

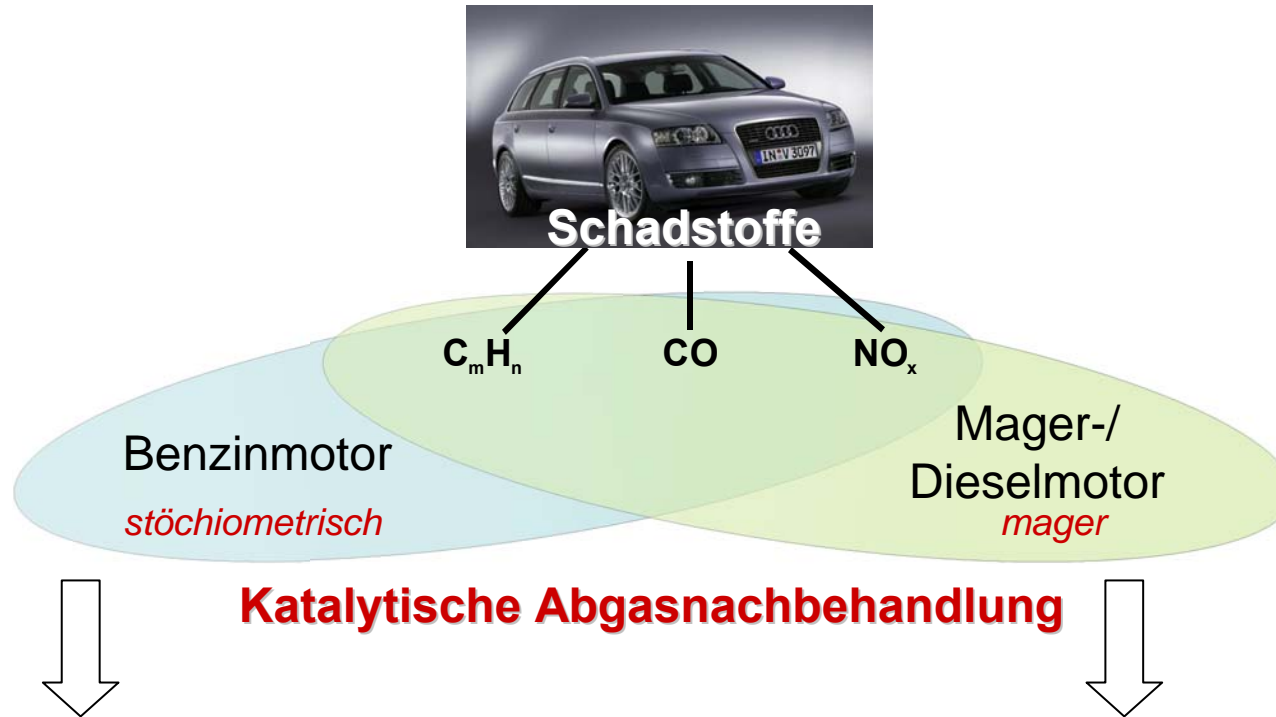
Modellierung und Simulation der NO_x-Minderung an Speicherkatalysatoren in sauerstoffreichen Abgasen

Jan Koop^a, O. Deutschmann^a,
V. Schmeißer^b, U. Tuttlies^b, G. Eigenberger^b, U. Niesen^b

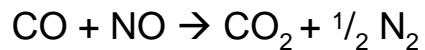
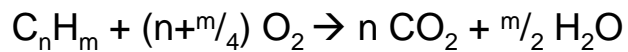
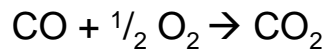
^aInstitut für Technische Chemie und Polymerchemie (TCP), Universität Karlsruhe (TH)

^bInstitut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT), Universität Stuttgart

