

Forschungsarbeit

Bestimmung lokaler Alterungseffekte von Drei-Wege-Katalysatoren durch Analyse deren räumlicher Temperaturverteilung im Betrieb

Nikolay M. Mladenov, Steffen Tischer und Olaf Deutschmann*

DOI: 10.1002/cite.201100136

Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

Die exotherme chemische Umsetzung des Abgases verursacht in der monolithischen Struktur technischer Dreiwegekatalysatoren einen lokal und zeitlich variierenden Wärmeeintrag, der zu charakteristischen radialen und axialen Temperaturprofilen führt. Auf einem Motorprüfstand gemessene Temperaturprofile für stationär und dynamisch mit Realabgasen sowie homogen mit heißem Inertgas gealterte Dreiwegekatalysatoren werden mit denen frischer Katalysatoren verglichen. Die experimentell ermittelten Temperaturprofile können mittels numerischer Simulation des Wärme- und Stofftransportes und der chemischen Umsätze durch Variation der lokalen Dispersion der katalytischen Aktivkomponente ohne Kenntnis der konkreten Alterungsgeschichte des Katalysators wiedergegeben werden. Damit kann man aus dem lokalen Wärmeeintrag, bestimmbar durch Messung von Temperaturprofilen, direkt auf die lokale Katalysatordeaktivierung, ausgedrückt durch die verminderte lokale Dispersion, schließen.

Schlagwörter: Alterung, Drei-Wege-Katalysator, Katalysatordeaktivierung, Modellierung und Simulation, Temperaturprofile

Eingegangen: 17. Juni 2011; *akzeptiert:* 19. August 2011

Estimation of Local Aging Effects of Three-Way-Catalysts by Analysis of their Spatial Temperature Profile in Operation

The exothermic chemical conversion of exhaust gases leads to a spatially and temporarily varying heat source in the monolithic structure of three-way catalytic converters which results in characteristic radial and axial temperature profiles. In an engine-test bench, temperature profiles are measured and compared for fresh and aged catalysts, the latter ones aged by real exhaust gases at steady-state and transient real conditions as well as by a hot inert gas. Numerical simulations of the heat and mass transport and chemical conversion are used to reproduce the measured temperature profiles assuming locally varying dispersion of the catalytic components due to aging without knowing the aging history. Hence, the local chemical heat source, observed by the measurement of temperature profiles, can directly be used to estimate the local catalyst deactivation, expressed by the reduction of the local catalyst dispersion.

Keywords: Catalyst aging, Catalyst deactivation, Modeling and Simulation, Temperature profile, Three-way-catalyst

Dr. Nikolay M. Mladenov, Dr. Steffen Tischer, Prof. Olaf Deutschmann (deutschmann@kit.edu), Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Technische Chemie und Polymerchemie und Institut für Katalyseforschung und -technologie, 76128 Karlsruhe, Germany.

1 Einleitung

Die Optimierung von Abgaskatalysatoren bezüglich ihres Alterungsverhaltens gewinnt aufgrund der kontinuierlich steigenden Preise der Edelmetalle in der Abgasnachbehandlung zunehmend an Bedeutung. Angestrebt wird unter anderem ein besseres Verständnis der diversen chemischen und physikalischen Prozesse, die zur Deaktivierung der katalytisch aktiven Materialien führen: Vergiftung, Verko-

kung, Sinterung, Maskierung, mechanische Austragung, Verdampfung, Phasenumwandlungen im Katalysator und im Washcoat [1].

Alterungsprozesse werden im Allgemeinen in drei Kategorien eingeteilt: chemische, thermische und mechanische Prozesse [2]. Untersucht wurden hauptsächlich chemische und thermische Vorgänge, da sie bei realen Betriebsbedingungen wesentlich mehr zur Katalysatordeaktivierung beitragen als mechanische Prozesse [3, 4]. Die thermische Alterung äußert sich hauptsächlich in der Sinterung von Edelmetall und/oder Washcoat, so dass die katalytisch aktive Oberfläche verringert wird. Thermische Alterung durch Sinterungsprozesse tritt bei Temperaturen über 500 °C auf und wird durch den im Abgas enthaltenen Wasserdampf beschleunigt [2]. Darüber hinaus läuft Sinterung in oxidierender Umgebung wesentlich schneller als in reduzierender Umgebung ab [5]. Bezüglich chemischer Alterung sind insbesondere unter mageren Bedingungen auch reversible Prozesse wie die teilweise Oxidation der Edelmetallpartikel zu beachten, die zur einer Struktursensitivität der Reaktionsgeschwindigkeit führen können wie kürzlich für die NO-Oxidation über Pt gezeigt wurde [6].

Martin et al. [3] untersuchten experimentell die räumliche Verteilung der spezifischen Oberfläche in gealterten Drei-Wege-Katalysatoren durch separate Vermessung von Teilen der Struktur. Sie zeigten, dass sich die Alterungstemperatur auf das Porenvolumen und die spezifische katalytische Oberfläche auswirkt. Jüngst konnte für Dieseloxydationskatalysatoren gezeigt werden, dass die mit der Alterung verbundene Reduzierung des Umsatzes bei gegebener Temperatur bzw. die damit verbundenen erhöhten minimalen Betriebstemperaturen mit der aktiven katalytischen Oberfläche direkt korrelieren und sich daher Chemisorptionsmessungen als auch Messungen der Zündtemperatur zur Bestimmung des Einflusses der Alterung auf den Schadstoffumsatz eignen [7–9].

Da die exothermen Reaktionen auf der Edelmetalloberfläche der Abgaskatalysatoren auch zur Ausbildung eines spezifischen Temperaturprofils im Abgaskatalysator führen, bestand das Ziel der in diesem Beitrag beschriebenen Forschungsarbeit in der Entwicklung und Überprüfung eines Ansatzes für die qualitative Abschätzung des Alterungszustands von Abgaskatalysatoren mit Hilfe eines über dem monolithischen Katalysator gemessenen Temperaturprofils. Zu diesem Zweck wurden Temperaturprofile von einem Industriepartner sowohl in neuen als auch in unter verschiedenen Bedingungen thermisch gealterten Drei-Wege-Katalysatoren experimentell ermittelt. Je nach Alterungsbedingungen ergaben sich dabei verschiedene axiale Temperaturverläufe in den vom reaktiven Abgas durchströmten Katalysatoren. Der Alterungszustand wurde modelliert, indem die Menge der aktiven katalytischen Komponente entlang der Katalysatorlänge variiert wurde, so dass die gemessenen und numerisch simulierten Temperaturprofile übereinstimmen. Um die Simulationsergebnisse nicht zu beeinflussen, wurden alle Berechnun-

gen ohne Vorkenntnis der Alterungsbedingungen durchgeführt.

