsorption are most important for the ageing process of NO oxidation. The dispersion of platinum decreases with an aging catalyst and simulations have shown that a decreased dispersion contributes to a higher reaction rate for NO adsorption, which results in a higher conversion rate of NO. The results also show that when ageing in oxidative atmospheres at high temperature the conversion rate drops due to oxygen poisoning.

Innehållsförteckning

Inledning.....	1
1. Syfte.....	2
2. Teori.....	2
2.1 Katalysatorsystemet konstruktion i ett dieselfordon.....	2
2.1.1. Dieseloxidationskatalysator	3
2.2. Kinetisk modell för NO-oxidation	3
2.2.1. Delstegsreaktioner	4
2.2.2. Hastighetsbegränsande steg	5
2.2.3. Aktiveringsenergies för desorptionsreaktionerna.....	6
2.2.4. Termodynamiska restriktioner	6
2.3. Påverkan vid åldring	9
2.3.1. Sintring i DOC.....	9
2.3.1.1. Modeller för sintring.....	9
2.3.1.2. Temperaturen och tidens inverkan på sintring.....	9
2.3.1.3. Den omgivande atmosfärens inverkan på sintring.....	10
2.3.2. Formen hos Pt-partiklar efter åldring.....	10
2.3.3. Katalysatorförgiftning.....	17
2.3.3.1. Kemisk förgiftning.....	10
2.3.3.2. Syreförgiftning.....	11
3. Metod	12
3.1. Experimentell metod	12
3.2. Metod vid modellering av NO-oxidation.....	19
3.2.1. Kinetik i Fortran	13
3.2.2. Inställningar i AVL Boost.....	14
3.2.2.1. Värden och egenskaper angivna i AVL Boost.....	14
3.2.3. Metod vid bestämning av parametrar	14
4. Resultat.....	15
4.1. NO-oxidation	15
4.2. Åldring i Ar-atmosfär	17
4.3. Åldring i Ar+O ₂ -atmosfär.....	19
4.4. Åldring i Ar+SO ₂ +O ₂ -atmosfär	21

5. Diskussion.....	29
5.1. Parameterbestämning för NO-oxidation	29
5.2. Åldring i Ar-atmosfär	24
5.3. Åldring i Ar+O ₂ -atmosfär.....	24
5.2. Åldring i Ar+SO ₂ +O ₂ -atmosfär	25
6. Slutsatser	26
7. Referenser.....	27
Bilaga A, Kompletterande tabeller och grafer.....	i
Bilaga B, Beräkning av sätesdensiteter	iv
Bilaga C, Beräkning av massflödet vid inloppet av reaktorn	v
Bilaga D, Kodning i Fortran	vi

Inledning

Fossila bränslen har de senaste hundra åren varit svaret på samhällets stadigt ökande energibehov. Det var inte förrän efter mitten av 1900-talet som man började ifrågasätta denna lösning och undersöka vilka konsekvenser som den okontrollerade konsumtionen av exempelvis olja och naturgas har haft på vår jord.

Växthuseffekten har sedan dess erkänts som ett problem som berör alla och många av dagens ingenjörer jobbar för visionen av ett hållbart samhälle. De statliga och internationella kraven på minskade utsläpp av växthusgaser, försurande ämnen och ämnen som bidrar till eutrofiering¹ blir allt hårdare. Detta leder till att det finns ett ständigt behov av förbättringar inom bland annat fordonsindustrin. Mängden farliga utsläpp kan styras på olika sätt, bland annat genom minskad bränsleförbrukning, effektivare förbränning av bränslet, alternativa bränslen och bättre rening av de bildade avgaserna. Det sistnämnda är direkt kopplat till effektiviteten hos katalysatorn i fordonet.

Katalysatorns uppgift är att omvandla miljö- och hälsofarliga ämnen till andra ämnen som inte har lika negativa effekter när de släpps ut i atmosfären. Anledningen till att den är en viktig del av avgasreningen är att den ökar ämnenas reaktionsförmåga, genom att de kan reagera med varandra på ytan av katalysatorn.

Datorns höga beräkningskapacitet har gjort det möjligt att beräkna och modellera hur olika reaktioner sker på katalysatorerna. Men för att kunna förstå och motivera resultaten från modelleringen, krävs inte bara en förståelse för själva reaktionen i fråga, utan även för de mekanismer eller omständigheter som kan förändra reaktionens förlopp och därmed även resultaten vid verkliga experiment. Om hänsyn inte tas till sådana mekanismer kommer värdena från modelleringen oundvikligen skilja sig ifrån de experimentella värdena.

Vid förbränning av fossila bränslen med luft bildas kväveoxider, NO_x . Dessa är både miljö- och hälsofarliga, då de bidrar till bildning av surt regn och marknära ozon [1,2]. En av katalysatorns uppgifter i dieselfordon är att genom oxidation omvandla en del av kväveoxiden, NO , till kvävedioxid, NO_2 . Det är sedan tidigare känt att aktiviteten för NO -oxidation i katalysatorn påverkas av åldern på katalysatorn [2]. För att i framtiden kunna utveckla effektivare katalysatorer krävs större insikt i åldringsmekanismernas påverkan av reaktionsförloppen. Målet med detta arbete är därför att genom modellering undersöka hur NO -oxidationens aktivitet påverkas vid åldring av katalysatorn i olika atmosfärer. Modelleringen baseras på data från tidigare experiment vid åldring av en $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalysator [3]. Katalysatorer av Al_2O_3 används ofta i dieseloxydationskatalysatorer på grund av att Al_2O_3 har en hög specifik ytareal, yta per massenhet [1,3].

¹ övergödning

En omfattande litteratursökning har genomförts under arbetets gång för att få en insikt i ämnet och för att kunna jämföra med resultat som andra forskare har publicerat. NO-oxidation i Al_2O_3 -katalysatorer har tidigare modellerats utförligt [2, 5, 6, 7, 8, med flera] och även åldring har undersökts i stor grad [1, 9, 10, 11, 12, 13, med flera]. I arbetet sammankopplas forskningen på dessa två områden för att bättre kunna förstå samspelet mellan katalysatoraktivitet och åldring.

1. Syfte

Syftet är att utveckla en kinetisk modell som beskriver hur NO oxideras i en dieseloxydationskatalysator (DOC) och hur denna process förändras vid åldrande av $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalysatorn i olika atmosfärer. Modellen baseras på data från tidigare experiment på NO-oxidation och Pt-dispersion som utförts av Auvray [3]. Resultaten från modelleringen ska ge insikt i NO-oxidation, åldringsmekanismen inom katalysatorn och hur åldringen påverkar katalysatoraktiviteten.

2. Teori

För att kunna modellera NO-oxiderings-förloppet i katalysatorn och dra slutsatser av modellen krävs bakomliggande kunskap. I följande avsnitt sammanfattas fakta och teorier kring ämnet.

2.1 Katalysatorsystemet konstruktion i ett dieselfordon

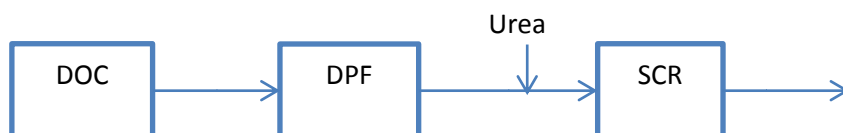
TWC, Three Way Catalyst, är den katalysatorformen som används i dagens bensinfordon [1]. För fallet med bensinfordon anpassas tillflödet av luft och bränsle efter det stökiometriska förhållandet för effektiv rening av avgaserna. Dieselmotorer kräver en större andel luft än bensinmotorer varvid det blir ofördelaktigt att använda samma katalysatorsystem. Avgaserna från dieselmotorer har även lägre temperatur än de från bensinmotorer. Syreöverskottet kommer reagera med HC och CO vilket medför att det inte finns tillräckligt med syre för att reducera NO_x . En ytterligare problematik hos dieselavgaser är att effektivt ta bort partiklar i avgaserna och samtidigt reducera NO_x [4].

En möjlig konfiguration för den ovan beskrivna problematiken är att dela upp katalysatorsystemet i tre delar som ses i figur 1. Först leds avgasflödet in i en DOC. I denna del oxideras CO och kolväten till CO_2 och vatten samt delar av NO till NO_2 . För att erhålla snabb reaktion i SCR:n, beskrivs nedan, skall denna del skapa ett 50/50-förhållande mellan NO och NO_2 [1].

Därefter leds flödet vidare till ett keramiskt partikelfilter (DPF, Diesel Particulate Filter) där partiklar som bildats vid förbränningen avlägsnas. Partiklarna fångas upp i filtrets små kanaler med stängda slutändar medan gasflödet passerar ut genom kanalernas väggar.

Filtret tätnar efter en tids användning. Regenerering av DPF är således nödvändig och sker genom förbränning av de partiklar som fastnat [15].

Sista delen av katalysatorn går under förkortningen SCR (Selective Catalytic Reduction). Reduktant tillsätts för att åstadkomma reducering av NO och NO₂ till inert N₂. En möjlig reductant för detta är NH₃. Tekniskt åstadkoms detta genom tillsättning av urea, som sönderfaller till NH₃ [1].



Figur 1. Principiell skiss över en dieselskatalysator.

DPF- och SCR-delarna av katalysatorsystemet kommer inte behandlas ytterligare i arbetet, i fortsättningen fokuseras enbart på DOC:n. Uppbyggnaden av denna beskrivs mer ingående nedan.

2.1.1. Dieseloxydationskatalysator

Grunden i dieseloxydationskatalysatorn är ett stycke keramik, en monolit, med små kanaler som löper genom hela stycket. Monoliten prepareras med ett lager av ett stödämne som har hög yta per massa. Detta görs för att när DOC:n sedan beläggs med katalysatorpartiklar, exempelvis Pt- eller Pd-partiklar, ska de spridas ut över så stor area som möjligt. På så vis erhålls både hög dispersion och koncentration utav katalysatorpartiklar i DOC:n. Lämpliga stödämnen är exempelvis Al₂O₃ och CeO₂. Hur avgaserna interagerar med stödämnena är också viktigt för effektiviteten i katalysatorn. Stödämnenas syra-bas egenskaper påverkar affiniteten och bindningsstyrkan till föreningarna i avgasen, det leder till att reaktioner med exempelvis basiska föreningar sker lättare på vissa stödämnena än andra [1].

2.2. Kinetisk modell för NO-oxidation

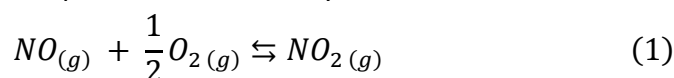
Syftet med en kinetisk modell är att den teoretiskt skall beskriva hur en eller flera kemiska reaktioner fortlöper på katalysatorn under specifika förhållanden. Förhållanden som undersöks kan exempelvis vara reaktorer av olika sort och storlek, olika temperaturer, koncentrationer och katalysatorer. Modellen kan användas för att förutse resultaten av planerade experiment och förklara erhållna resultat från redan utförda experiment. Avvikelser mellan modellen och experimenten är tecken på att modellen inte exakt återspeglar verkligheten. Den kan ha förenklats för att spara beräkningskraft eller så sker fenomen i experimenten som modellen inte tar hänsyn till.

En kemisk reaktion kan antas ske i ett enda steg, en global reaktion, eller som summan av flera delstegsreaktioner [17,19]. I en modell med delstegsreaktioner kan hastigheten på varje enskild mekanism undersökas och hur mekanismen påverkar det totala reaktionsförloppet. Av denna anledning har en modell med delstegsreaktioner använts.

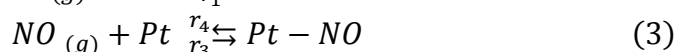
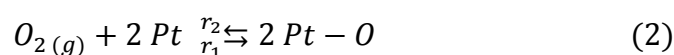
Det kan finnas flera föreslagna modeller av delstegsreaktioner som beskriver samma globala reaktion. För NO-oxidation finns två föreslagna modeller av delstegsreaktioner som brukar användas, nämligen Langmuir-Hinshelwood och Eley-Rideal [2]. I Langmuir-Hinshelwood antas bildningen av NO₂ ske genom att ytbundet NO och ytbundet syre reagerar medan i Eley-Rideal reagerar NO i gasfas med ytbundet syre. I båda fallen desorberar NO₂ därefter från ytan [2]. Olsson et al. [16] visar att standardavvikelsen för båda modellerna är ungefär lika stor, men anser att Langmuir-Hinshelwood är en troligare reaktionsväg. Således tillämpas Langmuir-Hinshelwood modellen i detta arbete.

2.2.1. Delstegsreaktioner

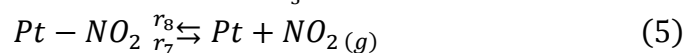
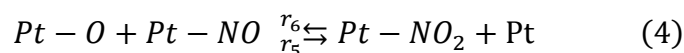
Reversibel NO-oxidation på en Pt/Al₂O₃-katalysator beskrivs av reaktionen



Langmuir-Hinshelwood modellen beskriver NO-oxidation i fyra reversibla delstegsreaktioner [2]. Först binder syre och NO till Pt.



Därefter reagerar det bundna syret och NO med varandra vid ytan, vartefter den bildade NO₂ desorberar och Pt-atomen är fri att binda till nya molekyler.



Detta ger totalt åtta reaktioner (framåt- och bakåtreaktioner) med olika hastighetskonstanter k_i , som kan beskrivas med Arrhenius-ekvationen [17].

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_{A_i}}{RT}\right) \quad (6)$$

A_i är pre-exponentiella faktorn [s^{-1}], E_{A_i} aktiveringsenergin [$\frac{J}{mol}$] för varje reaktion och R är den allmänna gaskonstanten. Varje hastighetskonstant innehåller två okända variabler, E_{A_i} och A_i . Det ger 16 okända parametrar.

Värden på pre-exponentiella faktorer bör enligt Zhdanov [18] ligga mellan $10^{13} - 10^{19} s^{-1}$ för desorption och $10^{11} - 10^{19} s^{-1}$ för reaktion mellan två ytbundna ämnen.

Då reaktionerna (2) till (5) är elementärreaktioner kan hastigheten för varje reaktion tecknas som produkten av hastighetskonstanten och koncentrationerna av de olika reaktanterna upphöjt till absolutbeloppet av de stökiometriska koefficienterna [19]. C_j är koncentrationen av ämne j i gasfas och θ_k är koncentrationen av ämne k i fast fas, α och β är de stökiometriska koefficienterna för varje ämne.

$$r_i = k_i \prod_j C_j^\alpha \prod_k \theta_k^\beta \quad (7)$$

Valet av notation avgör om ämnen av lika eller olika fas reagerar med varandra. För exempelvis en allmän reaktion mellan ett ämne i gasfas och ett i fastfas $A_{(g)} + 2B_{(s)} \rightarrow C$ blir reaktionshastigheten $r = kC_A\theta_B^2$.