Schadstoffbildung bei der motorischen Verbrennung



3 - Wege - Katalysator



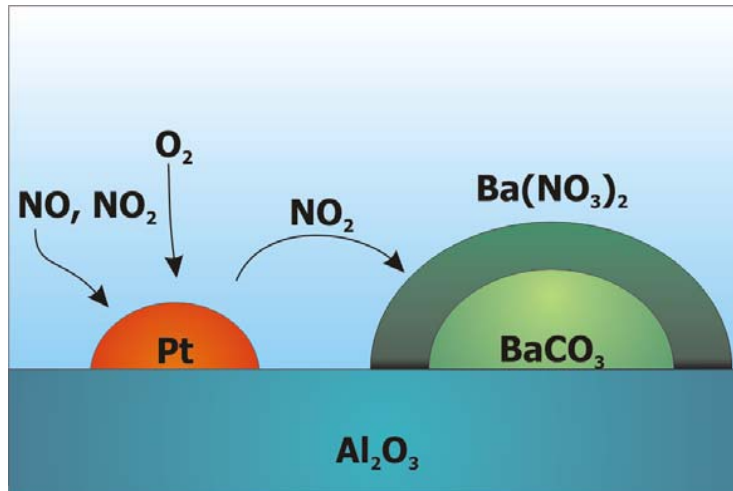
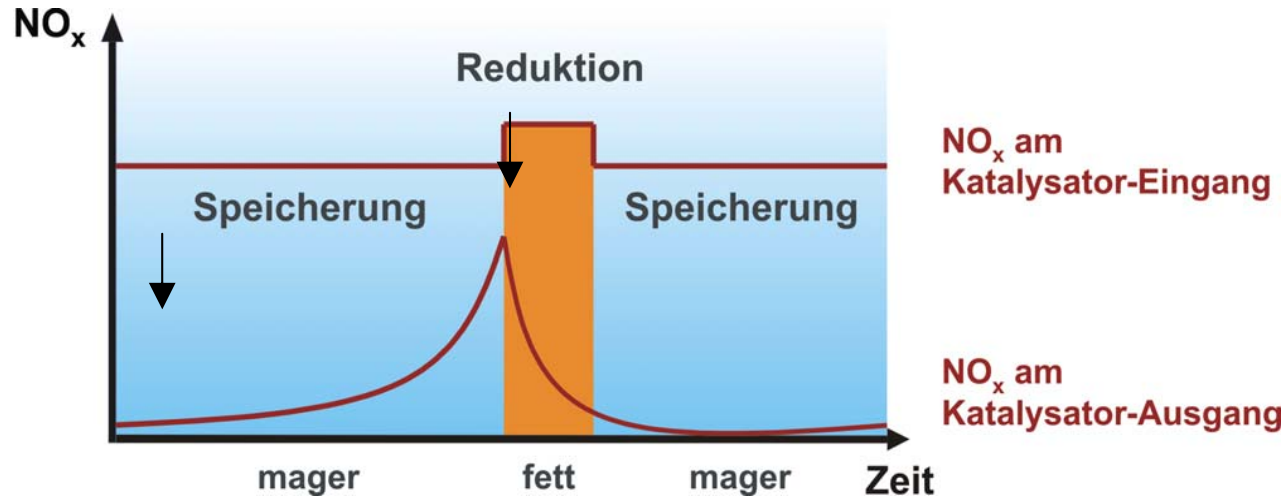
DeNOx - Katalysator

- SCR - Verfahren

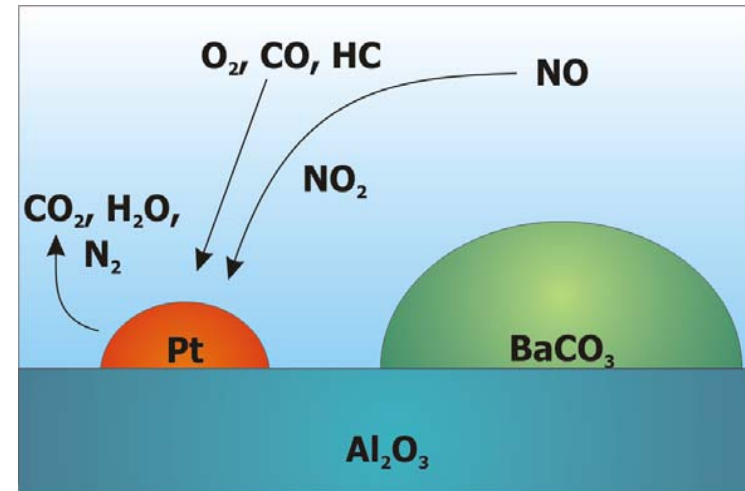
- Speicher/Reduktions-Katalysatoren

- Partikelfilter

Funktionsweise des NO_x Speicher/Reduktionskatalysator



Magerphase – O₂ Überschuss



Fettphase – O₂ Defizit

Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V.