2 Experimentelle Untersuchungen

Die zu untersuchenden kommerziellen Drei-Wege-Katalysatoren wurden sowohl stationären als auch dynamischen Alterungsbedingungen unterzogen. Die nachfolgenden, extern durchgeführten Experimente zur Bestimmung der Temperaturprofile wurden an einem Prüfstand durchgeführt, der mit einem Vierzylinder-Otto-Motor und zwei vor dem zu untersuchenden Drei-Wege-Katalysator vorgeschalteten Katalysatoren ausgestattet ist. Die Abgastemperatur nach dem zweiten Vorkatalysator kann in einem nachgeschalteten Wärmetauscher gesenkt werden. Für die Experimente wurde handelsüblicher Super-Plus-Kraftstoff verwendet.

Neben einer inerten Vorstudie (Fall 1) und einem frischen Katalysator (Fall 2) wurden hier drei gealterte Katalysatoren untersucht, die nach folgenden drei Methoden gealtert wurden:

- Alterung mit Enthalpieeintrag (Fall 3): Der Katalysator wurde durch eine reaktive Strömung gealtert. Er wurde von einem heißen, mageren Abgas durchströmt, das sich aus Kohlenwasserstoffen (HC), CO und O₂ zusammensetzt.
- Homogene Alterung (Fall 4): Der Katalysator wurde mit heißem Inertgas gealtert.
- Dynamische Alterung (Fall 5): Hierbei wurden instationäre Fahrzyklen gefahren.

Abb. 1 zeigt die Katalysatorstruktur: Länge und Durchmesser des zylinderförmigen monolithischen Wabenkörpers mit einer Zelldichte von 400 cpsi betragen beide 10,2 cm. Die Dicke der Fasermatte ist 3,8 mm und die des Cannings 1,2 mm. Zur Ermittlung der Temperaturen innerhalb der Katalysatoren wurden radiale Bohrungen entlang der Katalysatorlänge in Abständen von 1,3, 3,8, 6,35 und 8,9 cm vom Katalysatoreingang eingebracht. In radialer Richtung sind die vier Bohrungen um 60° gegeneinander verschoben. In die Bohrungen wurden bei den verschiedenen Messungen Thermoelemente in Abständen von 0, 1,5, 3 und 4,5 cm von der Mittelachse des Monolithen eingeführt. Darüber hinaus wurden die Abgastemperaturen vor dem Eingang bzw. nach dem Ausgang des Katalysators gemessen. Die Konzentrationen der im Abgas enthaltenen Komponenten O₂, CO, CO₂, HC und NO_x wurden ebenso vor und nach dem Katalysator gemessen. Die Konzentrationen der ersten drei Spezies wurden trocken über eine Kondensationseinheit bei 4 °C in Mol-% gemessen, während die Kohlenwasserstoffe und die Stickoxide heiß in ppm gemessen wurden. Das Abgas enthält zusätzlich H₂O und N₂, deren Konzentrationen experimentell nicht bestimmt wurden. Sie mussten jedoch bei der Modellierung berücksichtigt werden.

Im Rahmen dieser Studie wurden folgende Experimente durchgeführt:

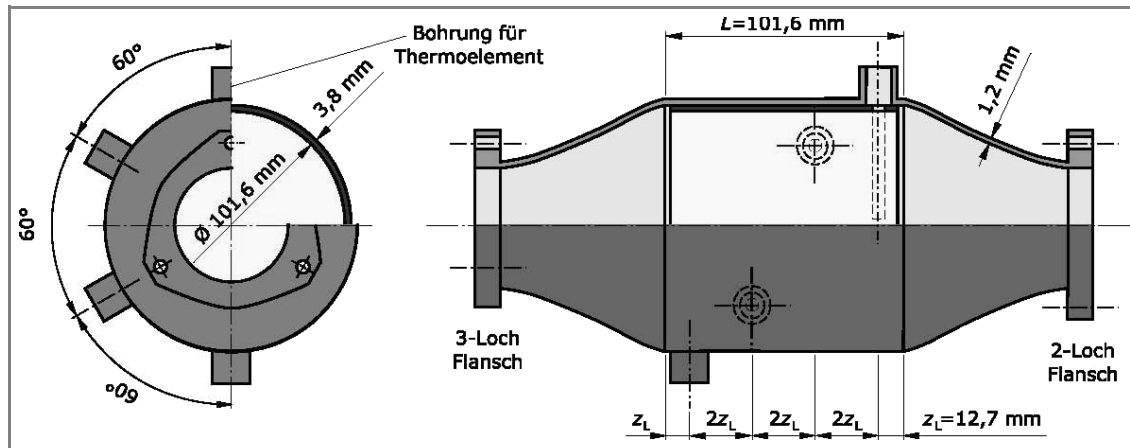


Abbildung 1. Struktur der untersuchten Drei-Wege-Katalysatoren und Position der Messpunkte.

1. In einer instationären Voruntersuchung wurde ein aus CO_2 , CO , H_2O und N_2 bestehendes Gasgemisch durch den untersuchten Katalysator geleitet. In den vorgeschalteten Katalysatoren wurden alle Kohlenwasserstoffe und Stickoxide umgesetzt. In diesen Vorkatalysatoren wurde weiterhin der gesamte im Abgas enthaltene Sauerstoff verbraucht, so dass keine chemischen Reaktionen im untersuchten Katalysator beobachtet wurden; die gemessenen Spezieskonzentrationen am Ein- und Ausgang des Katalysators waren nahezu gleich. Ziel dieser Voruntersuchung war zum einen, aufgrund der gemessenen Temperaturprofile zu überprüfen, inwieweit Wärmeverluste im Katalysator eine Rolle spielen und zum anderen, die für die Modellierung erforderlichen thermischen Materialeigenschaften des Katalysators zu bestimmen. Hierbei spielt der Alterungszustand des Katalysators praktisch keine Rolle.
 2. In einer weiteren instationären Untersuchung wurde das Abgas direkt durch den untersuchten Katalysator geleitet. Die ablaufenden exothermen Reaktionen führen zu einem vom Alterungszustand abhängigen Temperaturanstieg und zu Schadstoffumsätzen im Katalysator. Das eintretende Gemisch ist nahezu stöchiometrisch ($\lambda \sim 1$) und setzt sich aus HC , NO_x , CO , CO_2 , O_2 , H_2O und N_2 zusammen. Die Kohlenwasserstoffkonzentration wurde als C_3H_8 - und die der Stickoxide als NO -äquivalent angegeben. Es sollte hier angemerkt werden, dass Propan (C_3H_8) hier nur als formale Spezies dient, die alle gemessenen Kohlenwasserstoffe repräsentiert, auch wenn es im Realabgas kaum vorkommt. Temperatur- und Konzentrationsmessungen wurden sowohl mit frischen als auch mit nach den bereits beschriebenen Methoden gealterten Katalysatoren durchgeführt.
- Die Experimente dauerten jeweils ca. 10 min. Zunächst wird eine Aufheizphase durchlaufen, gefolgt von einer Abkühlphase. Dabei stellt man fest, dass die Wärmeverluste im Katalysator von der radialen Position abhängig sind. Dies ist bei den in Abb. 2 präsentierten Ergebnissen zweier Messungen ohne chemische Reaktionen deutlich zu erkennen.