2.2.2. Hastighetsbegränsande steg

Vid låga temperaturer är reaktionshastigheten för NO-oxidation begränsad av aktiveringsbarriärer [1]. Aktiveringsbarriären kan ses som den lägsta energin som krävs för att en reaktion skall kunna ske. Denna energi är ett mått på förändringen i exempelvis bindningslängder och bindningsvinklar [19].

Detta leder till att det kan vara någon utav de elementära reaktionerna som är hastighetsbegränsande, då hastigheten på hela förloppet begränsas utav den reaktion som har lägst reaktionshastighet [19]. Detta ses enklast genom att ha en flerstegsreaktion enligt $A \xrightarrow{r_1} B \xrightarrow{r_2} C$, där r_2 är mycket större än r_1 . Eftersom r_2 är en mycket snabbare reaktion, kommer B reagera direkt. Produktionen av C, det totala reaktionsförloppet, kommer därmed begränsas av mängden B som bildas, det vill säga r_1 .

Enligt Bhatia et al. [5] är det O₂-adsorption/desorption (2) som är det hastighetsbegränsande steget för NO-oxidation. Olsson et al. [16] konstaterar att vid dissociation av NO₂ är O₂-desorption det hastighetsbegränsande steget. Detta tyder på att Pt-O komplexet är relativt stabilt och kräver mer energi för att desorbera.

Vid höga temperaturer begränsas istället NO-oxidation av den termodynamiska jämvikten [1]. Ett uttryck där omsättningsgraden av NO beror av temperaturen kan härledas med jämviktskonstanten för NO-oxidation (1) och definitionen för Gibbs fria energi [17].

$$K_{NO,ox} = \frac{C_{NO_2}}{C_{NO}(C_{O_2})^{1/2}} \quad (8)$$

$$\Delta G_{NO,ox} = \Delta H_{NO,ox} - T\Delta S_{NO,ox} = -RT \ln K_{NO,ox} \quad (9)$$

Omskrivning av ekvation (9) ger

$$K_{NO,ox} = e^{-\frac{\Delta H_{NO,ox}}{RT}} * e^{\frac{\Delta S_{NO,ox}}{R}} \quad (10)$$

Vid insättning av (8) i (10) fås

$$\frac{C_{NO_2}}{C_{NO}(C_{O_2})^{1/2}} = e^{-\frac{\Delta H_{NO,ox}}{RT}} * e^{\frac{\Delta S_{NO,ox}}{R}} \quad (11)$$

Koncentrationen av C_{NO} och C_{NO_2} kan skrivas om med hjälp av omsättningsgraden X_{NO}

$$C_{NO} = C_{NO,in}(1 - X_{NO}) \quad (12)$$

$$C_{NO_2} = C_{NO_2,in} + C_{NO,in}X_{NO} \quad (13)$$

Eftersom koncentrationen av O_2 vid inflödet är mycket större än koncentrationen av NO [3], antas koncentrationen av O_2 vara konstant under förloppet, eftersom så lite förbrukas av reaktionen. Vid antagandet att inget NO_2 finns i inflödet blir ekvation (11) vid insättning av ekvation (12) och (13)

$$\frac{X_{NO}}{(1 - X_{NO})(C_{O_2,in})^{1/2}} = e^{-\frac{\Delta H_{NO,ox}}{RT}} * e^{\frac{\Delta S_{NO,ox}}{R}} \quad (14)$$

Omsättningsgraden X_{NO} kan nu brytas ut och plottas mot temperaturen över valfritt intervall, förutsatt att $\Delta H_{NO,ox}$ och $\Delta S_{NO,ox}$ är kända.

2.2.3. Aktiveringsenergi för desorptionsreaktionerna

Aktiveringsenergierna för O_2 -desorption (2) och NO_2 -desorption (5) beror av hur mycket syre som är bundet till Pt-molekylerna. Olsson et al. [16] föreslog att aktiveringsenergierna på grund av repulsiva interaktioner avtar linjärt med avseende på andelen bundet syre θ_{Pt-O} enligt

$$E_{O_2,des}(\theta) = E_{O_2,des}(0)(1 - \alpha_1\theta_{Pt-O}) \quad (15)$$

$$E_{NO_2,des}(\theta) = E_{NO_2,des}(0)(1 - \alpha_2\theta_{Pt-O}) \quad (16)$$

där $E_i(0)$ är aktiveringsenergierna vid noll täckning, det vill säga helt fria Pt-atomer före någon reaktion har hunnit ske, och α_i är konstanter. Olsson et al. [15] bestämde desorptionskonstanten, α_1 , för syre till 0.115 ± 0.008 . Crocoll et al. [6] utförde egna beräkningar och fick ett liknande värde på $\alpha_1 = 0.1$. Desorptionskonstanten α_2 för NO_2 kan beräknas med den för O_2 enligt ekvation (32) (härledningen görs i avsnitt 3.2.4.).

Det ger totalt 17 okända parametrar, att variera alla dessa är både otympligt och svårt. För att minska antalet fria variabler ytterligare används två termodynamiska restriktioner som delstegsreaktionerna måste uppfylla.

2.2.4. Termodynamiska restriktioner

Oavsett hur många delsteg man delar upp den globala reaktionen i måste de grundläggande termodynamiska begränsningarna för reaktionen vara uppfyllda. Det kan inte bildas eller förbrukas mer entalpi och entropi än vad som är termodynamiskt möjligt för reaktionen oavsett vilken väg som tas. Denna förutsättning rotar sig i faktumet att entalpi och entropi är tillståndsfunktioner [17, 20]. Detta gör att summan av entalpi- respektive

entropiskillnaderna för alla de elementära stegen måste vara samma som den för NO-oxidation (1) enligt

$$\sum_i \Delta H_i = \Delta H_{NO,ox} \quad (17)$$

$$\sum_i \Delta S_i = \Delta S_{NO,ox} \quad (18)$$

där i är antalet reversibla delstegsreaktioner. $\Delta H_{NO,ox}$ och $\Delta S_{NO,ox}$ kan beräknas med hjälp utav litteraturvärden för bildningsentalpier och bildningsentropier ur [21] vid en medeltemperatur för hela temperaturintervallet enligt

$$\Delta H_{NO,reak} = \Delta H_{f,NO_2(g)} - \Delta H_{f,NO(g)} - \frac{1}{2} \Delta H_{f,O_2(g)} \quad (19)$$

$$\Delta S_{NO,reak} = \Delta S_{f,NO_2(g)} - \Delta S_{f,NO(g)} - \frac{1}{2} \Delta S_{f,O_2(g)} \quad (20)$$

där f står för formation. Värden på entalpi- och entropiskillnaderna för delstegsreaktionerna, ΔH_i och ΔS_i , är svåra att finna i litteratur. Uttryck för dem kan härledas med hjälp av pre-exponentiella faktorer, aktiveringsenergies och termodynamiska relationer [17].

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T \Delta S_i = -RT \ln K_i \quad (21)$$

$$\ln K_i = -\frac{\Delta H_i}{RT} + \frac{\Delta S_i}{R} \quad (22)$$

$$K_i = e^{-\frac{\Delta H_i}{RT}} * e^{\frac{\Delta S_i}{R}} \quad (23)$$

Jämviktskonstanten K_i kan även uttryckas med hastighetskonstanterna (6) för en reversibel reaktion [19].

$$K_i = \frac{k_{f,i}}{k_{b,i}} = \frac{A_{f,i}}{A_{b,i}} e^{-\frac{(E_{f,i}-E_{b,i})}{RT}} \quad (24)$$

$E_{f,i}$ och $E_{b,i}$ är aktiveringsenergierna för framåt respektive bakåtreaktionen. Genom att koppla samman uttrycken för K_i i (23) och (24) kan ΔH_i och ΔS_i beräknas för varje delstegsreaktion med hjälp av kända pre-exponentiella faktorer och aktiveringsenergies.

$$\frac{A_{f,i}}{A_{b,i}} = e^{\frac{\Delta S_i}{R}} \quad (25)$$

$$e^{-\frac{(E_{f,i}-E_{b,i})}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H_i}{RT}} \quad (26)$$

$$\Delta S_i = R * \ln \left(\frac{A_{f,i}}{A_{b,i}} \right) \quad (27)$$

$$\Delta H_i = E_{f,i} - E_{b,i} \quad (28)$$

Entalpi- och entropiskillnaden för en specifik delstegsreaktion kan beräknas med (17) och (18), förutsatt att alla andra skillnader är kända. Med ekvationerna (27) och (28) kan sedan en pre-exponentiell faktor och en aktiveringsenergi brytas ut och beräknas. Detta resulterar i att jämviktsvillkoret har uppfyllts.

Det är lämpligt att beräkna aktiveringsenergin och pre-exponentiella faktorn för en reaktion som är svår att uppskatta med andra metoder, exempelvis kinetisk gas teori eller transition state-teori. Aktiveringsenergin och pre-exponentiella faktorn som valdes att beräknas var för dissociation av NO₂ (reaktion r₆, ekvation (4)). Två av desorptionsenergierna beror dessutom på täckning enligt (15) och (16). Detta leder till att (17) tillsammans med (28), (15) och (16) kan skrivas om till

$$\begin{aligned} E_{NO_2,diss} = & -\Delta H_{NO,reak} + \frac{1}{2} (E_{O_2,ads} - E_{O_2,des}(0)(1 - \alpha_1 \theta_{Pt-O})) \\ & + E_{NO,ads} - E_{NO,des} + E_{NO,ox} - E_{NO_2,ads} + E_{NO_2,des}(0)(1 - \alpha_2 \theta_{Pt-O}) \end{aligned} \quad (29)$$

Vid noll täckning, det vill säga att inget syre är bundet till Pt-partiklarna, fås

$$\begin{aligned} E_{NO_2,diss} = & -\Delta H_{NO,reak} + \frac{1}{2} (E_{O_2,ads} - E_{O_2,des}(0)) \\ & + E_{NO,ads} - E_{NO,des} + E_{NO,ox} - E_{NO_2,ads} + E_{NO_2,des}(0) \end{aligned} \quad (30)$$

För att ekvation (30) ska vara likvärdig med (29) följer att

$$\frac{1}{2} E_{O_2,des}(0) \alpha_1 \theta_{Pt-O} = E_{NO_2,des}(0) \alpha_2 \theta_{Pt-O} \quad (31)$$

Uttrycket kan skrivas om så att α_2 kan beräknas.

$$\alpha_2 = \frac{E_{O_2,des}(0) \alpha_1}{2 E_{NO_2,des}(0)} \quad (32)$$

Entropibalansen blir

$$\Delta S_{NO,ox} = \Delta S_{NO,reak} - \Delta S_{NO} - \Delta S_{NO_2} - \frac{1}{2} \Delta S_{O_2} \quad (33)$$

Omskrivning av ekvation (27) ger då

$$A_{NO_2,diss} = \frac{A_{NO,ox}}{e^{\frac{\Delta S_{NO,ox}}{R}}} \quad (34)$$

Variablerna $E_{NO_2,diss}$, $A_{NO_2,diss}$ och α_2 har därmed kunnat lösas med hjälp utav de termodynamiska begränsningarna.

2.3. Påverkan vid åldring

Det finns många olika anledningar till att en DOC:s egenskaper förändras med tiden. Dels sker det en kemisk degradering av katalysatorytan. Kemisk degradering innefattar förgiftning av den aktiva ytan, reaktioner mellan ämnen på katalysatorytan och den omgivande atmosfären samt reaktioner mellan fastfasämnena i katalysatorn. Termisk degradering sker då katalysatorn utsätts för höga temperaturer och kan till exempel orsaka sintring av Pt-partiklar. Dessutom sker en mekanisk degradering, där fouling samt ren mekanisk förslitning nämns [24].

2.3.1. Sintring i DOC

Det är känt att åldringen av DOC resulterar i att Pt-partiklarna går samman till större formationer, det vill säga att Pt-partiklarna sintras [1, 9, 10, 11, 12, 13, 25, med flera]. Sintringen medför minskad dispersion av Pt-partiklar och en minskning av total Pt-ytaarea erhålls. En annan konsekvens av sintring är att porer i katalysatorytan faller samman, vilket gör att den aktiva ytan inne i poren inte längre exponeras [24]. Det har visats i flera studier att sintring hos Pt-partiklar i på Al_2O_3 är en reversibel process. Redisperktion av Pt-partiklar har påvisats i närvaro av klor från salter eller föreningar i gasfas [26, 27, 28].

Minskning av aktiv yta hos katalysatorn som konsekvens av sintring att omsättningsgraden för de många reaktionerna minskar. Aktiviteten av NO-oxidationen gynnas tväremot av ökande partikelstorlek hos Pt [1, 2, 10, 13 med flera]. Yang et al. [9] har även visat att för fallet med CO-oxidation gynnas reaktionen av att Pt-partiklen är placerad på en plan yta framför en vinklad yta, dock undersöktes inte vilken effekt detta har på NO-oxidation.

2.3.1.1. Modeller för sintring

Sintringsförloppet brukar beskrivas med två olika modeller. Dels Ostwald-mogning, där sammanslagningen beror på partiklarnas storlek, större partiklar bildas på bekostnad av de mindre. Förklaring till varför förloppet sker kan förklaras med att det är termodynamiskt fördelaktigt då ytenergin minskar. Således förskjuts partikelstorlek mot en allt större andel stora partiklar [28]. Den andra mekanismen som beskriver sintringsförloppet är migrations- och koalesensmodellen. När Pt-partiklar som lossnat från ytan krockar med varandra slås de samman och bildar större formationer, oberoende av dess tidigare storlek [30].

2.3.1.2. Temperaturens och tidens inverkan på sintring

Temperaturen vid vilken åldringen sker har stor inverkan på hur stor sintringen blir, vilket har visats i flera studier [1, 2, 9, 27, 31 med flera]. Generellt ger högre temperaturer en högre grad av sintring och minskad dispersion, dock ses olika resultat beroende på omgivande atmosfär. Till exempel har Auvray [1] visat att dispersionen minskar då temperaturen ökar för atmosfärer med $\text{O}_2 + \text{Ar}$, $\text{H}_2 + \text{Ar}$, $\text{O}_2 + \text{SO}_2 + \text{Ar}$ och $\text{SO}_2 + \text{Ar}$. Gemensamt för de tre förstnämnda atmosfärerna är att när temperaturen nått en viss nivå planar kurvan ut och

dispersionen antar ett näst intill konstant värde. För fallet med SO_2 såg deras resultat något annorlunda ut då det i temperaturintervallet $700 - 800^\circ\text{C}$ skedde en viss redispersion av Pt. Sintringen beror av tiden, men efter en tids åldring kommer dispersionen av Pt-partiklar att i princip vara konstant såvida temperaturen inte förändras. Även den hastighet med vilken sintringen fortgår varierar med tiden, för att avta efter en viss tid [32].