Projekt „DeNOx Modell III“

Ziele des Projektes:

- ❑ Untersuchungen von realen Modellkatalysatoren (Wabenkörper mit industriell hergestellter Beschichtung)
- ❑ Reale Abgaszusammensetzung (inklusive CO₂ und H₂O)
- ❑ Charakterisierung als Grundlage der Modellierung
- Entwicklung von zwei prädiktionsfähigen Modellen eines NOx Speicherkatalysators

Modellkatalysatoren und deren Charakterisierung

❑ Monolithische Wabenkörper unterschiedlicher Komplexität

- ❑ Al_2O_3 ,
- ❑ $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$,
- ❑ $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$,
- ❑ $\text{Pt}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$,
- ❑ $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$
- ❑ $\text{Pt}/\text{Rh}/\text{Ba}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$

→ Rückschlüsse über den Einfluss einzelner WC-Komponenten
→ mithilfe der detaillierten Modellierung ein besseres Verständnis physikalischer und chemischer Vorgänge zu erreichen

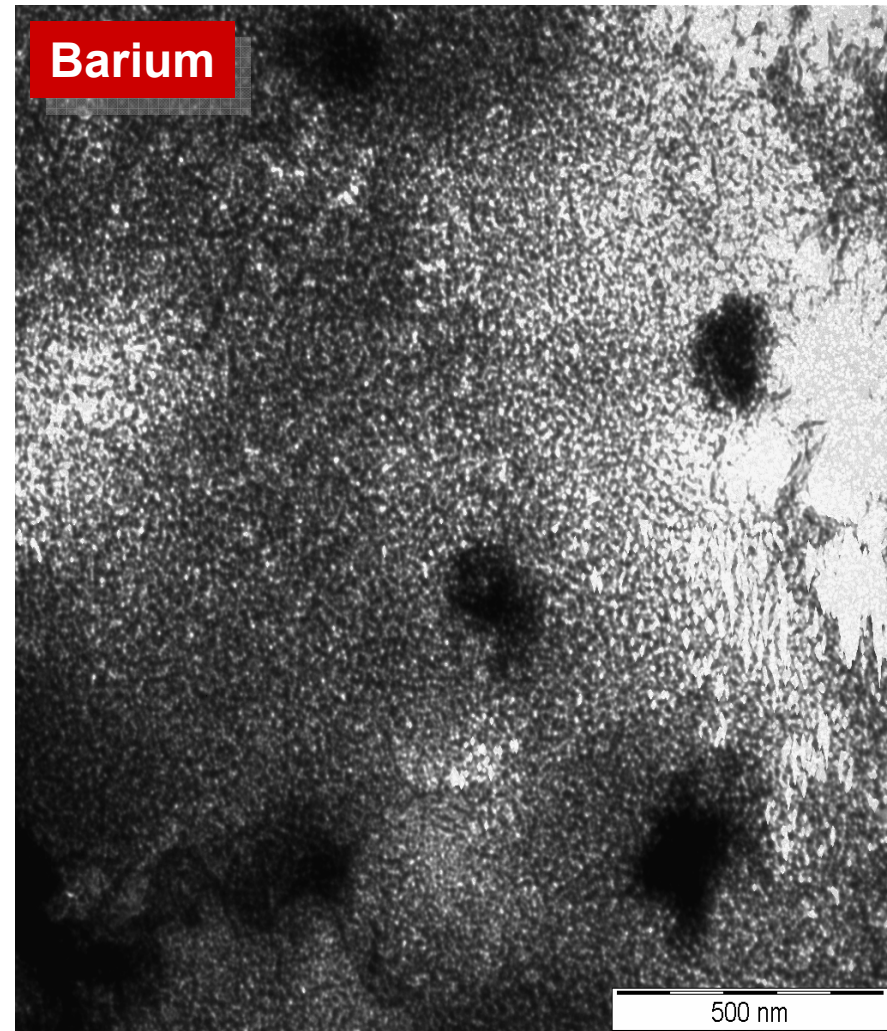
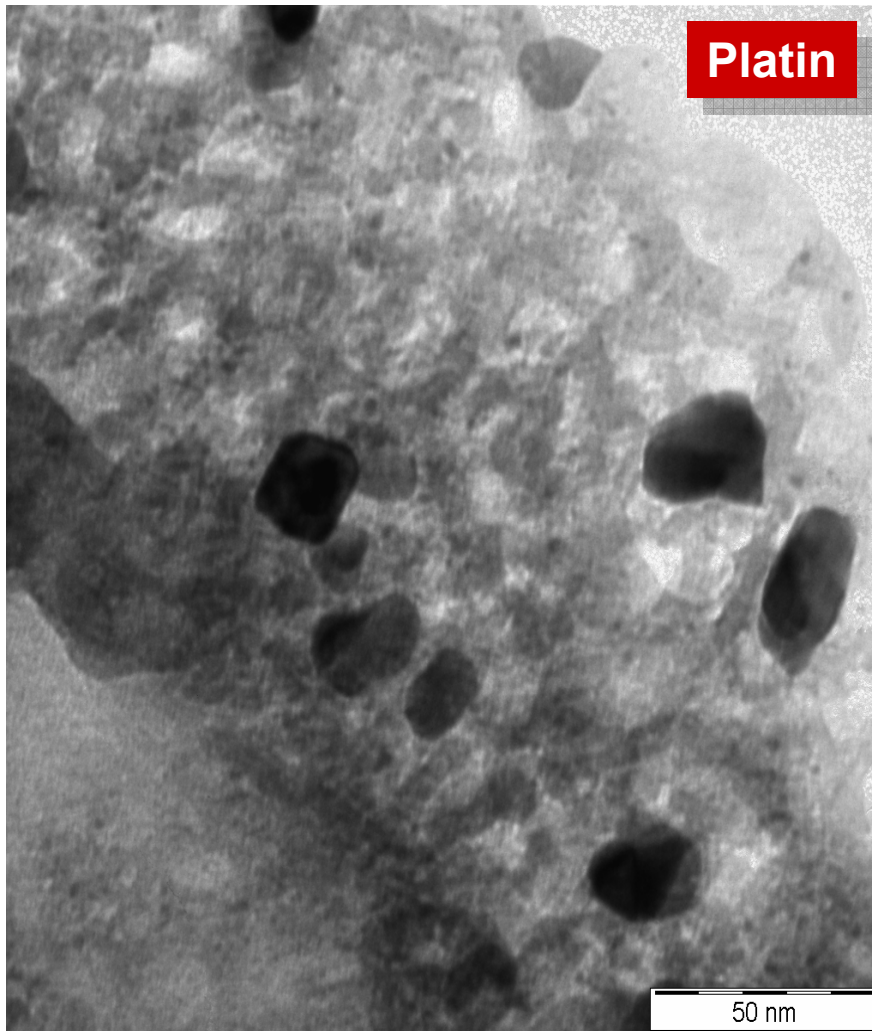
❑ Charakterisierung mittels