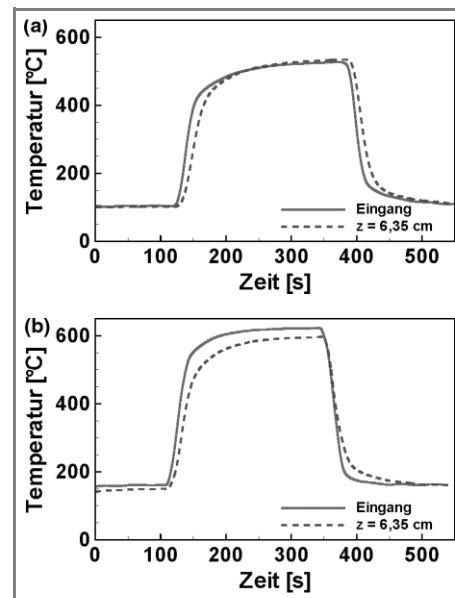


Abbildung 2. Gemessene Temperatur (Fall 1, Aufheizen/Abkühlen mit Inertgas) am Katalysatoreingang und am dritten Messpunkt im Katalysator ($z = 6,35$ cm): (a) Thermoelemente in der Mitte des Monolithen; (b) Thermoelemente 3 cm von der Mittelachse entfernt.

Das Bild zeigt den Vergleich zwischen der Abgastemperatur vor dem Katalysatoreingang und am dritten Messpunkt im Katalysator ($z = 6,35$ cm) für zwei verschiedene radiale Positionen der Thermoelemente. Bei der Messung mit Thermoelementen in der Mitte des Monolithen unterscheiden sich beide Temperaturen nur um wenige Grad im Bereich der höchsten Temperatur, während bei einer Entfernung von 3 cm zwischen Thermoelementen und Katalysatormittellinie die Temperatur an der dritten Messstelle um ca. 27 K niedriger als die vor dem Eintritt ist. Aus Sicht der Modellierung ist es daher wesentlich einfacher, mit den Messwerten aus der Mittelachse zu arbeiten, da Wärmeverluste nicht präzise abgeschätzt werden müssen.

3 Modellierungsansatz

Zur numerischen Simulation des transienten Verhaltens der untersuchten Drei-Wege-Katalysatoren wurde das Computerprogramm DETCHEM^{MONOLITH} verwendet [10, 11], dessen Programmstruktur in Abb. 3 skizziert ist. Es berechnet die zwei- bzw. dreidimensionale Temperaturverteilung im als Kontinuum betrachteten monolithischen Festkörper. Hierfür wird eine Energiebilanzgleichung gelöst:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \lambda_{WL,x} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \lambda_{WL,y} \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \lambda_{WL,z} \frac{\partial T}{\partial z} + q_H + s_H \quad (1)$$

Der innere Quellterm q_H beschreibt den Wärmeaustausch zwischen dem monolithischen Festkörper und der gasförmigen Kanalströmung. Durch den äußeren Quellterm s_H kann der Einfluss der Strahlung berücksichtigt werden, der in der vorliegenden Arbeit keine Rolle spielt.

Der Term q_H wird mit Hilfe der mit DETCHEM^{MONOLITH} gekoppelten Computerprogramme DETCHEM^{CHANNEL} bzw. DETCHEM^{PLUG} bestimmt und wird als die Wärme definiert, die in jedem Kanal pro Längeneinheit freigesetzt wird, multipliziert mit der Kanaldichte σ_K (Kanäle pro Querschnittsfläche):

$$q_H = -\sigma_K 2\pi r_{\text{Wand}} \lambda_{\text{WL}} \left. \frac{\partial T_{\text{Gas}}}{\partial r} \right|_{r_{\text{Wand}}} \quad (2)$$

Die nach Gl. (1) berechnete Festkörpertemperatur wird dann an DETCHEM^{CHANNEL} bzw. DETCHEM^{PLUG} als Kanalwandtemperatur übermittelt. Die Kopplung zwischen dem

transienten Monolithmodell und dem stationären Kanalmodell basiert auf der Annahme, dass sich die Festkörpertemperatur für die Zeit, während der ein Gasvolumen den Reaktor durchströmt (Verweilzeit), nicht wesentlich ändert. Dementsprechend kann das simulierte Temperaturprofil als quasi-stationär betrachtet werden.

Die Berechnung der Einzelkanäle stellt den zeitaufwendigsten Teil der Simulation dar. Aus diesem Grund wird angestrebt, die Anzahl der zu berechnenden Kanäle zu reduzieren. Dies wird durch den von Tischer implementierten Clusteragglomerationsalgorithmus zur Auswahl repräsentativer Kanäle erzielt [10]. Der Algorithmus sucht Kanäle mit ähnlichen Eingangs- und Randbedingungen und fasst sie in Gruppen (Cluster) zusammen. Des Weiteren bietet DETCHEM^{MONOLITH} die Möglichkeit, die Matte und das Canning in die Simulation mit einzubeziehen.

In der vorliegenden Studie wurde das transiente Verhalten der untersuchten Drei-Wege-Katalysatoren mit Hilfe eines zweidimensionalen axialsymmetrischen Monolith-Modells beschrieben. Dabei wurde DETCHEM^{MONOLITH} mit DETCHEM^{CHANNEL} gekoppelt, so dass die Konzentrations- und Temperaturprofile der berechneten repräsentativen Kanäle ebenso zweidimensional aufgelöst wurden. Die Matte und das Canning wurden während der Modellierung mit berücksichtigt. Tab. 1 und 2 fassen die in der Simulation verwendeten strukturellen Parameter und Materialparameter der untersuchten Katalysatoren zusammen.