2.3.1.3. Den omgivande atmosfärens inverkan på sintring

Sintringen av Pt-partiklar beror på reaktiviteten hos omgivande atmosfär. En atmosfär av ren Ar, som är en inert gas, har mindre inverkan på katalysatorn än en atmosfär innehållande NO som ger upphov till en större grad av sintring. Detta har troligtvis att göra med att NO är en väldigt oxidativ molekyl. H_2 -atmosfären visade sig ge en mindre omfattande sintring av Pt-partiklar än vad som uppmätts i oxidativ O_2 -atmosfär, då experimenten utfördes vid 600°C och 700°C [1, 25]. Dock har även resultat visat på att åldring i inert Ar-atmosfär ger lägre sintringsgrad än O_2 -atmosfär via experiment utförda vid 237°C [4].

2.3.2. Formen hos Pt-partiklar efter åldring

Flera forskningsresultat har visat att åldring resulterar i att Pt-partiklarnas form förändras [31, 32, 33]. Simonsen et al. [31] utförde åldring av Pt-partiklar i atmosfär av O_2 och N_2 vid 650°C . Utifrån experimenten konstaterades att partiklarna förlorade sin sfäriska form. Förhållandet mellan partikelhöjd och diameter visade att partiklarna antog en form av ett mellanting mellan sfär och hemisfär², efter antagandet att de behöll sfär-liknande form.

Även Winkler et al. [33] visar att Pt-partiklar ändrar form under åldringsförloppet. Pt-partiklarnas form jämfördes i inloppet, mitten och utloppet av en åldrad monolit och erhöll resultatet att de har en sfärisk form i inloppet och en mer kantig i utloppet. I samma monolit observerades att aktiviteten av NO-oxidation var högst i utloppet och lägst i inloppet. Åldringen i det nämnda fallet utfördes i en liten lastbil med dess motoravgaser som åldringsatmosfär. En annan studie [32] visar att åldring i reducerande H_2 -atmosfär ger upphov till Pt-partiklar med mer oregelbunden form i jämförelse med åldring i en oxidativ O_2 -atmosfär där sfärisk/hemisfärisk-liknande form bevaras.

2.3.3. Katalysatorförgiftning

En annan orsak till deaktivering av katalysatorn är förgiftning av katalysatorytan. Förgiftningen innebär att atomer, exempelvis syreatomer, binder starkt in till partikelytan men dissocierar mycket långsamt.

² Halv sfär

2.3.3.1. Kemisk förgiftning

Metallbaserade katalysatorer förgiftas lätt av ämnen som S, Zn, P och Pb [34]. Svaveloxider produceras som biprodukt vid förbränning av fossila bränslen. Ett lager av zinkfosfat, $\text{Zn}_3[\text{PO}_4]_2$, har observerats på ytan av åldrade katalysatorer tillsammans med aluminiumfosfat, AlPO_4 , och ceriumortofosfat, CePO_4 [35]. Spår av bly är obefintliga då diesel inte innehåller blykomponenter.

Förgiftningselementen S, P och Zn reagerar med katalysatorns metallpartiklar och dess närvaro på metallytan förhindrar ytterligare adsorption av andra molekyler vilket resulterar i att Pt-elementen deaktiveras och förlorar förmågan att reducera kolväten och oxidera CO och NO [36]. SO_x adsorberas väldigt starkt till metaller och vid åldring av katalysatorer ackumuleras svavelhalten i katalysatorn.

En studie av Moldovan et al. [34] undersökte hur olika förgiftningsämnen ackumuleras i en DOC vid åldring. Åldringslängden i studien motsvarar 80 000 km användning av DOC:n. Analysresultatet från studien visar att förgiftningselementen P, Zn och S ackumuleras i DOC:n vid åldring och att det sker en förlust av Pt-partiklar.

2.3.3.2. Syreförgiftning

Syreförgiftning medför en förlust av aktiv yta hos katalysatorn som är oberoende av hastigheten för sintringen. Mängden bundet syre är främst beroende av temperaturen och till viss del av strukturen hos partikeln. För att oxidationsreaktionen skall kunna ske krävs att en viss mängd syre ockuperar säten hos Pt-partiklarna [37]. Vid lägre temperatur krävs en större mängd upptagna säten för att reaktion ska ske än vid en högre temperatur, då det inte fordras lika stor ockupation av säten [1].

Resultatet har visat att effektiv oxidering av NO sker med en partikelyta som har ett större antal säten ockuperade av syreatomer, vilket kan upplevas som motsägelsefullt. Anledningen till detta är att syreatomer vid hög ytkoncentration börjar repellera varandra och på så vis försvagas bindningen till Pt-partiklarna, vilket underlättar dissociation/reaktion. Vid låga temperaturer kan inte reaktion ske under en viss mängd adsorberade syreatomer på grund av att bindningarna till Pt är för starka. Detta gör att reaktionen går från att vara svagt endoterm till endoterm med ökande ytockupation [38].

Mudiyanselage et al. [37] har undersökt NO-oxidation på en Pt(111) yta och visat att för låg sätesockupation av syre finns endast en dissociations-topp för syre vid 700 K, medan en hög ockupation ger ytterligare två toppar vid lägre temperaturer under 500 K. Auvray [1] har även kommit fram till ett resultat som antyder att den största orsaken till minskad omsättning vid NO-oxidation vid höga temperaturer, över 800K, är bildning av Pt-oxider.

3. Metod

Denna rapport fokuserar på simulering av NO-oxidationen i en åldrande DOC för olika atmosfärer. En kinetisk modell har tagits fram genom att bestämma parameterar i modellen så att resultat från simuleringarna i det närmaste överensstämmer med experimentella resultat. Experimentella värden har hämtats från tidigare forskning av Auvray [3], som i detalj beskriver hur dessa tagits fram.

3.1. Experimentell metod

Den experimentella delen sammanfattas med att en monolit med $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ som stödämne och Pt-beläggning har använts. Denna har framställts genom en procedur bland annat innefattande tillsättning av Al och Pt i löst form, kalcinering, upprepade torkningar, med mera för att få önskade egenskaper hos monoliten. Genom att låta CO-gas flöda genom monoliten och absorptionen av CO-molekyler beräknades dispersionen efter åldringsstegen [3].

Själva åldringen ägde rum i ett reaktorsystem innehållandes monoliten och med reglering för jämn temperatur och flöde. Bakom katalysatormonoliten placerades en obehandlad monolit för att undvika allt för stor temperaturdifferens mellan monolitens ändar. Inert Ar-gas användes som atmosfär under den snabba uppvärmningen och snabba nedkylningen före och efter åldringen. Däremellan ägde åldringen rum i aktuell atmosfär under två timmar. Oxidation av NO utfördes efter varje åldringssteg genom att låta en blandning innehållande 500 ppm NO, 8 % O_2 och 91,95 % Ar flöda genom reaktorn. Det totala volymsflödet hölls konstant på 3 liter/min. Koncentrationerna av NO och NO_2 mättes utloppet med hjälp av kemiluminiscens. De atmosfärer som valts ut för simulering i detta arbete ses i tabell 1 [3].

Tabell 1. De atmosfärer för vilka simulering av NO-oxidationen utförts. För respektive atmosfär anges dess sammansättning i % och ppm (parts per million) med avseende på volym.

	Ar	O_2	SO_2
Ar- atmosfär	100 %	0	0
Ar+ O_2 -atmosfär	90 %	10 %	0
Ar+ O_2 + SO_2 -atmosfär	89.997%	10 %	30 ppm

3.2. Metod vid modellering av NO-oxidation

Tre mjukvaruprogram har använts i samband med modelleringen. Koden för kinetiken har skrivits i kompilatorn Fortran. Därefter har koden importerats som användardefinierad kinetik i det kommersiella programmet AVL Boost som utfört alla kemitekniska beräkningar. Boost löser bland annat transienta mass- och värmebalanser, kontinuitetsekvationer och rörelsemängdsekvationer i det systemet som angivits. Förhållandena antas vara likadana för alla kanaler i katalysatorn, därför modelleras bara en kanal.

Detta realiseras av en 1D-modell i Boost. Diverse mätvärden, randvillkor och inställningar har angetts för att modelleringen ska vara baserad på samma förutsättningar som de experimentella värdena.

MATLAB har även använts för att utföra de termodynamiska begränsningarna (Avsnitt 2.2.4), beräkna diverse variabler och konstanter samt vid bearbetning av resultaten från modelleringen, som exempelvis plottning av grafer.

3.2.1. Kinetik i Fortran

Koden i Fortran (Bilaga D) är baserad på en äldre kod som har modifierats för att passa ändamålen i projektet. Nya reaktioner har angetts tillsammans med stökiometriska koefficienter, hastighetskonstanter och reaktionshastigheter.

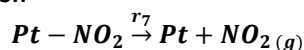
Hastighetskonstanterna beskrevs med Arrhenius ekvation (6). Alla pre-exponentiella faktorer och aktiveringsenergies angavs som "user defined variables" i Fortran. Det betyder att dessa lämnas utan värden i Fortran och istället anges i AVL Boost. De aktiveringsenergies som berodde på täckningen av syre skrevs om enligt ekvationerna (15) och (16).

Aktiveringsenergierna vid noll täckning och desorptionskonstanterna angavs istället som "user defined variables".

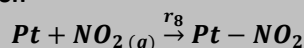
Reaktionshastigheterna för reaktionerna (2) till (5) skrevs som $r = r_{2i-1} - r_{2i}$, där r_{2i-1} är hastigheten för framåtreaktionen och r_{2i} är hastigheten för bakåtreaktionen. Dessa är definierade enligt ekvation (7). Reaktionshastigheten för alla framåt- och bakåtreaktioner visas i Tabell 2. Sätetsdensiteten för katalysatorn, ρ_{cat} , anger hur många Pt-säten som finns tillgängliga. Den lämnas som "user defined variable", då den bland annat beror av dispersionen och kommer variera vid åldring av katalysatorn.

Tabell 2. Delreaktioner i NO-oxidationsförloppet och uttryck för dess reaktionshastigheter.

NO-adsorption	$NO_{(g)} + Pt \xrightarrow{r_1} Pt - NO$	$r_1 = \rho_{cat} * k_1 * \theta_{Pt} * c_{NO}$
NO-desorption	$Pt - NO \xrightarrow{r_2} NO_{(g)} + Pt$	$r_2 = \rho_{cat} * k_2 * \theta_{Pt-NO}$
O₂-adsorption	$O_{2(g)} + 2 Pt \xrightarrow{r_3} 2 Pt - O$	$r_3 = \rho_{cat} * k_3 * \theta_{Pt}^2 * c_{O_2}$
O₂-desorption	$2 Pt - O \xrightarrow{r_4} O_{2(g)} + 2 Pt$	$r_4 = \rho_{cat} * k_4 * \theta_{Pt-O}^2$
NO₂-formation	$Pt - O + Pt - NO \xrightarrow{r_5} Pt - NO_2 + Pt$	$r_5 = \rho_{cat} * k_5 * \theta_{Pt-NO} * \theta_{Pt-O}$
NO₂-dissociation	$Pt - NO_2 + Pt \xrightarrow{r_6} Pt - O + Pt - NO$	$r_6 = \rho_{cat} * k_6 * \theta_{Pt-NO_2} * \theta_{Pt}$

NO₂-desorption

$$r_7 = \rho_{cat} * k_7 * \theta_{Pt-NO_2}$$

NO₂-adsorption

$$r_8 = \rho_{cat} * k_8 * \theta_{Pt} * c_{NO_2}$$

3.2.2. Inställningar i AVL Boost

För att modellera i AVL Boost behövs diverse inställningar och värden för att kunna utföra de önskade beräkningarna. En temperaturprofil för reaktorns inflöde där temperaturen beror av tiden erhöles personligen ifrån Auvray och visas i Figur 6 i Bilaga A. Temperaturen höjs till 478 °C, därefter sänks temperaturen igen. Vid modellering och parameterbestämning används bara värdena fram till den maximala temperaturen. Vid höga temperaturer bildas stabila Pt-oxider som den kinetiska modellen och Fortran-koden inte kan ta hänsyn till, därför undersöks inte förloppet vid sänkningen av temperaturen.

3.2.2.1. Värden och egenskaper angivna i AVL Boost

Monoliten antogs vara adiabatisk och hänsyn togs till filmmotståndet vid katalysatorytan. Pormotståndet valdes att försummas vid modelleringen. Formen på kanalen antogs vara kvadratisk vid modellering. Volymen och längden hos monoliten sattes till 6.9115 cm³ respektive 2.2 cm. Initialtemperaturen hos monoliten angavs till 145°C. Celldensiteten var 400 cells per square inch, vägg tjockleken hos monoliten var 0.004 cm och tjockleken på stöddämnet var 0.001 cm. Det totala massfluxet in i reaktorn beräknades med volymsflödet och initial-sammansättningen till 0.1105 g/s. Beräkningen redovisas i Bilaga C.

Antalet beräkningspunkter sattes till 15 och *grid shape factor* sattes till 0.8. Det betyder att avståndet mellan beräkningspunkterna är längre i mitten av katalysatorn än i kanterna. Resultat från beräkningarna valdes att visas i fem punkter i reaktorn. Katalysatordensiteten var 1724 $\frac{kg}{m^3}$, den termiska konduktiviteten 0.4 $\frac{W}{m \cdot K}$ och den specifika värmekapaciteten 1 $\frac{J}{kg \cdot K}$. Mass- och värmeöverföringen beskrivs med Sieder-Tate modellen och monoliten antas vara adiabatisk. Sätetsdensiteten för katalysatorn varierar beroende på vilken dispersion som uppmäts och påverkas därmed vid åldring. Hur beräkningen av sätetsdensiteten för olika dispersioner utfördes redovisas i Bilaga B.

3.2.3. Metod vid bestämning av parametrar

Vissa fria parametrar låstes före modellering. Aktiveringsenergierna för adsorptionsreaktionerna antogs i de flesta fall vara noll, då de är så låga i jämförelse med andra aktiveringsenergierna att de kan försummas [16].

Desorptionskonstanten för O_2 , α_1 , antogs ha ett värde på 0.1 eftersom Crocoll et al. [6] fick ungefär samma värde i sin rapport som Olsson [16]. Ursprungliga värden på resterande fria parametrar som inte bestämts med den termodynamiska restriktionen togs ifrån [16] för att sedan varieras tills de överensstämmer med experimentella data. Genom att undersöka en del av NO-oxidationen, exempelvis O_2 -adsorption/desorption, och låsa de andra parametervärdena kan man grundligt studera hur den utvalda delen påverkar utseendet på hela reaktionsförloppet.