- ❑ CO-Chemisorptionsmessungen,
- ❑ BET-Messungen,
- ❑ Quecksilber Porosimetrie,
- ❑ XRD und EDX,
- ❑ TEM-Untersuchungen

TEM Aufnahme von Platin und Barium Partikeln Pt/Ba/Al₂O₃ Katalysator (konditioniert: 700°C, 4h, 10% H₂O)

TCP – Universität Karlsruhe (TH)

ICVT - Universität Stuttgart



In Zusammenarbeit mit dem Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM), Universität Karlsruhe

TEM Aufnahme von Platin und Cer Partikeln

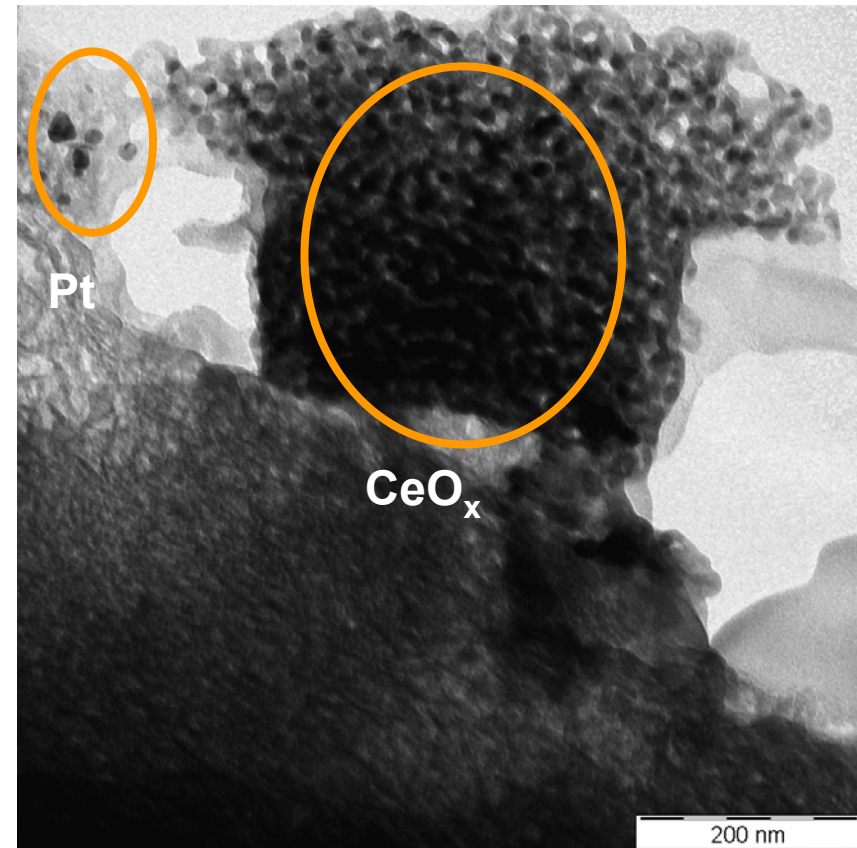
Pt / Rh / Ba / Ce / Al₂O₃ (konditioniert: 700°C, 4h, 10% H₂O)