Die in die untersuchten Drei-Wege-Katalysatoren einströmenden Gasgemische setzen sich aus HC (C₃H₈), NO, CO, CO₂, O₂, H₂O und N₂ zusammen. Die Konzentrationen von HC (C₃H₈), NO, CO, CO₂ und O₂ wurden hierbei experimentell ermittelt. Die ersten zwei Spezies wurden heiß und

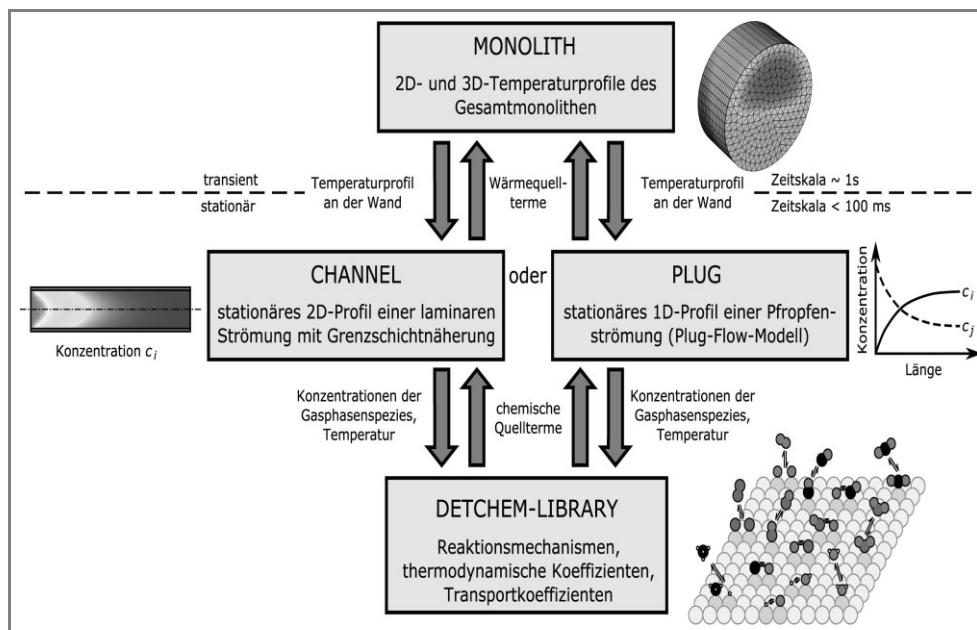


Abbildung 3. Programmstruktur des verwendeten Computerprogramms DETCHEM^{MONOLITH} zur numerischen Simulation des instationären Verhaltens monolithischer Katalysatoren.

die restlichen drei trocken gemessen. Aufgrund der geringen Schwankungen der Messwerte wurde eine zeitlich konstante Zusammensetzung angenommen, die in Tab. 3 für alle berechneten Fälle gegeben wird. Die Konzentrationen

Tabelle 1. In der Simulation verwendete strukturelle Parameter des Drei-Wege-Katalysators.

Parameter	Wert	Einheit
Katalysatorlänge	10,16	cm
Monolithdurchmesser	10,16	cm
Dicke der Matte	3,8	mm
Dicke des Cannings	1,2	mm
Kanaldichte	400	cpsi
Kanalradius	0,55	mm
Porosität	0,76	–

Tabelle 2. In der Simulation verwendete Materialparameter des Drei-Wege-Katalysators.

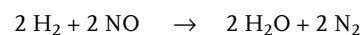
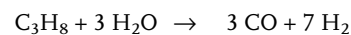
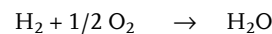
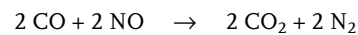
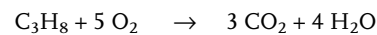
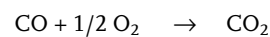
Materialparameter	Wert	Einheit
ρ_{Monolith}	526	kg m^{-3}
$\lambda_{\text{WL,Monolith}}^{\text{axial}}$	0,4–0,8	$\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\lambda_{\text{WL,Monolith}}^{\text{radial}}$	0,3–0,4	$\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$
$c_{p,\text{Monolith}}$	1100	$\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$
ρ_{Matte}	1000	kg m^{-3}
$\lambda_{\text{WL,Matte}}$	0,1	$\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$
$c_{p,\text{Matte}}$	800	$\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$
ρ_{Canning}	7800	kg m^{-3}
$\lambda_{\text{WL,Canning}}$	25	$\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$
$c_{p,\text{Canning}}$	430	$\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$

Tabelle 3. Bei den transienten Simulationen verwendeten Eingangsparameter. Fall 1: Voruntersuchung ohne chemische Reaktionen; Fall 2: frischer Katalysator; Fall 3: mit Enthalpieeintrag gealterter Katalysator; Fall 4: homogen gealterter Katalysator; Fall 5: dynamisch gealterter Katalysator.

Größe	Fall 1	Fall 2	Fall 3	Fall 4	Fall 5
$X_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{heiss}}$ [–]	0,0000	0,000572	0,000520	0,000563	0,000529
$X_{\text{CO}}^{\text{heiss}}$ [–]	0,0007	0,008069	0,008284	0,008300	0,008372
$X_{\text{CO}_2}^{\text{heiss}}$ [–]	0,1337	0,124028	0,123629	0,123842	0,123776
$X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{heiss}}$ [–]	0,1351	0,129533	0,129420	0,129564	0,129605
$X_{\text{NO}}^{\text{heiss}}$ [–]	0,0000	0,002485	0,002458	0,002568	0,002527
$X_{\text{O}_2}^{\text{heiss}}$ [–]	0,0000	0,005708	0,005919	0,005840	0,005732
$X_{\text{X}_2}^{\text{heiss}}$ [–]	0,7305	0,729604	0,729771	0,729322	0,729458
p [bar]	1,0700	1,0097	1,0062	1,0010	1,0091
\dot{m} [kg h^{-1}]	126,1	126,1	125,0	126,9	126,2

von H_2O und N_2 konnten daraus berechnet werden [12]. Der Massenstrom und der Druck blieben während der Messungen nahezu konstant.