Aktiveringsenergin och pre-exponentiella faktorn för NO_2 dissociation beräknas med hjälp av värden på de andra parametrarna enligt (30) och (34). Desorptionskonstanten för NO_2 , α_2 , har beräknats enligt (32). Reaktionsentalpin och reaktionsentropin för NO-oxidation kan beräknas enligt (19) och (20) med värden från [21]. Olsson [2] har gjort beräkningarna vid en medeltemperatur på 600K, med resultaten att $\Delta H_{NO,reak}$ är $-58.3 \frac{kJ}{mol}$ och $\Delta S_{NO,reak}$ är $-76.1 \frac{J}{mol \cdot K}$.

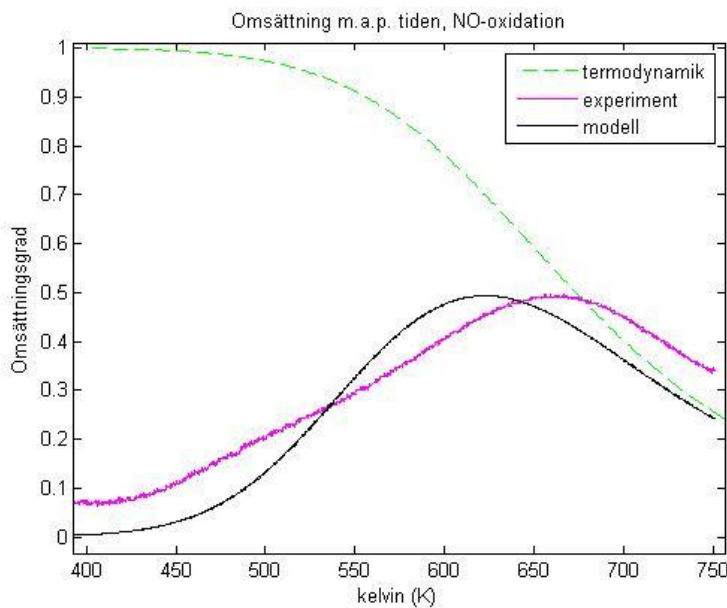
4. Resultat

I avsnittet redovisas grafer från simuleringarna, dispersioner, kvoter mellan åldrade och oåldrade hastighetskonstanter och annan data som är nödvändig för slutsatser. Övriga värden som tagits fram finns tabellerade i Bilaga A.

4.1. NO-oxidation

Resultat för hur omsättningen av NO beror av temperaturen då NO oxiderats över en färsk katalysator visas i figur 2. Färsk katalysator innebär att katalysatorn förbehandlats i en atmosfär av rent argon i 500°C. I figuren ses både experimentella och simulerade resultat samt resultat från beräkningarna för de termodynamiska begränsningarna för NO-oxidation.

I figur 2 ses även att den maximala omsättningen på 43.9% enligt modellen fås vid något högre temperatur i det experimentella fallet än i det simulerade, 389.2°C respektive 349.2°C. Den experimentella omsättningen överskrider de termodynamiska begränsningarna vid temperaturer över 393.9°C med ungefär 5 %. Modellen låter sig dock begränsas av termodynamiken, då temperaturen närmar sig 476.9°C är omsättningen 1 % under den termodynamiska gränsen. Dispersionen för den åldrade monoliten i det aktuella fallet bestämdes av Auvray [1] till 62 %. Sätetsdensiteten beräknades således till $2.30 \cdot 10^{-4} \frac{mol Pt}{m^2 kat.}$.



Figur 2. Omsättningsgradens beroende av temperaturen [K]. Experimentella data plottade i samma graf med data från simuleringarna.

I tabell 3 visas resultatet för den pre-exponentiella faktorn, A, samt aktiveringsenergin, E, från simuleringen av NO-oxidationen efter åldring i 500°C Ar-atmosfär. A och E har bestämts för respektive delreaktion i NO-oxidationsförloppet. Värdet på desorptionskonstanten för NO₂, α₂, beräknades till 0.0778.

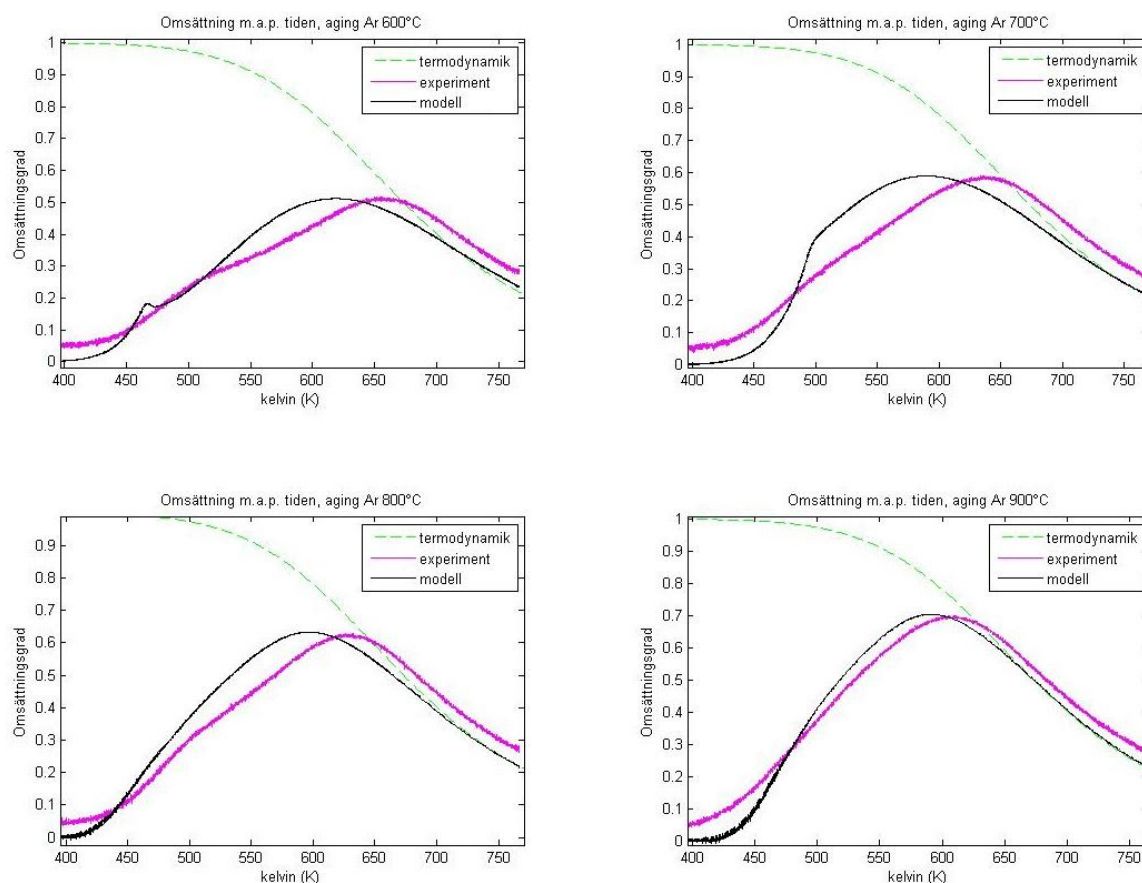
Tabell 3. $A \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s} \cdot \text{m}^3} \right]$ är den pre-exponentiella faktorn som används för att beräkna hastighetskonstanten, k, ekvation (6). Värdena för A som är tabellerade är multiplicerade med GSA. Tabellen visar även aktiveringsenergin, $E \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$, för respektive delreaktion. Även E används för beräkning av k, ekvation (6).

Reaktion	$A \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s} \cdot \text{m}^3} \right]$	$E \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$
NO-adsorption	$3.65 \cdot 10^3$	0
NO-desorption	$2.4 \cdot 10^{13}$	80
O ₂ -adsorption	$2 \cdot 10^4$	0
O ₂ -desorption	$1 \cdot 10^{14}$	140
NO ₂ -formation	$1.4 \cdot 10^{13}$	40
NO ₂ -dissociation	$3.1584 \cdot 10^{10}$	38.3
NO ₂ -desorption	$1 \cdot 10^{12}$	90
NO ₂ -adsorption	$9 \cdot 10^3$	0

4.2. Åldring i Ar-atmosfär

Figur 3 beskriver hur omsättningsgraden för NO-oxidationen varierar med temperaturen i monoliten med Ar som atmosfär vid 600°C, 700°C, 800°C och 900°C. Plottarna i figuren visar dels experimentella värden och resultat av simuleringarna samt den begränsande termodynamiken för NO-oxidationen.

Topparna för den maximala omsättningen skiljer sig för de experimentella kurvorna respektive modellkurvorna, i synnerhet för 600-, 700- och 800 °C – fallet. Modellen ger maximal omsättning vid något lägre temperatur än vad experimenten gav. I samtliga fall är den experimentella omsättningen högre än vad som är termodynamiskt möjligt, ungefär 5 % högre. Även modellens omsättning överstiger termodynamiken i 600- och 900°C-fallet med som mest cirka 1 %, men inte i de två övriga fallen. Figur 3 visar även att enligt simuleringarna ger åldring i 600°C maximala omsättningen 0.51, i 700°C fås 0.59, i 800°C fås 0.63 och i 900°C fås 0.70. Den maximala omsättningen ökar alltså med ökande temperatur av åldringsatmosfären.



Figur 3. Grafer för hur omsättningsgraden av NO varierar med temperaturen vid åldring av katalysatorn i Ar vid olika temperaturer. Grön kurva visar den termodynamiska restriktionen för oxidationen av NO till NO₂, rosa kurva visar den experimentellt uppmätta omsättningen och den svarta kurvan visar resultaten från simuleringarna.

Auvray, X. [3] tog fram värden för dispersioner som användes för att beräkna sätesdensiteten. Dispersioner och densiteter för de olika simuleringstemperaturerna presenteras i tabell 4, som visar att dispersionen för DOC:n minskar med högre åldringstemperatur. Minskande dispersionen leder även till lägre sätesdensitet av Pt-partiklar.

Tabell 4. Dispersion [%] av Pt-partiklar samt sätesdensitet $\left[\frac{\text{mol Pt}}{\text{m}^2 \text{ kat.}}\right]$ efter åldring i Ar vid angivna temperaturer [°C].

Temperatur	Dispersion [%]	Sätesdensitet $\left[\frac{\text{mol Pt}}{\text{m}^2 \text{ kat.}}\right]$
600°C	43.9	$1.63 * 10^{-3}$
700°C	23.7	$8.81 * 10^{-5}$
800°C	18.1	$6.73 * 10^{-5}$
900°C	18.4	$6.84 * 10^{-5}$

Värden på pre-exponentiella faktorer och aktiveringsenergier vid åldring i Ar-atmosfär för olika åldringstemperaturer visas i tabell 11 och den beräknade desorptionskonstanten visas i tabell 12. Båda tabellerna finns i Bilaga A.

Tabell 5 visar vilka värden kvoten av hastighetskonstanterna före och efter åldring, $\frac{k_{\text{efter åldring}}}{k_{\text{före åldring}}}$, antar vid olika åldringstemperaturer i Ar-atmosfär. Kvoten, $\frac{k_{\text{efter åldring}}}{k_{\text{före åldring}}}$, är beräknad vid 600K vilket är medeltemperaturen i reaktorn. Adsorptionen av NO visar en klar trend att öka med åldringstemperaturen medan desorptionen håller sig konstant. Kvoten för O₂-adsorptionen varierar betydligt mindre men minskar svagt för att övergå i en liten ökning i intervallet 800°C-900°C. Gällande O₂-desorptionen håller den sig omkring ett konstant värde för hastighetskvoten. Hastigheten för NO₂-formationen samt adsorptionen och desorptionen av NO₂ håller sig tämligen konstant. Däremot utmärker sig NO₂-dissociationen med en kraftig ökning med en faktor 10³ i intervallet 700°C-800°C.

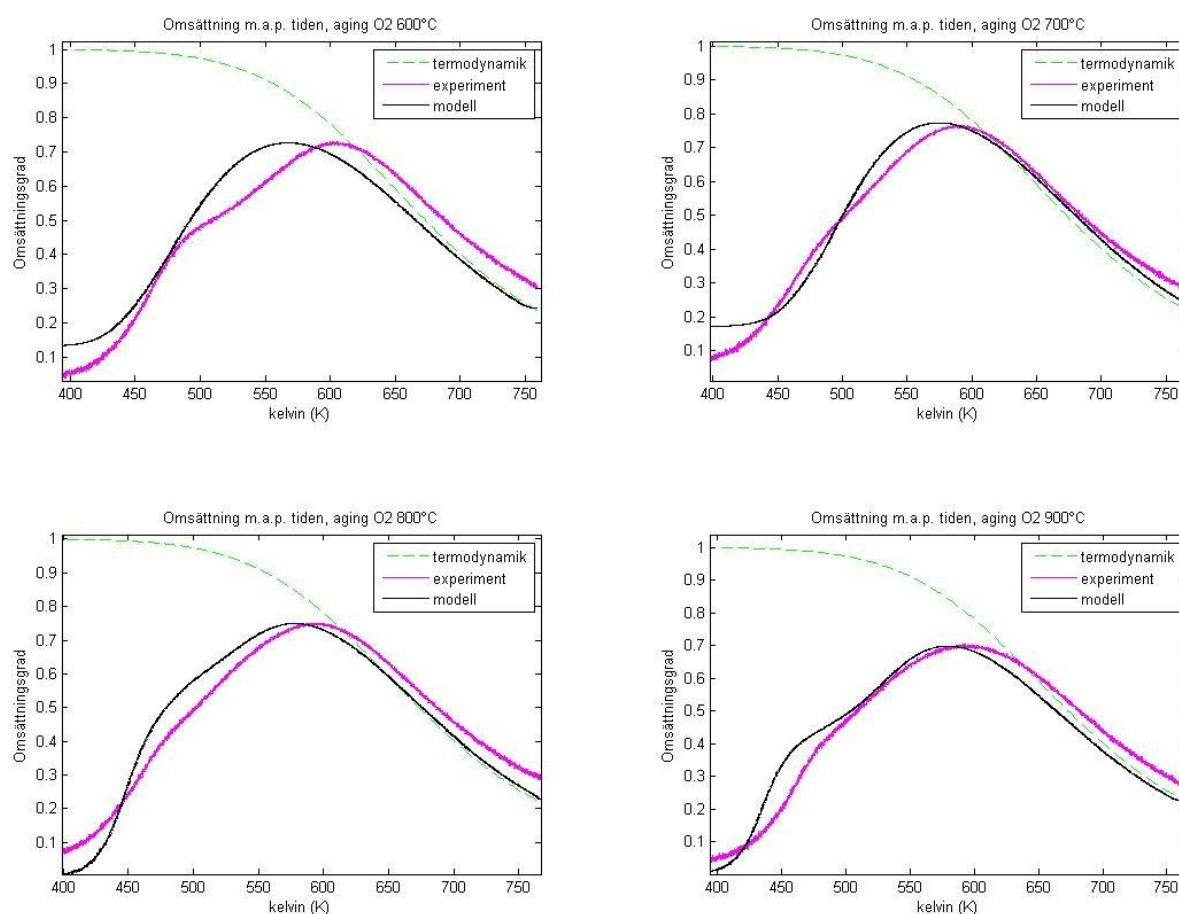
Tabell 5. Förhållandet mellan hastighetskonstanterna för NO-oxidationen före och efter åldring, $\frac{k_{\text{efter åldring}}}{k_{\text{före åldring}}}$, baserat på den framtagna modellen för åldring i Ar. Kvoten har tabellerats för respektive delreaktion vid angiven åldringstemperatur [°C].