TCP – Universität Karlsruhe (TH)

ICVT - Universität Stuttgart

Platin und Cermischoxid:

- Pt wurde nicht in CeO_x Anhäufungen gefunden
- Pt Partikel sind aber häufig unmittelbar in der Nähe von CeO_x Anhäufungen zu finden

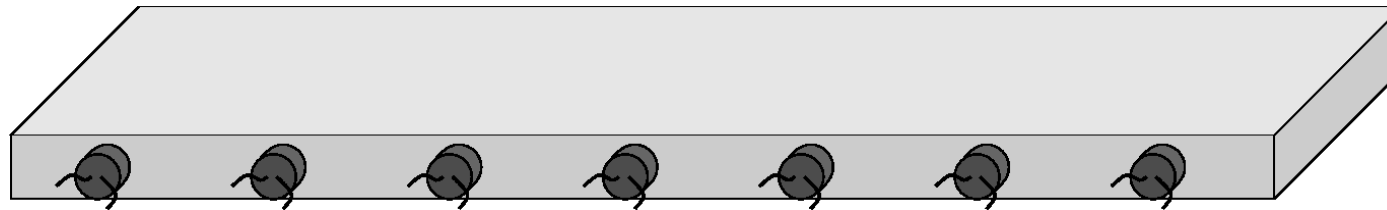


In Zusammenarbeit mit dem Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM), Universität Karlsruhe

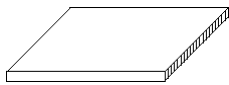
Experimentelle Untersuchungen am isothermen Zapfstellenreaktor

TCP – Universität Karlsruhe (TH)