Obwohl für Dreiwegekatalysatoren bereits detaillierte Reaktionsmechanismen entwickelt worden [13, 14], wird hier auf ein relativ einfaches globales Modell zurückgegriffen, da einerseits über die konkrete Beschichtung der untersuchten kommerziellen Katalysatoren nichts bekannt ist, andererseits das vorgeschlagene Verfahren nicht von individuellen mikrokientischen Phänomenen abhängen sollte. Derartige makrokinetische Modelle können aber durchaus aus detaillierten mikrokinetischen Ansätzen [15] oder aus experimentellen Daten [16] abgeleitet werden. Das hier verwendete chemische Reaktionsschema besteht aus insgesamt sechs globalen Reaktionen und baut auf dem Mechanismus von Koltsakis et al. [17] auf:



Die kinetischen Parameter (präexponentielle Faktoren und Aktivierungsenergien) wurden an die Experimente mit dem nicht-gealterten frischen Katalysator angepasst. Die gealterten Katalysatoren wurden mit exakt den gleichen kinetischen Parametern simuliert.

Der die spezifische katalytische Oberfläche beschreibende Faktor $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ dient hier als Parameter zur Berücksichtigung der Alterungseffekte.

$$F_{\text{cat}/\text{geo}} = A_{\text{cat}}/A_{\text{geo}} \quad (3)$$

ist definiert als das Verhältnis von aktiver katalytischer Oberfläche, A_{cat} , zu geometrischer Oberfläche, A_{geo} , und ist damit proportional zu Dispersion und Beladung mit den katalytischen Aktivkomponenten [18]. Die katalytische aktive Oberfläche wird in Allgemeinen durch Messungen der CO-Chemisorption bestimmt. Auch wenn diese skalierte aktive katalytische Oberfläche bei einem frischen, homogen beschichteten Katalysator lokal nicht variiert, wird sie aufgrund der in der Regel räumlich nicht gleichförmigen Alterung eine Funktion des Ortes (axiale wie radiale Position) und natürlich der Zeit sein. Im

Fall der Simulation von monolithischen Kanälen, bei denen diese durch Zylinder approximiert sind, entspricht die geometrische Oberfläche, A_{geo} , der Zylindermantelfläche der offenen Kanäle gleichen hydraulischen Durchmessers. Es konnte kürzlich gezeigt werden, dass bzgl. des Umsatzes als Funktion der axialen Koordinate die dreidimensionalen Kanäle mit über der Kanalperipherie unterschiedlich dicken Washcoatbeladung durch zylindrische Kanäle mit konstanter Washcoatdicke für die hier untersuchten rechteckigen Kanalquerschnitte zufriedenstellend approximiert werden können [19]. Die Verwendung dieser auf die monolithische Struktur bezogene, aktive katalytische Oberfläche ermöglicht eine einfache, von den chemischen Vorgängen unabhängige Berücksichtigung von Beladung und Dispersion in Strömungsmodell, da sie als Skalar in die Randbedingung an der Fluid-Washcoat-Phasengrenze eingeht [18]:

$$\vec{j}_{i,s}\vec{n} = \eta_i F_{\text{cat}/\text{geo}} R_i^{\text{cat}} \quad (4)$$

Der Diffusionsstrom von Spezies i an der Phasengrenze, linke Seite von Gl. 4, wird durch deren Nettobildungsgeschwindigkeit aufgrund deren Adsorption bzw. Desorption bilanziert, wobei mit dem Effektivitätskoeffizienten η_i zusätzlich eine Massentransportlimitierung durch Diffusion berücksichtigt werden kann. Da im hiesigen Fall R_i^{cat} die durch Globalreaktionen berechnete spezifische Bildungsgeschwindigkeit pro Katalysatorfläche (A_{cat}), gegeben in $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{s})$, darstellt, kann $\eta_i = 1$ gesetzt werden.

Da Messungen der aktiven katalytischen Oberfläche am verwendeten technischen Abgassystem nicht möglich waren – sie würden außerdem der Intention der vorliegenden Forschungsarbeit widersprechen –, wurde $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ wie die kinetischen Parameter durch Simulation des Verhaltens und Vergleich mit dem experimentellen Werten bzgl. des frischen Abgaskatalysators parametrisiert. Für die gealterten Abgaskatalysatoren wurde dann $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ in axialer Richtung variiert, so dass die gemessenen und die simulierten Temperaturprofile innerhalb des Monolithen übereinstimmen. Diese Vorgehensweise impliziert, dass eine Variation (Abnahme) der Dispersion, die lokal unterschiedlich schnell erfolgt, Hauptfolge der im Abgaskatalysator ablaufenden physikalischen und chemischen Alterungsvorgänge ist und damit als entscheidender Parameter zur Beschreibung der Alterung angesehen werden kann. Dieser Ansatz wurde jüngst auch in mehreren Studien zu im Labor gealterten Dieseloxydationskatalysatoren [7, 8] und „auf der Straße“ gealterten Dreiwegekatalysatoren [9] erfolgreich angewandt.

Das verwendete Computerprogramm zur numerischen Simulation der Abgaskatalysatoren bietet die Möglichkeit, die simulierten Kanäle in mehrere axiale Abschnitte mit jeweils unterschiedlichem $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ aufzuteilen. In der vorliegenden Studie wurden die Katalysatormodelle in fünf axiale Abschnitte aufgeteilt, die den Messpositionen (Thermoelemente, Abb. 1) entsprechen. Wegen geringer radialer Gradienten über der Gesamtstruktur wurde vereinfachend

angenommen, dass alle Kanäle des Monolithen axial identische Alterungszustände aufweisen und dementsprechend wurden alle repräsentativen (berechneten) Kanäle mit demselben axialen $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Profil simuliert.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Wärmebilanz ohne chemische Reaktion (Fall 1)

Zur Evaluierung der Wärmebilanz des Abgaskatalysators wurden zunächst Untersuchungen ohne chemische Reaktionen, d. h. ohne Wärmetönung durch chemische Reaktion, durchgeführt. Der Vergleich zwischen den gegen die Zeit aufgetragenen Temperaturverläufen am Katalysatoreingang und an den vier Messstellen im Katalysator ist in Abb. 4 dargestellt. Hierbei zeigt sowohl das Experiment, bei dem die Thermoelemente in der Katalysatormitte positioniert wurden, als auch die Simulation, dass die Temperatur-Zeit-Kurven bei allen fünf axialen Positionen zwar qualitativ gleichen Verlauf aufweisen, jedoch merklich gegeneinander verschoben sind. Das Ausmaß der zeitlichen Verschiebung, das heißt der in stromabwärts verspäteten Aufheizung bzw. Abkühlung, resultiert aus Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit der Struktur sowie Wärmeverlusten am Canning. Abb. 5a zeigt den Vergleich zwischen dem gemessenen und dem berechneten zeitlichen Temperaturverlauf im dritten Messpunkt ($z = 6,35 \text{ cm}$) des Katalysators. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Kurven ist sehr gut, die experimentell ermittelte Temperatur ist nur im Hochtemperaturbereich um einige Grad höher als die simulierte, was sich