	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
NO-adsorption	0.82	1.7	41	82
NO-desorption	0.049	0.049	0.049	0.049
O ₂ -adsorption	0.0067	0.0034	0.027	0.027
O ₂ -desorption	0.18	0.91	0.003	0.003
NO ₂ -formation	37	37	37	37
NO ₂ -dissociation	1.4	0.93	4600	2200
NO ₂ -desorption	0.014	0.014	0.037	0.037
NO ₂ -adsorption	1.1	1.1	1.1	1.1

4.3. Åldring i Ar+O₂-atmosfär

Figur 4 visar hur omsättningsgraden av NO förändras med temperaturen vid åldring i Ar+ O₂-atmosfär, se tabell 1, vid temperaturerna 600°C, 700°C, 800°C och 900°C. Resultaten från simuleringarna är plottade tillsammans med resultaten från experimenten och den termodynamiska begränsningen på NO-oxidation.

Resultaten från simuleringarna har liknande utseende som de från experimenten med vissa skillnader. Den maximala omsättningsgraden erhålls vid olika temperaturer för simulering och experiment, detta märks speciellt vid 600°C där topparna går isär. Resultaten från experimenten har ungefär 4 % högre omsättning än den termodynamiska restriktionen för alla åldringstemperaturer, medan simuleringarna vid 600°C och 900°C har 2 % lägre omsättning än restriktionen. Vid 700°C och 800°C är däremot omsättningen 2 % högre än restriktionen. Den maximala omsättningsgraden av NO varierar mellan de olika åldringstemperaturerna. Simuleringen vid åldring i 600°C ger maximala omsättningen 0.73, 700°C ger 0.77, 800°C ger 0.75 och 900°C ger 0.70. Dessa inträffar vid olika temperaturer. Omsättningsgraden ökar vid åldring upp till 700°C, för att sedan minska vid 800°C och anta ett lägsta värde vid 900°C.



Figur 4. Grafer för hur omsättningsgraden av NO varierar med temperaturen vid åldring av katalysatorn i en O₂+Ar atmosfär vid olika temperaturer. Grön kurva visar den termodynamiska restriktionen för oxidationen av NO till NO₂, rosa kurva visar den experimentellt uppmätta omsättningen och den svarta kurvan visar resultaten från simuleringarna.

Dispersionen av Pt-partiklarna minskade i experimenten med ökande åldringstemperaturer [1]. Detta gjorde att även sätesdensiteten minskade. Värdena redovisas i Tabell 6.

Tabell 6. Dispersion [%] av Pt-partiklar samt sätesdensitet $\left[\frac{\text{mol Pt}}{\text{m}^2 \text{kat.}}\right]$ efter åldring i Ar+O₂ vid angivna temperaturer [°C].

Temperatur [°C]	Dispersion [%]	Sätesdensitet $\left[\frac{\text{mol Pt}}{\text{m}^2 \text{kat.}}\right]$
600	52.6	$1.95 \cdot 10^{-4}$
700	30.0	$1.11 \cdot 10^{-4}$
800	8.4	$3.11 \cdot 10^{-5}$
900	7.4	$2.75 \cdot 10^{-5}$

Värden på pre-exponentiella faktorer och aktiveringsenergier vid åldring i Ar+O₂-atmosfär för olika åldringstemperaturer visas i tabell 13 och den beräknade desorptionskonstanten visas i tabell 14. Båda tabellerna finns i Bilaga A.

Tabell 7 visar vilka värden kvoten av hastighetskonstanterna före och efter åldring, $\frac{k_{\text{efter åldring}}}{k_{\text{före åldring}}}$, antar vid olika åldringstemperaturer i Ar+O₂-atmosfär. Om kvoten är större än 1 indikerar det en ökning av hastighetskonstanten och mindre än 1 indikerar det en minskning. Vid första åldringstemperaturen, 600°C, verkar fyra av reaktionerna ha gynnats av åldringen då deras hastighetskonstanter har ökat medan fyra reaktioner har missgynnats, dock uppvisas olika trender för reaktionerna med ökande åldringstemperatur. Kvoten för NO-adsorptionen och NO₂-dissociation blir större med ökande åldringstemperatur fram till 900°C då den sjunker till en tredjedel av värdet vid 800°C, medan kvoten för NO-desorption är konstant fram till 900°C där den ökar. O₂-adsorptionen visar samma beteende som NO-adsorptionen där den först ökar för att sedan minska vid 900°C. Kvoten för O₂-desorptionen är först konstant för att sedan minska vid 800°C och öka igen vid 900°C. För NO₂-adsorption och NO₂-desorption är kvoten konstant till 800°C där den minskar för adsorptionen och ökar för desorptionen.

Tabell 7. Förhållandet mellan hastighetskonstanterna för NO-oxidationen efter och innan åldring, $\frac{k_{\text{efter åldring}}}{k_{\text{före åldring}}}$, baserat på den framtagna modellen för åldring i Ar+O₂ atmosfär. Kvoten har tabellerats för respektive delreaktion vid angiven åldringstemperatur [°C].

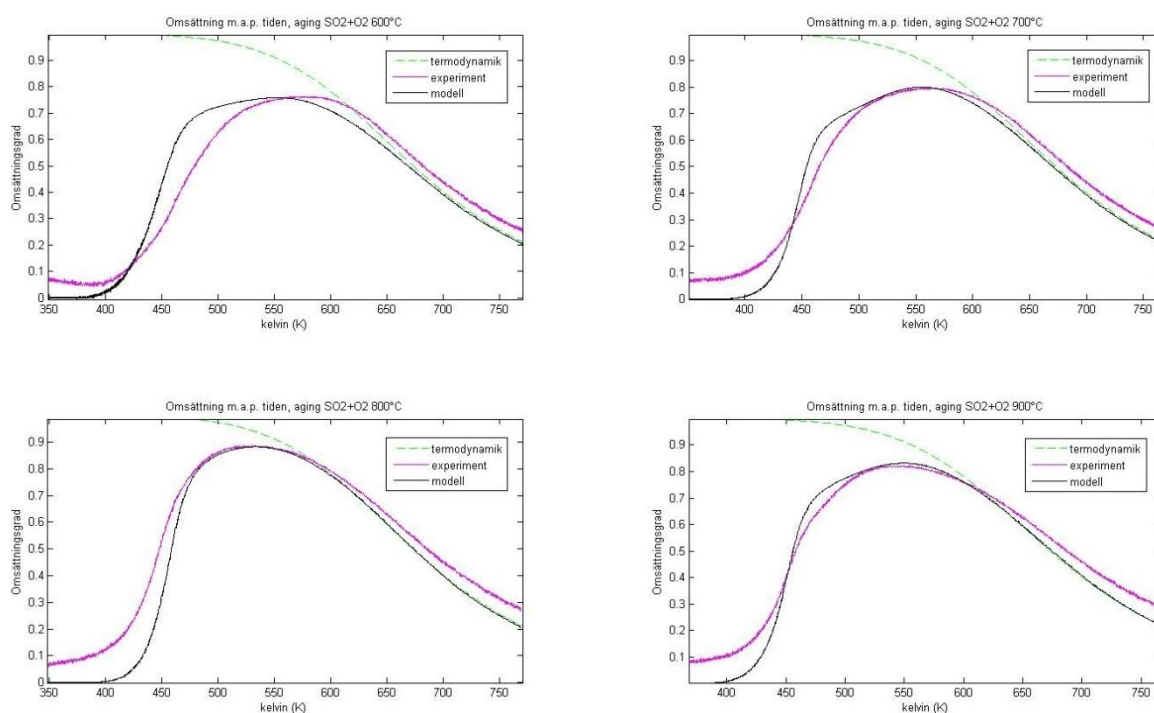
	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
NO-adsorption	1.4	4.1	96	30
NO-desorption	0.049	0.049	0.049	0.49
O ₂ -adsorption	0.015	0.055	0.25	0.1
O ₂ -desorption	1.8	1.8	0.090	0.16
NO ₂ -formation	0.037	0.037	0.37	3.7
NO ₂ -dissociation	0.62	3.5	57	0.81
NO ₂ -adsorption	7.4	7.4	0.13	0.13
NO ₂ -desorption	1.1	1.1	2.8	2.9

4.4. Åldring i Ar+SO₂+O₂-atmosfär

Modellerna för åldring i Ar+SO₂+O₂ atmosfär visas i figur 5 nedan, där figuren beskriver NO-oxidationen efter föråldring i 600°C, 700°C, 800°C och 900°C samt experimentella värden vid motsvarande temperaturer.

Den maximala omsättningen nås ungefär samtidigt för de experimentella och simulerade värdena, förutom efter åldring i 600°C där omsättningsgraden från simuleringen är en aning förskjuten till vänster. Resultaten från simuleringarna har mindre än 1% högre omsättning för 600°C, 700°C och 800°C än den termodynamiska restriktionen. För 900°C är omsättningsgraden mindre än 1% lägre än för termodynamiska restriktionen. Däremot är den experimentella omsättningen runt 6 % högre än för den termodynamiska restriktionen.

Omsättningsgraden för NO-oxidationen varierar för åldring i de olika temperaturerna. För NO-oxidationen efter föråldringen i 600°C åstadkoms en maximal omsättning av NO på 0.76, i 700°C en omsättning på 0.8, i 800°C en omsättning på 0.88 och i 900°C minskade omsättningen till 0.82.



Figur 5. Diagram för hur omsättningsgraden varierar med temperaturen, K. Grön kurva visar termodynamiska restriktionen för oxidationen av NO till NO₂, rosa kurva visar den experimentellt uppmätta omsättningen och den svarta kurvan visar den framtagna modellen.

Dispersionen minskade med åldring i stigande temperaturer, detta innebär även att sätesdensiteten minskar. Tabell 8 visar dispersionen samt sätesdensiteten efter föråldring i respektive temperaturer [3].

Tabell 8. Dispersionen samt sätesdensiteten efter föråldring i Ar+SO₂+O₂-atmosfär, för respektive temperatur.

Temperatur [°C]	Dispersion [%]	Densitet [$\frac{\text{mol Pt}}{\text{m}^2 \text{ kat.}}$]
600	14.5	$5.39 \cdot 10^{-5}$
700	4.51	$1.68 \cdot 10^{-5}$
800	4.45	$1.65 \cdot 10^{-5}$
900	4.2	$1.56 \cdot 10^{-5}$

Tabell 9 visar förhållandet mellan hastighetskonstanterna efter föråldring i en temperatur i Ar+SO₂+O₂-atmosfär och innan föråldring, $\frac{k_{\text{efter åldring}}}{k_{\text{före åldring}}}$. Kvoten för NO-adsorptionen ökar fram till 800°C varefter den sedan sjunker. För O₂-adsorptionen noteras att kvoten ökar rejält mellan 600°C och 700°C för att sedan hålla sig näst intill konstant. Övriga reaktioner håller ett konstant värde förutom NO₂-dissociationen som varierar efter varierande värden på de andra parametrarna.

Tabell 9. Tabellen visar förhållandet mellan hastighetskonstanterna för NO-oxidationen efter och innan åldring, $\frac{k_{\text{efter åldring}}}{k_{\text{före åldring}}}$, baserat på den framtagna modellen för åldring i SO₂+O₂-atmosfär. Kvoten har tabellerats för respektive delreaktion vid angiven temperatur [°C].

	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
NO-adsorption	6.3	49	115	66
NO-desorption	0.049	0.049	0.049	0.049
O ₂ -adsorption	0.0049	0.0500	0.04	0.05
O ₂ -desorption	0.91	0.91	0.91	0.91
NO ₂ -formation	0.037	0.037	0.037	0.037
NO ₂ -dissociation	0.11	0.89	2	1
NO ₂ -desorption	0.37	0.37	0.37	0.37
NO ₂ -adsorption	1.1	3.6	3.3	4.1

Värden på de pre-exponentiella faktorerna och aktiveringsenergierna kan avläsas i tabell 14, som finns i Bilaga A, tillsammans med värden på desorptionskonstanten α_2 som hittas i tabell 15.

5. Diskussion

Nedan diskuteras de resultat som simuleringarna har givit samt de felkällor och osäkerheter som kan ha påverkat parameterestimeringen.

5.1. Parameterbestämning för NO-oxidation

Genom att plotta de simulerade resultaten med de experimentella och den termodynamiska restriktionen kan ett antal slutsatser dras. De experimentella värdena som simuleringarna anpassats efter överskrider de termodynamiska begränsningarna något för NO-oxidation i flera olika temperaturer och atmosfärer.

Detta är en teoretisk omöjlighet och tyder på fel i experimenten. Anledningen till detta är att omsättningen mäts efter katalysatorn medan temperaturen mäts i monolitens mitt. Monolitens temperaturgradient gör att dessa värden inte överensstämmer med varandra. Då simuleringarna anpassats efter de experimentella värdena återspeglas detta fel till viss del i framtagna parametervärden.

Ett fel i de termodynamiska restriktionerna har uppmärksamats under simuleringsarbetet. Genom parameterbestämning har modellerna tvingats understiga de termodynamiska restriktionerna. Felet beror troligen på att ett mycket litet antal säten används i modellen och att täckningen för vissa ytspecier är väldigt låg. Detta resulterar i att toleransen i differentialekvationslösaren inuti AVL Boost ger en liten variation i lösningen. Som följd av detta fås en viss osäkerhet i de bestämda parametrarna. Felet bedöms dock vara relativt litet och resultaten kan fortfarande anses vara relevanta.