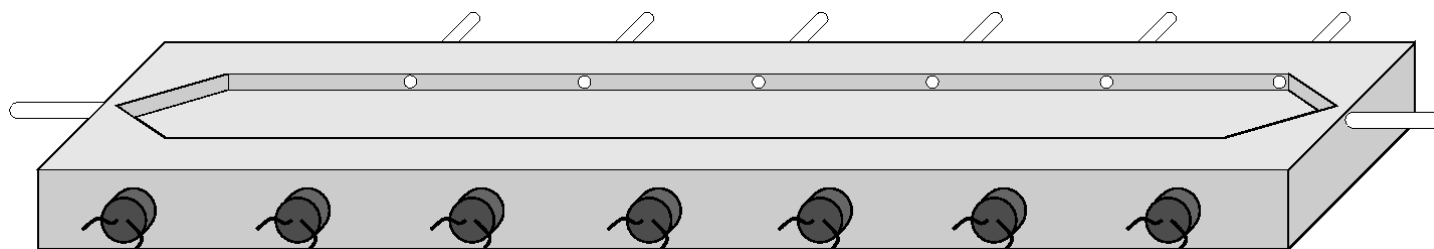
ICVT - Universität Stuttgart



reactor top



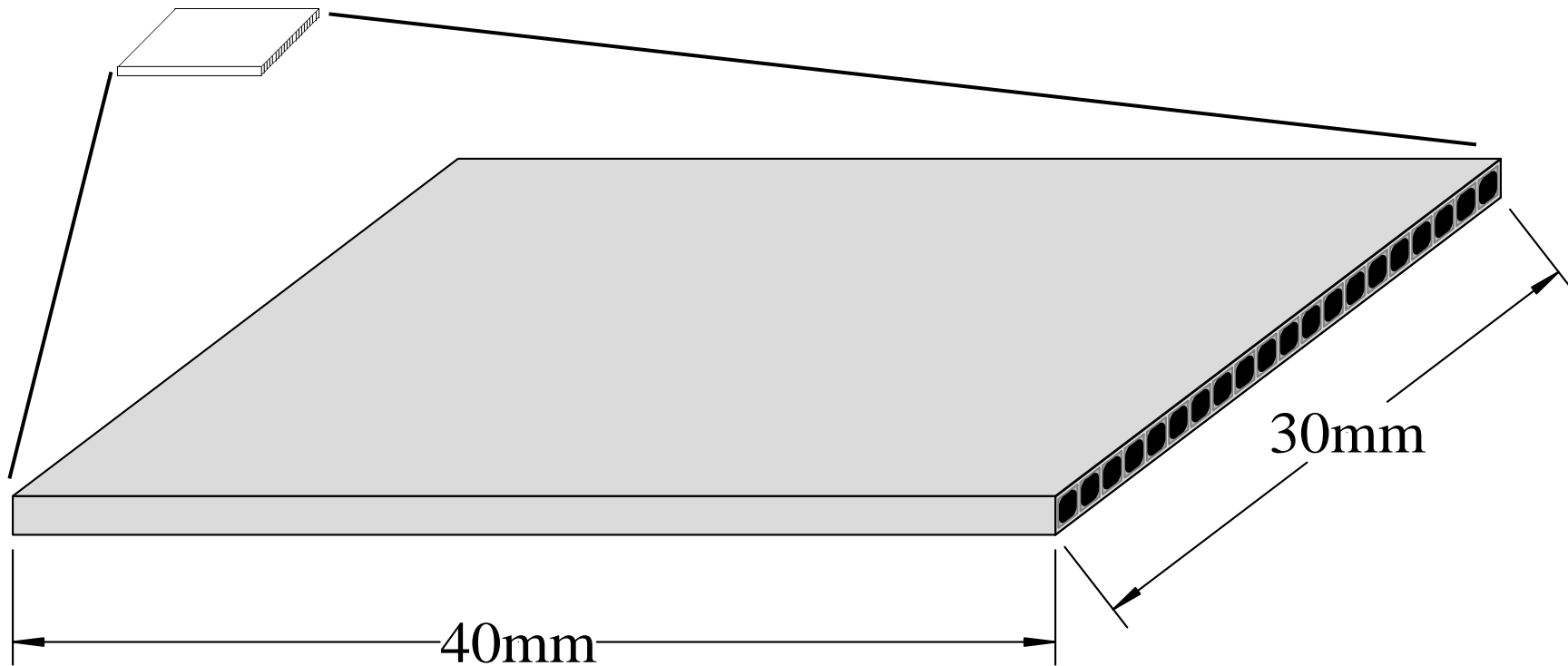
catalyst slice



reactor bottom

Experimentelle Untersuchungen am isothermen Zapfstellenreaktor

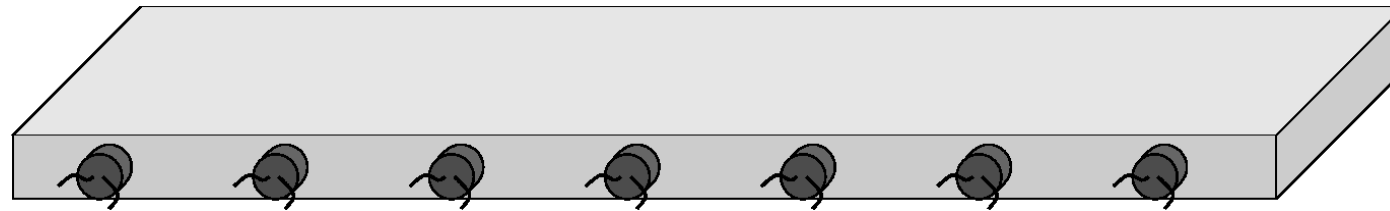
- *catalyst slices from full monolith (400cpsi, 6.5mil)*



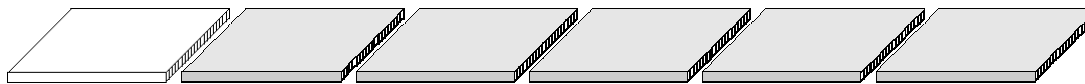
Experimentelle Untersuchungen am isothermen Zapfstellenreaktor

TCP – Universität Karlsruhe (TH)