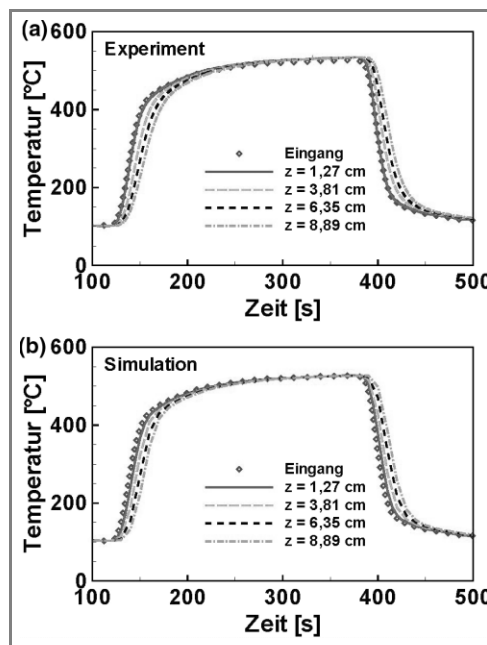


Abbildung 4. Gemessene (a) und berechnete (b) Temperaturprofile am Katalysatoreingang und an den vier Messpunkten im Katalysator für Fall 1 (Aufheizen/Abkühlen mit Inertgas).

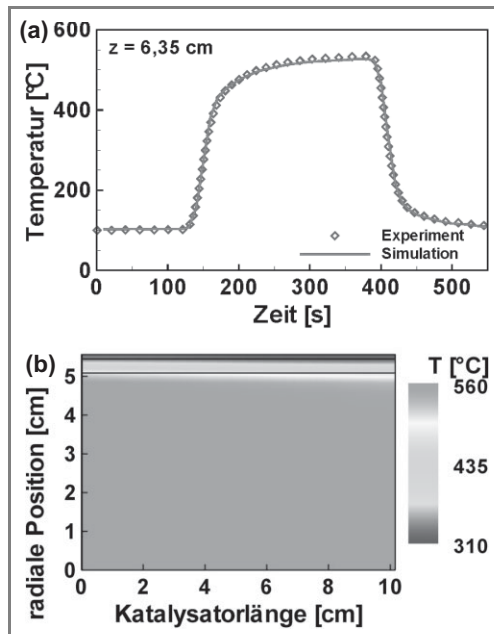


Abbildung 5. Gemessene und berechnete Temperaturprofile am dritten Messpunkt ($z = 6,4 \text{ cm}$) (a) und berechnetes zwei-dimensionales Temperaturprofil des Drei-Wege-Katalysators bei $t = 350 \text{ s}$ (b).

durch bei höheren Temperaturen auftretende Nebenreaktionen erklären lässt. Im vorliegenden Fall 1 wurde eine geringe Abnahme der CO- und eine Zunahme der CO_2 -Konzentration festgestellt, was sich in Abwesenheit von O_2 auf die im Vorkat noch nicht vollständig abgeschlossene Wasser-Gas-Shift-Reaktion zurückführen lässt. Der Vergleich zwischen der Simulation und dem Experiment in den restlichen drei Messpunkten liefert analoge Ergebnisse.

Abb. 5b stellt das zweidimensionale Temperaturprofil des simulierten Drei-Wege-Katalysators kurz vor dem Beginn der Abkühlung ($t = 350 \text{ s}$) dar. Die zwei parallelen waagerechten Linien markieren die Grenzen Monolith-Matte und Matte-Canning. Signifikante Wärmeverluste im Monolithen treten nur im matten-nahen Bereich auf, mit einer maximalen Abkühlung der äußersten Kanäle um nur $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Die geringen Auswirkungen dieser Abkühlung wird auch dadurch verdeutlicht, dass bei $t = 350 \text{ s}$ (Abb. 4) alle fünf axialen Messpunkte identische Temperaturen zeigen.

4.2 Bestimmung der Alterungszustände (Fall 2)

Der erste Schritt zur Bestimmung der Alterungszustände ist die Simulation des nicht gealterten Katalysators unter Einbeziehung chemischer Reaktionen (Fall 2). Abb. 6 zeigt die experimentell ermittelten und die simulierten Temperaturverläufe am Katalysatoreingang und an den vier axialen Positionen im Katalysator. Bei der Modellierung wurde auch hier der an der Monolith-Symmetrieachse liegende Kanal als Referenzkanal verwendet. Im Unterschied zu der Vorun-

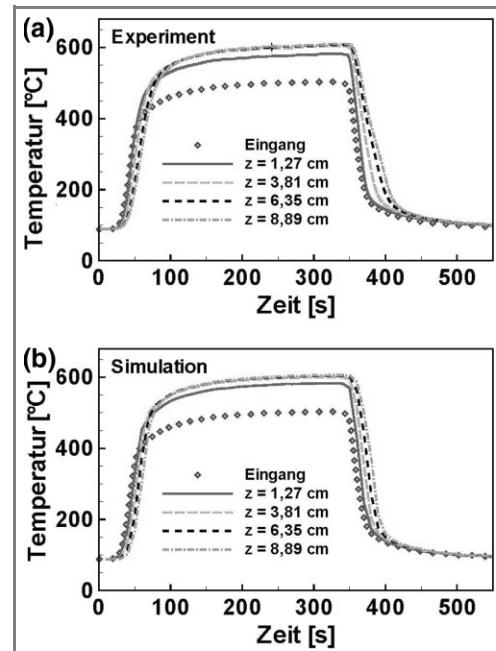


Abbildung 6. Gemessene (a) und berechnete (b) Temperaturprofile am Katalysatoreingang und an den vier Messpunkten im Katalysator für Fall 2 (frischer Katalysator).

tersuchung wurden die höchsten Temperaturen an der Kanalwand und die niedrigsten in der Kanalmitte während des gesamten simulierten Zeitintervalls berechnet. Die Differenz zwischen den beiden Grenzwerten ist mit $37 \text{ }^{\circ}\text{C}$ am höchsten im ersten Messpunkt ($z = 1,3 \text{ cm}$) und sinkt danach rasch an den folgenden drei Messpunkten auf nur 7, 2 und $2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ab. Der größte Temperaturanstieg tritt unmittelbar nach dem Katalysatoreingang ($z = 0 - 1,3 \text{ cm}$) auf. Nach 300 s ist ein nahezu stationärer Zustand erreicht, der Temperaturanstieg beträgt hier $79 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Im nächsten Abschnitt ($z = 1,3 - 3,8 \text{ cm}$) nimmt die Temperatur um weitere $22 \text{ }^{\circ}\text{C}$ zu. Der Temperaturanstieg im dritten und im vierten Bereich ist mit 3 und $2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gering, was darauf hinweist, dass die Umsetzung der Schadstoffe innerhalb der ersten $3,8 \text{ cm}$ des Katalysators praktisch vollständig abgeschlossen ist.