På grund av det höga antalet okända parametrar som kan varieras och att parametrarna är kraftigt korrelerade, så finns ett stort antal kombinationer av parametrar som ger upphov till samma utseende på omsättningsprofilen. Vid bestämningen låstes många av parametrarna, således finns det en risk att missvisande värden erhållits som konsekvens av att fel parametrar har varierats.

Eftersom aktiveringsenergin och den pre-exponentiella faktorn för NO_2 -dissociation låstes med den termodynamiska restriktionen (avs. 2.2.4.), är hastighetskonstanten för NO_2 -dissociation helt beroende av de andra variablerna. Av denna anledning är det svårt att dra slutsatser om förändringen i denna hastighetskonstant eftersom olika val av parametrar kommer förändra resultaten.

En generell trend som uppmärksammades under simuleringsarbetet var att för att passa in rätt konversion på y-axeln krävdes oftast en höjning av hastighetskonstanterna för adsorptionen av O_2 och NO . För att skapa rätt formatur på modellgrafen krävdes generellt förändringar i hastighetskonstanter hos övriga delreaktioner. Beteenden som dessa kan uppvisa är svåra att dra slutsatser om, då de inte uppvisar några specifika trender. För att kunna dra bättre slutsatser hade simuleringar behövt utförts vid fler åldringstemperaturer.

Vid starten av simuleringen användes värden på pre-exponentiella faktorer och aktiveringsenergi från Olsson et al. [13]. De slutliga värdena på aktiveringsenergierna var relativt lika de värden utgått ifrån förutom några undantag.

Tidigare forskning har visat på att formen hos Pt-partiklarna förändras i och med åldring vid olika åldringsatmosfärer och temperaturer [31, 32, 33]. Det finns även forskning som antyder att formen kan ha ett samband med aktiviteten för NO -oxidationen [33]. I experimenten som simuleringarna grundar sig på mättes bara dispersionen och partikelformen undersöktes ej. Även om partikelformen inte kan tas hänsyn till vid tolkning av resultaten är det något som inte bör ignoreras. Detta tillsammans med ytterligare faktorer, förutom katalysatorförgiftning och sintring, kan ha inverkan på det resultat som erhållits.

5.2. Åldring i Ar-atmosfär

Ar-atmosfären är, till skillnad från de andra undersökta atmosfärerna, inert och ingen förgiftning av monolitenförsäkas. Beträffande åldring i Ar-atmosfär konstateras först att dispersionen minskar med ökande åldringstemperatur. Detta beror på att sintringsgraden ökar och ger också minskad sätesdensitet som följd. Att sintringens omfattning ökar med åldring i ökande temperatur stämmer överens med tidigare forskning [1, 2, 10, 13 med flera].

Resultaten visar att NO-adsorptionen som ökar kraftigt gynnas av ökad sintring och visar på en tydlig strukturskänslighet. Ingen av de andra reaktionerna visar lika tydlig strukturskänslighet. Hastigheten för O₂-adsorptionen ökar med ökande åldringstemperatur. Desorptionen av O₂ ökar mellan 600 °C och 700 °C för att vid högre temperaturer minska. I tidigare forskning [5, 16] har O₂-adsorptionen/desorptionen respektive O₂-desorptionen visat sig vara hastighetsbestämmande steg för NO-oxidationen. Att O₂-adsorptionen är det hastighetsbestämmande steget stämmer överens med resultatet från simuleringarna.

Värdet på NO₂-dissociationen är beräknat efter de andra parametervärden så att termodynamiska restriktioner följs, och påverkas därför av alla förändringar i parametervärden. NO₂-dissociationen visar på kraftigt utmärkande värden. I intervallet 700°C-800°C ökar hastighetskvoten med en faktor 10³. Denna plötsliga ökning anses orimlig och beror troligen på att denna parameter är uträknad från övriga parametrar och den termodynamiska restriktionen.

Formationen, desorptionen och adsorptionen av NO₂ samt NO-desorptionen håller sig konstanta eller visar enbart mycket små variationer. Simuleringar visar således på att dessa har liten inverkan på det totala oxidationsförloppet av NO.

5.3. Åldring i Ar+O₂-atmosfär

Omsättningsgraden av NO var högre i en Ar+O₂-atmosfär än i en Ar-atmosfär. Experimenten visade att dispersionen inte sjönk lika hastigt vid lägre temperaturer, för att sedan sjunka mycket kraftigare vid höga temperaturer i Ar+O₂-atmosfären än i Ar-atmosfären [3]. Den sjönk från 52.6% vid 600°C till 7.4% vid 900°C, medan i Ar-atmosfär sjönk den från 43.9% vid 600°C till 18.4% vid 900°C. Sintringen påskyndades vid höga temperaturer i Ar+O₂-atmosfären, samtidigt som det sänkte den minsta nivån av dispersion. Även tidigare forskning har antytt att oxidativa atmosfärer ger upphov till högre grad av sintring vid höga temperaturer än låga [4,24].

Hastighetskonstanten för NO-adsorption ökar succesivt med högre åldringstemperatur upp till 800°C då den sjunker igen. Det är känt att NO-oxidation gynnas av lägre dispersion och ökad sintring [1, 2, 10, 13], vilket skulle förklara en ökning av hastighetskonstanten hos NO-

adsorption. Att hastighetskonstanten sjunker för åldring i Ar+O₂ efter 800°C men inte i Ar tyder på att det bildas stabila Pt-oxider vid åldring i höga temperaturer [1].

Vid åldringstemperaturerna 600°C och 700°C är dispersionen lägre för Ar-atmosfären än Ar+O₂-atmosfären. Eftersom NO-adsorptionen gynnas av lägre dispersion borde dess hastighetskonstant vara större för Ar-atmosfären än Ar+O₂-atmosfären, vilket inte är fallet. Resultaten visar att hastighetskonstanten är större vid åldring i Ar+O₂-atmosfären även fast dispersionen är lägre, vilket tyder på att andra fenomen än minskad dispersion gynnar NO-adsorptionen vid åldring. Eftersom Pt-partiklarna genomgår en reningsprocess före NO-oxidationen utförs skulle detta kunna bero på att stöddämnets egenskaper förändrats under åldringen i en oxidativ atmosfär.

NO-desorptionen är initialt mycket lägre än det oåldrade fallet. Det beror antagligen på valet av parametrar, eftersom den är konstant fram till 800°C för sedan öka med en faktor 10. När mängden bundet syre ökar så ökar även de repulsiva krafterna vid ytan [36,37], vilket skulle kunna bidra till en ökning av hastighetskonstanten. För O₂-desorptionen och NO₂-desorptionen gjordes antagandet att aktiveringsenergierna minskar linjärt med mängden bundet syre enligt vad som föreslogs av Olsson et al. [15], ett liknande beroende på NO-desorptionen skulle kunna vara en förfining på modellen.

Vid ökande åldringstemperatur så verkar hastigheten öka för O₂-adsorptionen och minska för O₂-desorptionen. Eftersom omsättningsgraden av NO ökade med stigande åldringstemperatur antyder det att O₂-adsorptionen/desorptionen kan vara det hastighetsbegränsande steget för NO-oxidationen, vilket skulle stämma överrens med tidigare studier [5,15]. Detta tyder på att även O₂-adsorptionen skulle gynnas av ökad sintring och lägre dispersion.

Bildningen av NO₂ ökar med högre åldringstemperatur utan att sjunka i det undersökta temperaturintervallet, det vill säga upp till 900 °C. Då denna reaktion är beroende av mängden bundet O₂ och NO, är ökningen en följd av att hastighetskonstanterna för NO-adsorptionen och O₂-adsorptionen har ökat.

5.4. Åldring i Ar+SO₂+O₂-atmosfär

Som för fallet med Ar-atmosfären och Ar+O₂-atmosfären steg hastigheten för adsorptionen av NO till Pt-ytan. Likt Ar+O₂-atmosfären nåddes även i Ar+SO₂+O₂-atmosfären en maximal adsorptionshastighet vid 800°C. Samma slutsats som gjorts utifrån övriga två atmosfärer, att minskad dispersion gynnar NO-adsorptionen, kan även göras för denna atmosfär.

Vid fallet för Ar+SO₂+O₂-atmosfär anpassades modellen till de experimentella värdena genom att ändra framförallt två hastighetskonstanter. Dels adsorptionen av NO och dels adsorptionen av NO₂. O₂-adsorptionen sjönk initialt för att sedan öka mellan 600°C och

700°C varefter den blev näst intill konstant. Ökningen skulle kunna tyda på att O₂-adsorptionen är hastighetsbegränsande steg, det är dock osäkert eftersom att ökningen bara sker i ett åldringssteg.

Hastighetskonstanten för NO-desorption, NO₂-desorption, O₂-adsorption samt NO₂-formationen behövs så gott som konstanta under åldringsprocessen. Detta beror på att dessa parametrar låstes för att minska antalet variabler och därmed underlätta modelleringen.

I Ar+SO₂ + O₂- och Ar+O₂-atmosfärerna visade delreaktionerna ett liknande beteende för alla åldringstemperaturer. Efter att katalysatorn rengjorts från SO₂ mellan åldringarna finns försumbart lite SO₂ kvar på katalysatorytan. Således bör de liknande beteendena bero på att båda atmosfärerna är oxidativa.

6. Slutsatser

För de tre olika atmosfärerna minskar dispersionen och därmed även sätesdensiteten för katalysatorpartiklarna med ökande åldringstemperatur. Minskningen av dispersionen är större för atmosfärerna Ar+O₂ och Ar+SO₂+O₂ än för ren Ar. Detta beror på att oxidativa atmosfärer påskyndar sintringsförloppet hos katalysatorn. Då NO-oxidation gynnas av minskad dispersion är den maximala omsättningsgraden av NO större för Ar+O₂ och Ar+SO₂+O₂ atmosfärerna. Över åldringstemperaturer på 800°C minskar dock omsättningsgraden för dessa igen till följd av att Pt-oxider bildas.

NO-adsorptionen gynnas starkt av sintring då dess hastighetskonstant ökar med stigande åldringstemperatur. Eftersom omsättningsgraden för NO-oxidationen ökade är NO-adsorptionen en av de styrande delreaktionerna. Även O₂-adsorptionen har också visat sig vara en styrande del av NO-oxidationen, då dess värde ökar vid högre åldringstemperatur och sänkt dispersion. Detta tyder på att O₂-adsorptionen är det hastighetsbegränsande steget för NO-oxidationen, vilket överensstämmer med andra studier [5,15]. Detta påvisades i alla tre atmosfärer och tyder på att både NO-adsorptionen och O₂-adsorptionen är struktursensitiva reaktioner.

7. Referenser

- [1] Auvray, X. (2011) "Vehicle emissions abatement: NO-oxidation and ammonia SCR". Göteborg: Chalmers tekniska högskola. (Licentiatuppsatser vid Institutionen för kemi- och bioteknik Chalmers tekniska högskola nr. 2011:17)
- [2] Olsson, L. (2002) "Fundamental Studies of Catalytic NO_x Removal: Micro Kinetic Modelling, Monte Carlo Simulations and Flow Reactor Experiments". Göteborg: Chalmers tekniska högskola. (Doktorsavhandlingar vid Chalmers tekniska högskola. Ny Serie, 1883)
- [3] Auvray, X.; Pingel, T.; Olsson, E.; Olsson, L. (2012) "The effect gas composition during thermal aging on the dispersion and NO oxidation activity over a Pt/Al₂O₃ catalyst", In manuscript.
- [4] Russell, A.; Epling, W. (2011) "Diesel oxidation catalysts", *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. Volym 53, nr. 4, s. 337-423
- [5] Bhatia, D.; McCabe, R.; Harold, M.; Balakotaiah, V. "Experimental and kinetic study of NO-oxidation on model Pt catalysts", *Journal of Catalysis*. Volym 266, nr. 1, s. 106-119
- [6] Crocoll, M.; Kureti, S.; Weisweiler, W. (2005) "Mean field modeling of NO-oxidation over Pt/Al₂O₃ catalyst under oxygen-rich conditions", *Journal of Catalysis*. Volym 229, s. 480-489
- [7] Kromer, B.; Cao, L.; Cumaranatunge, L.; Mulla, S. (2008) "Modeling of NO-oxidation and NO_x storage on Pt/BaO/Al₂O₃ traps", *Catalysis Today*. Volym 136, nr. 1-2, s. 93-103
- [8] Hauptmann, W.; Drochner, A.; Vogel, H.; Votsmeier, M.; Gieshoff, J. (2007) "Global kinetic models for the oxidation of NO on platinum under lean conditions", *Topics in Catalysis*. Volym 42-43, s. 157-160
- [9] Yang, J.; Tschamber, V.; Habermacher, D.; Garin, F.; Gilot, P. (2008) "Effect of sintering on the catalytic activity of a Pt based catalyst for CO oxidation: Experiments and modeling", *Applied Catalysis B: Environmental*. Volym 83, nr. 3-4, s. 229-239
- [10] Schmitz, P. J.; Kudla, R. J.; Drews, A. R.; Chen, A. R.; Lowe-Ma, C. K.; McCabe, R. W.; Schneider, W. F.; Goralski, C. T. (2006) "NO-oxidation over supported Pt: Impact of precursor, support, loading, and processing conditions evaluated via high throughput experimentation", *Applied Catalysis B: Environmental*. Volym 67, nr. 3-4, s. 246-256
- [11] Andersson, J.; Antonsson, M.; Eurenus, L.; Olsson, E.; Skoglundh, M. (2007) "Deactivation of diesel oxidation catalysts: Vehicle- and synthetic aging correlations", *Applied Catalysis B: Environmental*. Volym 72, nr. 1-2, s. 71-81
- [12] Galisteo, F. C.; Larese, C.; Mariscal, R.; Granados, M. L.; Fierro, J. L. G.; Fernandez-Ruiz, R.; Furió, M. (2004) "Deactivation on vehicle-aged diesel oxidation catalysts", *Topics in Catalysis*, Volym 30/31, nr. 1-4, s. 451-456.
- [13] Olsson, L. (2002) "The Influence of Pt Oxide Formation and Pt Dispersion on the Reactions $\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{NO} + 1/2 \text{O}_2$ over Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃", *Journal of Catalysis*. Volym 210, nr. 2, s. 340-353
- [14] Auvray, X.; Pingel, T.; Olsson, E.; Olsson, L. (2012) "The effect gas composition during thermal aging on the dispersion and NO oxidation activity over a Pt/Al₂O₃ catalyst", In manuscript.