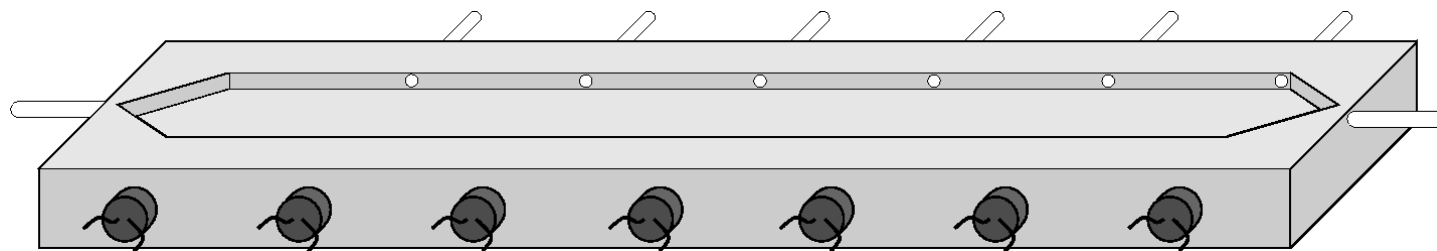
ICVT - Universität Stuttgart



reactor top



catalyst slices



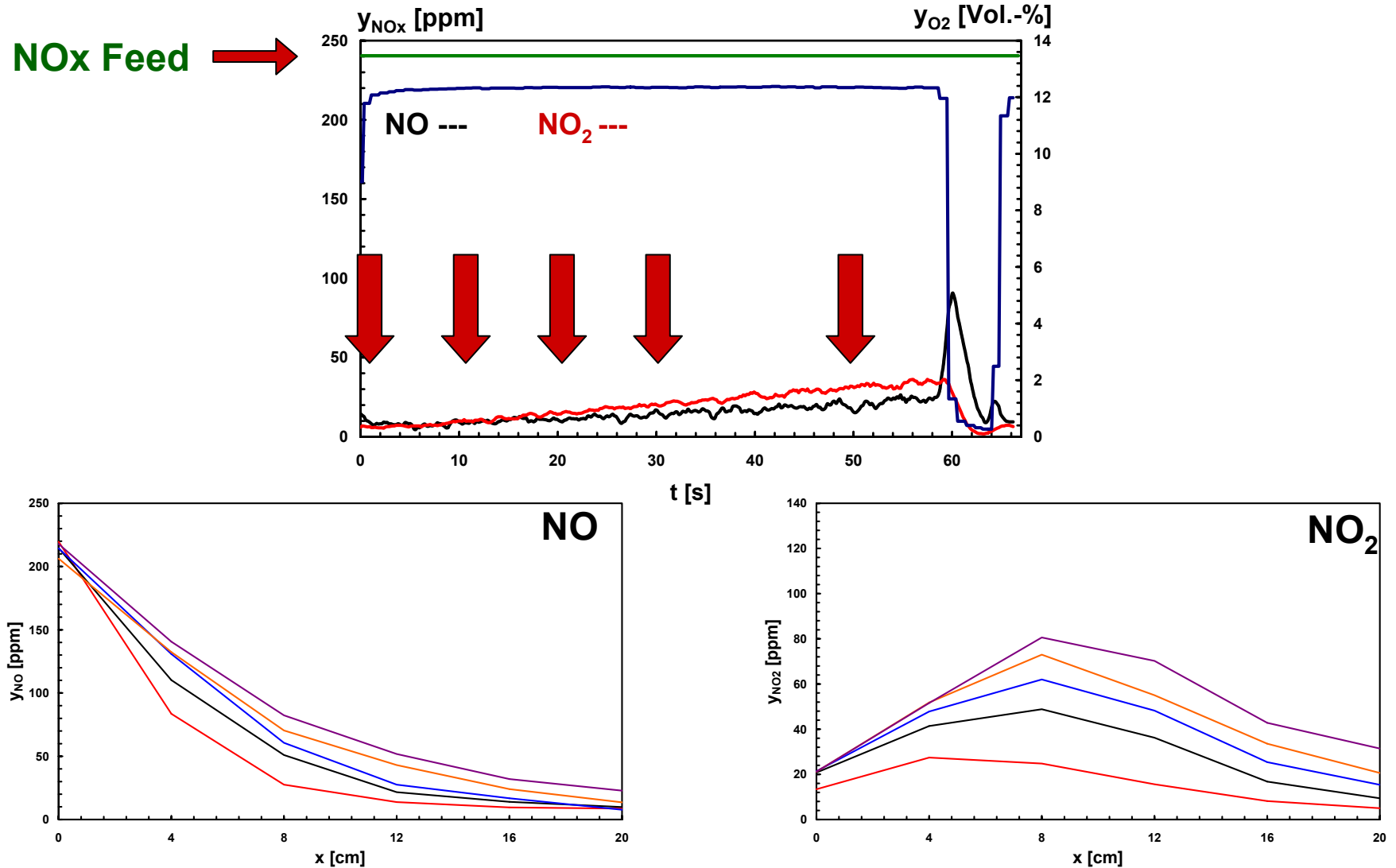
reactor bottom

Experimentelle Bedingungen für zyklische Mager-/Fettwechsel

	NO [ppm]	NO ₂ [ppm]	O ₂ [Vol.-%]	C ₃ H ₆ [ppm]	CO [Vol.-%]	CO ₂ [Vol.-%]	H ₂ O [Vol.-%]	H ₂ [Vol.-%]
Mager	200	40	12	60	0,04	7	10	0
Fett	200	40	0,9	60	2,1	7	10	0,7