Abb. 7 stellt den Vergleich zwischen den gemessenen und simulierten zeitlichen Verläufen der Temperaturen bei $z = 1,3 \text{ cm}$ und der Konzentrationen von NO und CO nach dem Katalysator dar. Unterschiede zwischen gemessener und berechneter Temperaturkurven liegen mit $3 - 4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ im stationären Bereich ($t = 300 - 330 \text{ s}$) innerhalb der Messgenauigkeit. Die Simulation liefert allerdings leicht höhere Umsätze (besonders bei CO) als die im Experiment gemessenen, was sich mit den im Experiment leicht schwankenden Luftzahlen und den etwas geringerem Umsatz in den etwas kühleren äußeren Kanälen erklären lässt.

Nach dem Fall des nicht gealterten Katalysators, zu dem die kinetischen Parameter und $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ angepasst wurden, wird nun das Verhalten der drei gealterten Katalysatoren diskutiert. Die Bestimmung des Alterungszustandes erfolgt

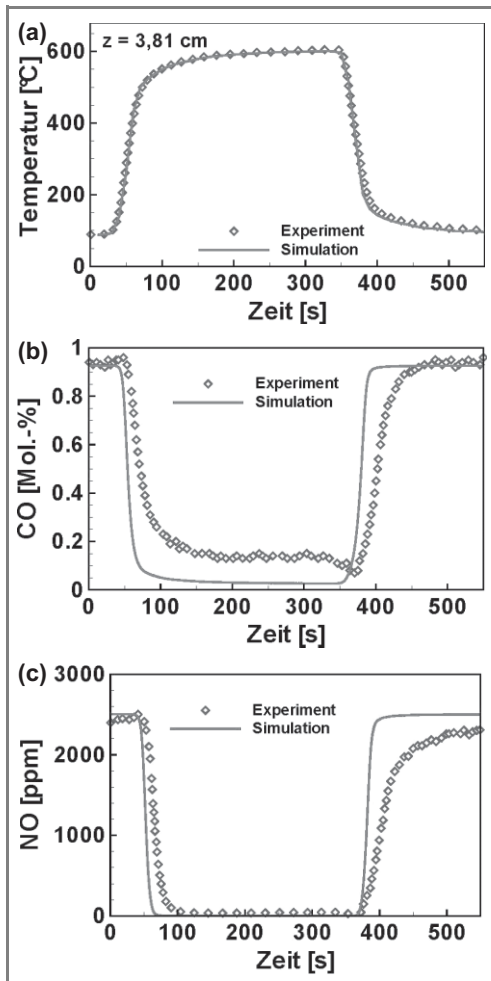


Abbildung 7. Gemessene und berechnete Temperaturprofile am ersten Messpunkt ($z = 1,3$ cm) (a) sowie Konzentrationen von NO (b) und CO (c) jeweils nach dem Katalysator.

durch Variation von $F_{cat/geo}$ (Dispersion) in axialer Richtung. Die auf den frischen Katalysator skalierten Dispersionen der gealterten Katalysatoren sind für die fünf axialen Abschnitte in Tab.4 gelistet. Der Vergleich zwischen den gemessenen und simulierten Temperaturprofilen entlang der untersuchten Drei-Wege-Katalysatoren (neu und geal-

Tabelle 4. Axiale Verteilung (Simulation) der auf den Wert des frischen Katalysators (Fall 2) normierten Dispersion; Fall 3: mit Enthalpieeintrag gealterter Katalysator; Fall 4: homogen gealterter Katalysator; Fall 5: dynamisch gealterter Katalysator.

Bereich	von [cm]	bis [cm]	Fall 2	Fall 3	Fall 4	Fall 5
1	0,0	1,27	1,0	1,0	0,43	0,20
2	1,27	3,81	1,0	0,5	0,43	0,23
3	3,81	6,35	1,0	0,5	0,43	0,05
4	6,35	8,89	1,0	0,5	0,37	0,08
5	8,89	10,16	1,0	0,5	0,37	0,08

tert) im stationären Zeitpunkt unmittelbar vor dem Beginn der Abkühlphase können Abb.8 entnommen werden. Zu diesem Zeitpunkt tritt das Abgas in allen vier Fällen mit einer Temperatur von 500 °C bei einem Massenstrom von ca. 126 kg m^{-1} in den Monolithen ein, was einen direkten Vergleich zwischen diesen erlaubt. Aus den experimentellen Ergebnissen wird ersichtlich, dass die verschiedenen Alterungsverfahren sich unterschiedlich auf die Temperaturverteilung im Katalysator auswirken.

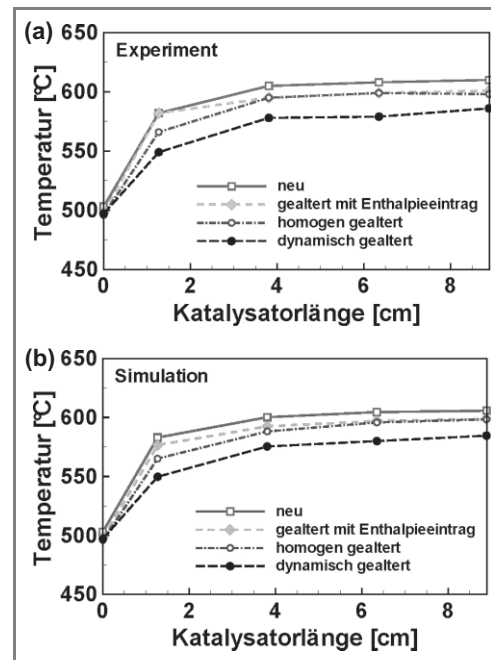


Abbildung 8. Gemessene (a) und simulierte (b) Temperaturprofile am Katalysatoreingang und an den vier Messpunkten im Katalysator im stationären Zeitintervall vor dem Beginn der Abkühlphase.