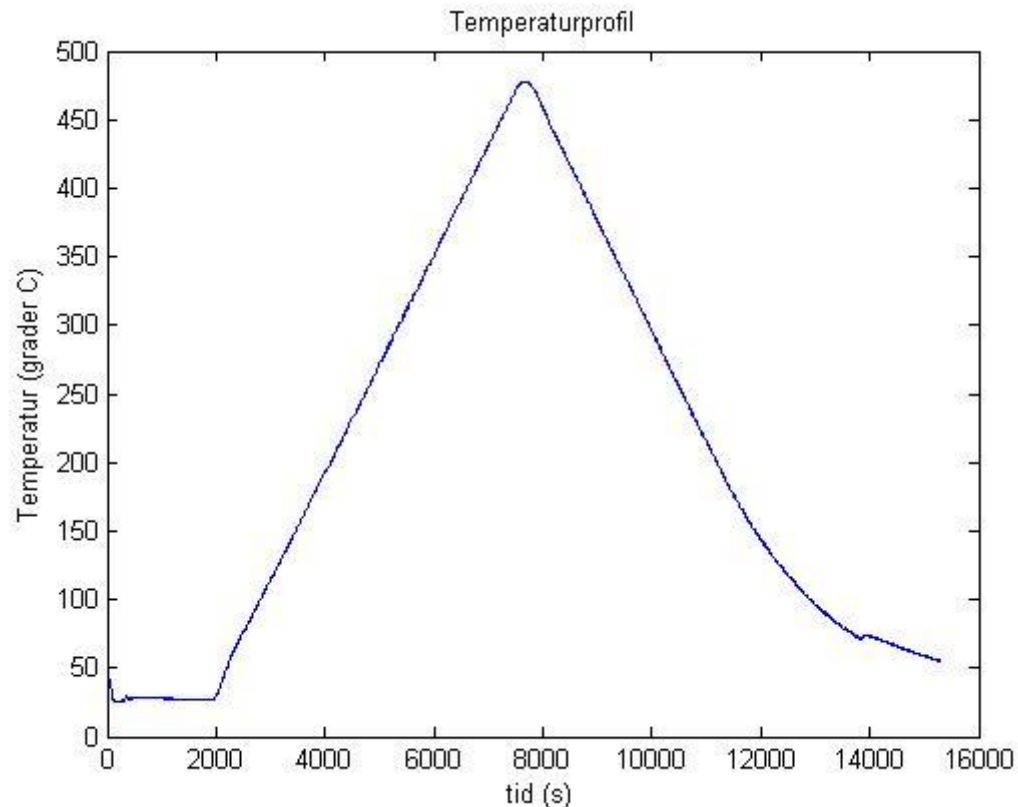
- [15] Martiorsyan, K. S. (2010) "Behavior features of soot combustion in diesel particulate filter", *Chemical Engineering Science*. Volym 65, nr. 1, s. 42-46
- [16] Olsson, L.; Persson, H.; Fridell, E.; Skoglundh, M.; Andersson, B. (2001) "A kinetic study of NO-oxidation and NO_x storage on Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃", *Journal of Physical Chemistry B*. Volym 105, nr. 29, s. 6895-6906
- [17] Atkins, P.; Jones, L. (2008) "Chemical principles - The quest for insight". 4th edition. New York: W.H. Freeman and Company
- [18] Zhdanov, V.P. (1991) "Elementary Physicochemical Processes on Solid Surfaces". New York: Plenum Press
- [19] Roberts, G.W. (2009) "Chemical Reactions and Chemical Reactors". Hoboken: John Wiley & Sons, Inc
- [20] Elliot, J.R.; Lira, C.T. (2009) "Introductory Chemical Engineering Thermodynamics". Upper Saddle River: Prentice Hall PTR. Prentice-Hall international series in the physical and chemical engineering sciences
- [21] Barin, I. (1995) "Thermochemical Data of Pure Substances", 3rd edition, Vol. II, Weinheim: VCH
- [22] Dumesic, J. A.; Rudd, D. F.; Aparicio, L. M.; Rekoske, J. E.; Treviño, A. A. (1993) "The Microkinetics of Heterogenous Catalysis; ACS Professional Reference Book". Washington D.C: American Chemical Society
- [23] Andersson, J.R. (1975) "Structure of Metallic Catalyst". London: Academic Press
- [24] Bartholomew, C. H. (2001) "Mechanisms of catalyst deactivation", *Applied Catalysis A: General*. Volym 212, nr. 1-2, s. 17-60
- [25] Datye, A. K.; Xu, Q.; Kharas, K. C.; McCarty, J. M. (2005), "Particle size distributions in heterogeneous catalysts: What do they tell us about the sintering mechanism?", *Catalysis Today*. Volym 111, nr. 1-2, s. 59-67
- [26] A. Monzón (2003) "Sintering and redispersion of Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts: a kinetic model", *Applied Catalysis A: General*. Volym 248, nr. 1-2, s. 279-289
- [27] Anderson, J. A.; Mordente, M. G. V. (1989) "Infrared Study of the Effects of Oxidation/Reduction Treatments on Pt Dispersion in Pt/Al₂O₃", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. Volym 85, nr. 9, s. 2983-2990
- [28] Cabello Galisteo, F. Mariscal, R.; Granados, M. L.; Fierro, J. L. G.; Daley, R. A.; Anderson, J. A. (2005), "Reactivation of sintered Pt/Al₂O₃ oxidation catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*. Volym 59, nr. 3-4, s. 227-233
- [29] Flynn, P.C.; Wanke, S. E. (1974) "A model of supported metal catalyst sintering", *Development of model, Journal of Catalysis*. Volym 34, nr. 3, s. 390-399
- [30] Pulvermacher, B.; Ruckenstein, E. (1974) "Identification of the rate determining step in aging of supported metals", *Journal of Catalysis*. Volym 35, nr. 1, s. 115-139
- [31] Simonsen, S. B.; Chorkendorff, I.; Dahl, S.; Skoglundh, M.; Meinander, K.; Jensen, T. N.; Lauritsen, J. V.; Helveg, S. (2012) "Effect of Particle Morphology on the Ripening of Supported Pt Nanoparticles", *The Journal of Physical Chemistry C*. Volym 9, nr. 116, s. 5646-5653

- [32] Glassl, H., Kramer, R., Hayek, K., (1981) "Electron microscopy of Pt/Al₂O₃ model catalysts: II. Sintering in atmospheres of H₂, O₂ and Ar". *Journal of Catalysis*. Volym 68, nr. 2, s. 388–396.
- [33] Winkler, A.; Ferri, D.; Aguirre, M. (2009) "The influence of chemical and thermal aging on the catalytic activity of a monolithic diesel oxidation catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*. Volym 93, nr. 1-2, s. 177-184
- [34] Moldovan, M.; Rauch, S.; Morrison, G.M.; Gómez, M.; Palacios, M.A. (2003) "Surface and interface analysis. Impact on ageing on the distribution of platinum group elements and catalyst poisoning elements in automobile catalysts", *Surface and Interface Analysis*. Volym 35, nr. 4, s. 354-359.
- [35] Xianguo, H.; Hengzhou, W.; Guopei, H.; Yaling, L. (2003) "Tribiochemical effect of impurities in zinc dialkyldithiophosphate in engine oil", *Lubrication Science*. Volym 15, nr. 4, s. 351-360.
- [36] Arabczyk, W.; Moszyn'ski, Narkiewicz, U.; Pelka, R.; Podsiadly, M. (2007) "Poisoning of iron catalyst by sulfur", *Catalysis Today*. Volym 124, nr. 1-2, s. 43-48
- [37] Mudiyansele, K.; Yi, C.; Szanyi, J. (2009) "Oxygen coverage dependence of NO-oxidation on Pt(111)", *Journal of Physical Chemistry C*. Volym 113, nr. 14, s. 5766-5776
- [38] Oveson, S.; Lundqvist, B. I.; Schneider, W. F.; Bogicevic, A. (2005) "NO oxidation properties of Pt(111) revealed by ab initio kinetic simulations", *Journal of Physical Review B*. Volym 71, nr. 11, s. 1-5

Bilaga A, Kompletterande tabeller och grafer

Temperaturprofil

Under oxidationsexperimenten användes samma förinprogrammerade temperaturvariation. I figur 6 syns hur temperaturen höjdes till en maximal temperatur (478°C) där den efteråt sänks ner till rumstemperatur igen. Modellen anpassades bara efter den första halvan av temperaturprofilen eftersom den andra halvans ändrade temperaturgradient gör den mycket mer svår anpassad.



Figur 6. Grafen visar hur temperaturen i katalysatorn varierar mot tiden.

Pre-exponentiella faktorer samt aktiveringsenergies och desorptionskonstanter

Åldring i Ar

I tabell 10 nedan syns de fyra olika uppsättningarna av pre-exponentiellafaktorer samt aktiveringsenergies. Det går tydligt att följa hur värdena på preexponentiellafaktorerna samt aktiveringsenergierna varierar med en åldrad katalysator. Det framgår även tydligt att energibarriärerna hållits relativt konstanta under åldrandesförloppet.

Adsorptionen av NO till platinata-ytan ser man tydligt ökar med den åldrade katalysatorn. Aktiveringsenergin för O₂ desorption ökar oralistiskt mellan 700 °C och 800 °C vilket leder till att alla värden kan vara lite missvisande. Men trots detta går det att läsa av tendenser i hur värden förändras när katalysatorn åldras.

Tabell 10. Värden för den pre-exponentiella faktorn, $A [\frac{m^2}{s \cdot m^3}]$, samt aktiveringsenergin, $E [\frac{kJ}{mol}]$, för respektive delreaktion efter åldring i Ar-atmosfär vid de angivna temperaturerna [°C]. A används för att beräkna hastighetskonstanten, k , ekvation (6). Värdena för A som är tabellerade är multiplicerade med GSA för att erhålla samma enhet hos A som hos k . Även E används för beräkning av k , ekvation (6).

	600 °C		700 °C		800 °C		900 °C	
	$A [\frac{m^2}{s \cdot m^3}]$	$E [\frac{kJ}{mol}]$	$A [\frac{m^2}{s \cdot m^3}]$	$E [\frac{kJ}{mol}]$	$A [\frac{m^2}{s \cdot m^3}]$	$E [\frac{kJ}{mol}]$	$A [\frac{m^2}{s \cdot m^3}]$	$E [\frac{kJ}{mol}]$
NO-adsorption	$3.8 \cdot 10^3$	0	$0.78 \cdot 10^4$	0	$2.9 \cdot 10^5$	0	$3 \cdot 10^5$	0
NO-desorption	$3.0 \cdot 10^{13}$	95	$3.0 \cdot 10^{13}$	95	$3.0 \cdot 10^{13}$	95	$3.0 \cdot 10^{13}$	95
O₂-adsorption	$1.3 \cdot 10^3$	10	$0.63 \cdot 10^3$	10	$5.0 \cdot 10^3$	10	$1 \cdot 10^3$	10
O₂-desorption	$1.3 \cdot 10^{15}$	160	$6.3 \cdot 10^{15}$	160	$6.3 \cdot 10^{16}$	200	$6 \cdot 10^{16}$	198
NO₂-formation	$1.8 \cdot 10^{15}$	45	$1.8 \cdot 10^{15}$	45	$1.8 \cdot 10^{15}$	45	$1.8 \cdot 10^{15}$	45
NO₂-dissociation	$2.1 \cdot 10^{10}$	33.3	$1.4 \cdot 10^{10}$	33.3	$4.5 \cdot 10^{11}$	8.3	$2.6 \cdot 10^{11}$	9.3
NO₂-desorption	$1.3 \cdot 10^{11}$	100	$1.3 \cdot 10^{11}$	100	$1.3 \cdot 10^{11}$	95	$1.3 \cdot 10^{11}$	95
NO₂-adsorption	$1.3 \cdot 10^4$	0	$1.3 \cdot 10^4$	0	$1.3 \cdot 10^4$	0	$1.3 \cdot 10^4$	0

Tabell 11 anger värdet på desorptionskonstanterna efter åldring i argon för 600°C, 700°C, 800°C och 900°C.

Tabell 11. Desorptionskonstanten, α_2 , efter åldring i Ar-atmosfär för de angivna temperaturerna [°C].

Temperatur [°C]	600	700	800	900
α_2	0.08	0.08	0.1053	0.1042

Åldring i Ar+O₂

Vid modelleringen av Ar + O₂ atmosfär kan många liknande företeelser betraktas med den rena argon atmosfären. Det går att se hur hastigheten för adsorptionen av NO ökar med en sänkt dispersion samt att aktiveringsenergin för desorptionen ökar vid den åldrande katalysatorn. Tabell 12 nedan visar värdena på aktiveringsenergierna samt preexponentiella faktorer efter föråldring i Ar+O₂.

Tabell 12. Värden för den pre-exponentiella faktorn $A \left[\frac{m^2}{s \cdot m^3} \right]$ och aktiveringsenergin $E \left[\frac{kJ}{mol} \right]$ för respektive delreaktion efter åldring i Ar+O₂-atmosfär vid de angivna temperaturerna [°C]. Värdena för A som är tabellerade är multiplicerade med GSA för att erhålla samma enhet hos A som hos k.

	600 °C		700 °C		800 °C		900 °C	
	$A \left[\frac{m^2}{s \cdot m^3} \right]$	$E \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	$A \left[\frac{m^2}{s \cdot m^3} \right]$	$E \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	$A \left[\frac{m^2}{s \cdot m^3} \right]$	$E \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	$A \left[\frac{m^2}{s \cdot m^3} \right]$	$E \left[\frac{kJ}{mol} \right]$
NO-adsorption	$6.3 \cdot 10^3$	0	$1.9 \cdot 10^4$	0	$4.4 \cdot 10^5$	0	$1.4 \cdot 10^5$	0
NO-desorption	$3.0 \cdot 10^{13}$	95	$3.0 \cdot 10^{13}$	95	$3.0 \cdot 10^{13}$	95	$3.0 \cdot 10^{14}$	95
O₂-adsorption	$3.0 \cdot 10^2$	0	$1.4 \cdot 10^3$	0	$6.3 \cdot 10^3$	0	$2.5 \cdot 10^3$	0
O₂-desorption	$1.3 \cdot 10^{16}$	160	$1.3 \cdot 10^{16}$	160	$1.3 \cdot 10^{16}$	175	$6.3 \cdot 10^{16}$	180
NO₂-formation	$1.8 \cdot 10^{12}$	45	$1.8 \cdot 10^{12}$	45	$1.8 \cdot 10^{13}$	45	$1.8 \cdot 10^{13}$	45
NO₂-dissociation	$6.0 \cdot 10^7$	8.3	$3.5 \cdot 10^8$	8.3	$6.9 \cdot 10^{10}$	20.8	5.910^8	18.3
NO₂-desorption	$1.3 \cdot 10^{12}$	80	$1.3 \cdot 10^{12}$	80	$1.3 \cdot 10^{12}$	100	$1.3 \cdot 10^{12}$	100
NO₂-adsorption	$1.3 \cdot 10^3$	0	$1.3 \cdot 10^3$	0	$3.2 \cdot 10^4$	0	$3.3 \cdot 10^4$	0

Desorptionskonstanten för åldring i Ar+O₂ ges i tabell 13.