4.3 Alterung mit Enthalpieeintrag (Fall 3)

Die kleinste Differenz vom Temperaturverlauf des neuen Katalysators (Fall 2) weist der mit Enthalpieeintrag (reaktive Strömung, stationär) gealterte Katalysator auf. Die identischen Temperaturen im ersten Messpunkt ($z = 1,3$ cm) sind ein Hinweis dafür, dass der Verlust an katalytisch aktiver Oberfläche im ersten Bereich vernachlässigbar ist. In den restlichen drei Messpunkten wurden geringere Temperaturen im gealterten Katalysator als im frischen gemessen, was durch eine Abnahme der katalytisch aktiven Oberfläche von 50% in den restlichen vier Bereichen simuliert werden konnte. In Hinblick auf das angewendete Alterungsverfahren ist so ein Temperaturverlauf zu erwarten, denn während der Alterung steigt die Temperatur entlang des Monolithen infolge der chemischen Reaktionen, d. h. die Temperatur am Monolitheingang ist am niedrigsten. Trotz der Alterung zeigen sowohl Experiment als auch Simulation im Fall 3 identische Endkonzentrationen von NO und CO wie

im Fall 2. Daraus kann geschlossen werden, dass die Länge des untersuchten gealterten Katalysators ausreichend ist, um dieselben Umsätze wie ein frischer Katalysator zu erzielen.

4.4 Fall 4 – homogen gealtert

Im Fall des homogen gealterten Katalysators konnte die Simulation eine nahezu gleichmäßige Verteilung der katalytisch aktiven Komponente vorhersagen. Dabei lieferte sowohl das Experiment als auch die Simulation NO-Konzentrationen am Monolithausgang, die in der Größenordnung von denen im Fall des frischen Katalysators und im Fall des mit Enthalpieeintrag gealterten Katalysators liegen. Bei der CO-Konzentration wurden hier jedoch höhere Werte als in den Fällen 2 und 3 erhalten: im stationären Zeitintervall vor dem Beginn der Abkühlphase ergab sich eine Konzentrationsdifferenz von ca. 0,3–0,4 Mol-%.

4.5 Dynamische Alterung (Fall 5)

Am stärksten veränderte sich der dynamisch gealterte Katalysator. Die Temperatur an der vierten Messstelle ist um 24 °C tiefer als die entsprechende im frischen Katalysator. Die Simulation zeigt signifikante Verluste an katalytisch aktiver Komponente in allen fünf Bereichen. Die experimentell bestimmten NO- und CO-Konzentrationen nach dem Monolithen sind deutlich höher als beim nicht gealterten Katalysator: 170 ppm NO und 0,22 Mol-% CO im stationären Zeitintervall.

5 Zusammenfassung

Es wurde eine Methode vorgestellt, die es gestattet, den Effekt der Alterung von technischen Drei-Wege-Katalysatoren aufgrund des auf Prüfständen mit Realabgasen gemessenen axialen Temperaturprofils über dem monolithischen Katalysator zu bestimmen. Die Verringerung der aktiven katalytischen Oberfläche (Dispersion) aufgrund der Alterung dient als Parameter. Ohne Kenntnis der Vorgeschichte der Alterung und der Details der katalytischen Beschichtung kann die für den frischen Katalysator einfach zu gewinnende Makrokinetik unverändert verwendet werden, um die gealterten Katalysatoren zu beschreiben, wobei mit

Hilfe des gemessenen Temperaturprofils die Dispersion in den gealterten Katalysatoren abgeschätzt werden kann.

Diese Arbeit wurde durch mehrere Industriepartner aus dem Automobilbereich und der Steinbeis GmbH für Technologietransfer technisch und finanziell unterstützt, wofür wir sehr dankbar sind.

Literatur

- [1] P. Forzatti, L. Lietti, *Catal. Today* **1999**, 52, 165.
- [2] C. H. Bartholomew, *Appl. Catal., A* **2001**, 212, 17.
- [3] L. Martin, J. L. Arranz, O. Prieto, R. Trujillano, M. J. Holgado, M. A. Galan, V. Rives, *Appl. Catal., B* **2003**, 44, 41.
- [4] G. C. Koltsakis, A. M. Stamatelos, *Prog. Energy Combust. Sci.* **1997**, 23, 1.
- [5] J. Yang, V. Tschamber, D. Habermacher, F. Garin, P. Gilot, *Appl. Catal., B* **2008**, 83, 229.
- [6] W. Hauptmann, M. Votsmeier, J. Gieshoff, A. Drochner, H. Vogel, *Appl. Catal., B* **2009**, 93, 22.
- [7] W. Boll, S. Tischer, O. Deutschmann, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 10303.
- [8] K. Hauff, U. Tuttlies, G. Eigenberger, U. Nieken, *Appl. Catal., B* **2010**, 100, 10.
- [9] S. B. Kang, H. J. Kwon, I. S. Nam, Y. I. Song, S. H. Oh, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 5499.
- [10] S. Tischer, O. Deutschmann, *Catal. Today* **2005**, 105, 407.
- [11] O. Deutschmann, S. Tischer, S. Kleditzsch, V. M. Janardhanan, C. Correa, D. Chatterjee, N. Mladenov, H. D. Minh, *DET-CHEM™* software package, 2.2 ed., **2008**. www.detchem.com
- [12] N. M. Mladenov, *Dissertation*, Universität Karlsruhe **2009**.
- [13] D. Chatterjee, O. Deutschmann, J. Warnatz, *Faraday Discuss.* **2001**, 119, 371.
- [14] J. Koop, O. Deutschmann, *Appl. Catal., B* **2009**, 91, 47.
- [15] M. Votsmeier, A. Scheuer, A. Drochner, H. Vogel, J. Gieshoff, *Catal. Today* **2009**, 151, 271.
- [16] W. Hauptmann, A. Drochner, H. Vogel, M. Votsmeier, J. Gieshoff, *Top. Catal.* **2007**, 42–43, 157.
- [17] G. C. Koltsakis, P. A. Konstantinidis, A. M. Stamatelos, *Appl. Catal., B* **1997**, 12, 161.
- [18] O. Deutschmann, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Eds: H. K. G. Ertl, F. Schüth, J. Weitkamp), 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim **2008**, 1811.
- [19] N. Mladenov, J. Koop, S. Tischer, O. Deutschmann, *Chem. Eng. Sci.* **2010**, 65, 812.