Tabell 13. Desorptionskonstanten, α_2 , efter åldring i Ar+ O₂-atmosfär för de angivna temperaturerna [°C].

Temperatur [°C]	600	700	800	900
α_2	0.1	0.1	0.09	0.09

Åldring i Ar+ SO₂+O₂

För fallet med SO₂ +O₂-atmosfär kunde samma trend hos NO adsorptionen ses som i de övriga fallen men aktiveringsenergin för O₂-desorptionen har inte samma ökning som tidigare fall.

Tabell 14 anger värden på pre-exponentiella faktorn samt aktiveringsenergin som åstadkoms med simuleringarna.

Tabell 14. Värden för den pre-exponentiella faktorn $A \left[\frac{m^2}{s \cdot m^3} \right]$ och aktiveringsenergin $E \left[\frac{kJ}{mol} \right]$ för respektive delreaktion efter åldring i $Ar+SO_2+O_2$ -atmosfär vid de angivna temperaturerna [$^{\circ}C$]. Värdena för A som är tabellerade är multiplicerade med GSA för att erhålla samma enhet hos A som hos k.

	600 $^{\circ}C$		700 $^{\circ}C$		800 $^{\circ}C$		900 $^{\circ}C$	
	A $\left[\frac{m^2}{s \cdot m^3} \right]$	E $\left[\frac{kJ}{mol} \right]$	A $\left[\frac{m^2}{s \cdot m^3} \right]$	E $\left[\frac{kJ}{mol} \right]$	A $\left[\frac{m^2}{s \cdot m^3} \right]$	E $\left[\frac{kJ}{mol} \right]$	A $\left[\frac{m^2}{s \cdot m^3} \right]$	E $\left[\frac{kJ}{mol} \right]$
NO-adsorption	$2.9 \cdot 10^4$	0	$2.3 \cdot 10^5$	0	$5.3 \cdot 10^5$	0	$3.0 \cdot 10^5$	0
NO-desorption	$3.0 \cdot 10^{13}$	95	$3.0 \cdot 10^{13}$	95	$3.0 \cdot 10^{13}$	95	$3.0 \cdot 10^{13}$	95
O₂-adsorption	$2.5 \cdot 10^3$	15	$1.3 \cdot 10^3$	0	$10.1 \cdot 10^2$	0	$1.3 \cdot 10^3$	0
O₂-desorption	$0.63 \cdot 10^{16}$	160	$0.63 \cdot 10^{16}$	160	$0.63 \cdot 10^{16}$	160	$0.63 \cdot 10^{16}$	160
NO₂-formation	$1.8 \cdot 10^{12}$	45	$1.8 \cdot 10^{12}$	45	$1.8 \cdot 10^{12}$	45	$1.8 \cdot 10^{12}$	45
NO₂-dissociation	$10.1 \cdot 10^8$	30.8	$1.7 \cdot 10^9$	23.3	$3.9 \cdot 10^9$	23.3	$2.0 \cdot 10^9$	23.3
NO₂-desorption	$1.3 \cdot 10^{12}$	95	$1.3 \cdot 10^{12}$	95	$1.3 \cdot 10^{12}$	95	$1.3 \cdot 10^{12}$	95
NO₂-adsorption	$1.3 \cdot 10^4$	0	$4.0 \cdot 10^4$	0	$3.8 \cdot 10^4$	0	$4.7 \cdot 10^4$	0

Tabell 15 anger värden på desorptionskonstanten efter föråldring i $Ar+O_2+SO_2$ -atmosfär

Table 15. Desorptionskonstanten, α_2 , efter åldring i $Ar+O_2+SO_2$ -atmosfär vid de angivna temperaturerna [$^{\circ}C$].

Temperatur [$^{\circ}C$]	600	700	800	900
α_2	0.0842	0.0842	0.0842	0.0842

Bilaga B, Beräkning av sätesdensitet

Beräkningen av sätesdensiteten görs enligt (35), där m_{Pt} [g] är vikten platina i katalysatorn, $M_{Pt} \left[\frac{g}{mol} \right]$ är molmassan för platina, V [m^3] står för volymen för monolithen, monolithen antas vara cylinderformad i beräkningen, och $GSA \left[\frac{m^2 \text{ kat}}{m^3 \text{ kat}} \right]$ beskriver mängd katalysatoryta per katalysatorvolym.

$$\rho_{cat} = \frac{m_{Pt}}{M_{Pt} * V * GSA} * dispersion \quad (35)$$

Värden på vikten platina i katalysatorn och volymen på monoliten hämtas ur [3]. GSA är angivet till $7040 \frac{m^2}{m^3}$ i AVL Boost. Dispersionen varierar för varje åldringsförsök. Vid exempelvis NO-oxidationen på katalysatorn före åldring är den 62 %.

$$\rho_{cat} = \frac{3.527 * 10^{-3} g}{195.078 \frac{g}{mol} * 6.9115 * 10^{-6} m^3 * 7040 \frac{m^2}{m^3}} * 0.62 = 2.3038 * 10^{-4} \frac{mol Pt}{m^2 kat}$$

Sätesdensiteten är $2.3038 * 10^{-4} \frac{mol Pt}{m^2 kat}$ vid 62 % dispersion.

Bilaga C, Beräkning av massflödet vid inloppet av reaktorn

Oxidation av NO utfördes efter varje åldringssteg genom att låta en blandning innehållande 500 ppm NO, 8 % O₂ och 91,95 % Ar flöda genom reaktorn. Det totala volymsflödet hölls konstant på 3000 ml/min [3]. Massflödet beräknades med hjälp utav sammansättningen vid inflödet och densiteten för varje ämne och skall anges i g/s i AVL Boost.

$$\dot{m}_{tot} = \rho_{NO} \dot{V}_{NO} + \rho_{O_2} \dot{V}_{O_2} + \rho_{Ar} \dot{V}_{Ar} \quad (36)$$

$$\dot{m}_{tot} = \dot{V}_{tot} (\rho_{NO} y_{NO} + \rho_{O_2} y_{O_2} + \rho_{Ar} y_{Ar}) \quad (37)$$

Densiteten för varje ämne beräknas med den ideala gaslagen och molmassan. Volymsflödet räknas om till SI-enheter.

$$\begin{aligned} \dot{V}_{tot} &= 3 \frac{l}{min} = \frac{3 * 10^{-3} m^3}{60} \frac{m^3}{s} = 5 * 10^{-5} \frac{m^3}{s} \\ \dot{m}_{tot} &= \dot{V}_{tot} \left(\frac{M_{NO} P}{RT} y_{NO} + \frac{M_{O_2} P}{RT} y_{O_2} + \frac{M_{Ar} P}{RT} y_{Ar} \right) \end{aligned} \quad (38)$$

Trycket antas vara atmosfärstryck och beräkningen görs vid temperaturen 0°C.

$$\begin{aligned} \dot{m}_{tot} &= \frac{5 * 10^{-5} \frac{m^3}{s} * 101325 Pa}{8.314 \frac{J}{mol * K} * 273.15 K} \left(30 \frac{g}{mol} * 500 * 10^{-6} + 16 \frac{g}{mol} * 0.08 + 39.95 \frac{g}{mol} \right. \\ &\quad \left. * 0.9195 \right) = 0.1105 g/s \end{aligned}$$

Det totala massflödet vid inloppet är 0.1105 g/s.

Bilaga D, Kodning i Fortran

Eftersom hela koden i Fortran är oerhört lång (60 sidor) visas endast det som är relevant för arbetet.

```
!
! Här anges antal reaktioner och
!
!-----
      ps_catDimensions%Nr_Reac      = 4              !<-UserInput
      ps_catReactions%i_NrSurfSites = 1              !<-UserInput
!
!
      CALL ALLOC_SURFACE_VARIABLES( s_catalyst, l_LFAIL &
           , ps_catReactions%i_NrSurfSites )
      IF(l_LFAIL) RETURN
!
!
      ps_catReactions%pc_SurfSite_Name(1) = 'PT'
      ps_catReactions%pi_NrSpecperSite(1) = 4
      ps_catReactions%pd_SiteDensity(1) = d_UserParam(1)

      CALL BST_CAT_SET_SURF_INDICES(ps_catReactions &
           , ps_catDimensions%Nr_Spec, l_LFAIL)
      IF(l_LFAIL) RETURN
!
!
      ps_catReactions%pc_SurfSpecies_Name(1) = 'S1'
!<-UserInput
      ps_catReactions%pc_SurfSpecies_Name(2) = 'NO-S1'
      ps_catReactions%pc_SurfSpecies_Name(3) = 'O-S1'
      ps_catReactions%pc_SurfSpecies_Name(4) = 'NO2-S1'

!
!-- set initial values for surface site fractions !<-UserInput!
!
!-----
!      STOICHIOMETRY OF THE REACTIONS
!-----
!#####
!                        NO adsorption
!#####
!
      pd_nuRea(1, iu_SpecPos( mu_NO )) = -1.0d0      !NO
      pd_nuRea(1, i_Nr_spec   + 1    ) = -1.0d0      !Pt
      pd_nuRea(1, i_Nr_spec   + 2    ) = +1.0d0      !NO-Pt

!#####
!                        NO desorption
!#####
!
      ! pd_nuRea(2, iu_SpecPos( mu_NO )) = +1.0d0      !NO
      ! pd_nuRea(2, i_Nr_spec   + 1    ) = +1.0d0      !Pt
      ! pd_nuRea(2, i_Nr_spec   + 2    ) = -1.0d0      !NO-Pt

!#####
```

```

!                                     O2 adsorption
!#####
!
      pd_nuRea(2, iu_SpecPos( mu_O2 )) = -1.0d0      !O2
      pd_nuRea(2, i_Nr_spec      + 1    ) = -2.0d0      !Pt
      pd_nuRea(2, i_Nr_spec      + 3    ) = +2.0d0      !Pt-O

!#####
!                                     O2 desorption
!#####
!
      ! pd_nuRea(4, iu_SpecPos( mu_O2 )) = +1.0d0      !O2
      ! pd_nuRea(4, i_Nr_spec      + 1    ) = +2.0d0      !Pt
      !pd_nuRea(4, i_Nr_spec      + 3    ) = -2.0d0      !Pt-O

!#####
!                                     NO2 formation
!#####
!
      pd_nuRea(3, i_Nr_spec      + 2 ) = -1.0d0      !NO-Pt
      pd_nuRea(3, i_Nr_spec      + 3    ) = -1.0d0      !O-Pt
      pd_nuRea(3, i_Nr_spec      + 4    ) = +1.0d0      !NO2-Pt
      pd_nuRea(3, i_Nr_spec      + 1    ) = +1.0d0      !Pt

!#####
!                                     NO2 deformation
!#####
!
      !pd_nuRea(6, i_Nr_spec      + 2 ) = +1.0d0      !NO-Pt
      !pd_nuRea(6, i_Nr_spec      + 3    ) = +1.0d0      !O-Pt
      !pd_nuRea(6, i_Nr_spec      + 4    ) = -1.0d0      !NO2-Pt
      !pd_nuRea(6, i_Nr_spec      + 1    ) = -1.0d0      !Pt

!#####
!                                     NO2 desorption
!#####
!
      pd_nuRea(4, i_Nr_spec      + 4 ) = -1.0d0      !NO2-Pt
      pd_nuRea(4, i_Nr_spec      + 1    ) = +1.0d0      !Pt
      pd_nuRea(4, iu_SpecPos( mu_NO2 )) = +1.0d0      !NO2

!#####
!                                     NO2 adsorption
!#####
!
      !pd_nuRea(8, i_Nr_spec      + 4 ) = +1.0d0      !NO2-Pt
      !pd_nuRea(8, i_Nr_spec      + 1    ) = -1.0d0      !Pt
      !pd_nuRea(8, iu_SpecPos( mu_NO2 )) = -1.0d0      !NO2
!
! EXAMPLE-DATA EXAMPLE-DATA EXAMPLE-DATA EXAMPLE-DATA
!#####

! NO adsorption-desorption

      A_NOF=d_UserParam(2)
      E_NOF=d_UserParam(3)
      k_NOF=d_UserParam(1)*A_NOF*exp(-E_NOF/pd_Treac/8.314472)
      A_NOB=d_UserParam(4)
      E_NOB=d_UserParam(5)
      k_NOB=d_UserParam(1)*A_NOB*exp(-E_NOB/pd_Treac/8.314472)
      pd_rate_reac(1) = k_NOF*pd_Zs(1)*pd_yL(i_NO)-k_NOB*pd_Zs(2)

```

! O2 adsorption-desorption

```
A_O2f=d_UserParam(6)
E_O2f=d_UserParam(7)
k_O2f=d_UserParam(1)*A_O2f*exp(-E_O2f/pd_Treac/8.314472)
A_O2b=d_UserParam(8)
alfaO2b=d_UserParam(18)
E_O2b=d_UserParam(9)*(1-alfaO2b*pd_Zs(3))
k_O2b=d_UserParam(1)*A_O2b*exp(-E_O2b/pd_Treac/8.314472)
pd_rate_reac(2) = k_O2f*pd_Zs(1)*pd_Zs(1)*pd_yL(i_O2) -
k_O2b*pd_Zs(3)*pd_Zs(3)
```

! NO2 formation-deformation

```
A_NO2f=d_UserParam(10)
E_NO2f=d_UserParam(11)
k_NO2f=d_UserParam(1)*A_NO2f*exp(-E_NO2f/pd_Treac/8.314472)
A_NO2df=d_UserParam(12)
E_NO2df=d_UserParam(13)
k_NO2df=d_UserParam(1)*A_NO2df*exp(-E_NO2df/pd_Treac/8.314472)
pd_rate_reac(3) = k_NO2f*pd_Zs(3)*pd_Zs(2) -
k_NO2df*pd_Zs(4)*pd_Zs(1)
```

! NO2 desorption-adsorption

```
A_NO2de=d_UserParam(14)
alfaNO2de=d_UserParam(19)
E_NO2de=d_UserParam(15)*(1-alfaNO2de*pd_Zs(3))
k_NO2de=d_UserParam(1)*A_NO2de*exp(-E_NO2de/pd_Treac/8.314472)
A_NO2ad=d_UserParam(16)
E_NO2ad=d_UserParam(17)
k_NO2ad=d_UserParam(1)*A_NO2ad*exp(-E_NO2ad/pd_Treac/8.314472)
pd_rate_reac(4) = k_NO2de*pd_Zs(4) -
k_NO2ad*pd_Zs(1)*pd_yL(i_NO2)
```