- ❑ 5 Katalysatorstücke á 4 cm Länge
- ❑ Ausgangspunkt: vollständig regeneriert
- ❑ Versuche G (60s/5s), H (60s/3s), I (60s/2s), L (300s/15s)
- ❑ 150°C – 450°C in 50°C-Schritten
- ❑ SV = 40000h⁻¹
- ❑ Profilmessung in jedem zyklisch stationären Zustand

Experimentelle Ergebnisse für das System Pt/Ba/Al₂O₃ 60s/5s (mager/fett) bei 350°C



Ansätze für die Modellierung

Makrokinetisch (Globaler Ansatz)

ICVT, Universität Stuttgart

- ❑ 1d Simulation der Strömung (Konvektion und Diffusion)
- ❑ Globalreaktionen
- ❑ Anpassung der Parameter an Vollkatalysator (Pt/Rh/Ba/Ce/Al₂O₃)

- schnelles (CPU) Modell als Basis für die Auslegung von Autoabgassystemen und Motorsteuerungskonzepten

Mikrokinetisch (Detaillierter Ansatz)

TCP, Universität Karlsruhe (TH)

- ❑ 2d Simulation des Massentransports durch Strömung im Kanal und Diffusion innerhalb des Washcoats
- ❑ detaillierte Reaktionsmechanismen
- ❑ Gesamtsystem aus Addition der Einzelmodelle (Platin, NO_x Speicherung und O₂ Speicherung)

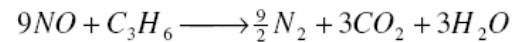
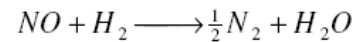
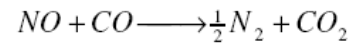
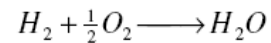
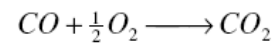
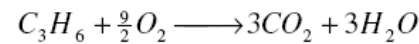
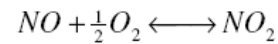
- detailliertes Verständnis der am Katalysator ablaufenden Reaktionen
- Optimierung von Katalysatorzusammensetzung und Morphologie

Makrokinetische Modellierung (Globaler Ansatz)

Plug-Flow Modell:

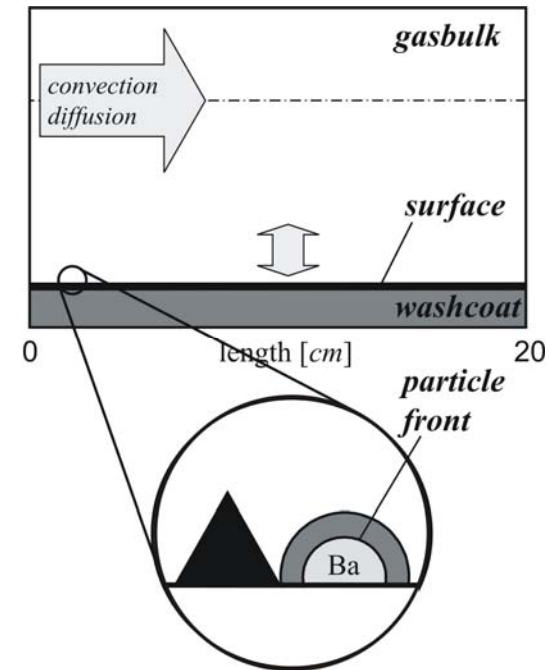
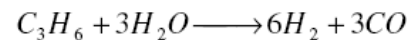
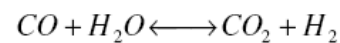
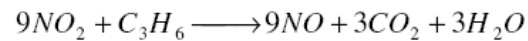
$$\underbrace{\frac{\partial Adz c_j^B}{\partial t}}_{\text{Speicherterm}} = - \underbrace{\dot{V} \frac{\partial c_j^B}{\partial z}}_{\text{Konvektion}} dz + \underbrace{AD_{\text{eff}} \frac{\partial^2 c_j^B}{\partial z^2}}_{\text{Dispersion}} dz - \underbrace{Adz \cdot a_g \cdot \dot{n}_j^{B/P}}_{\text{Austausch}}$$

Oxidations-/Reduktionsreaktionen:



$$r_1 = \frac{k_1}{I_1^2} y_{NO} y_{O_2} \left(1 - \frac{y_{NO_2}}{y_{NO} y_{O_2}^{0.5} K_{NO,O_2}^{eq}} \right)$$

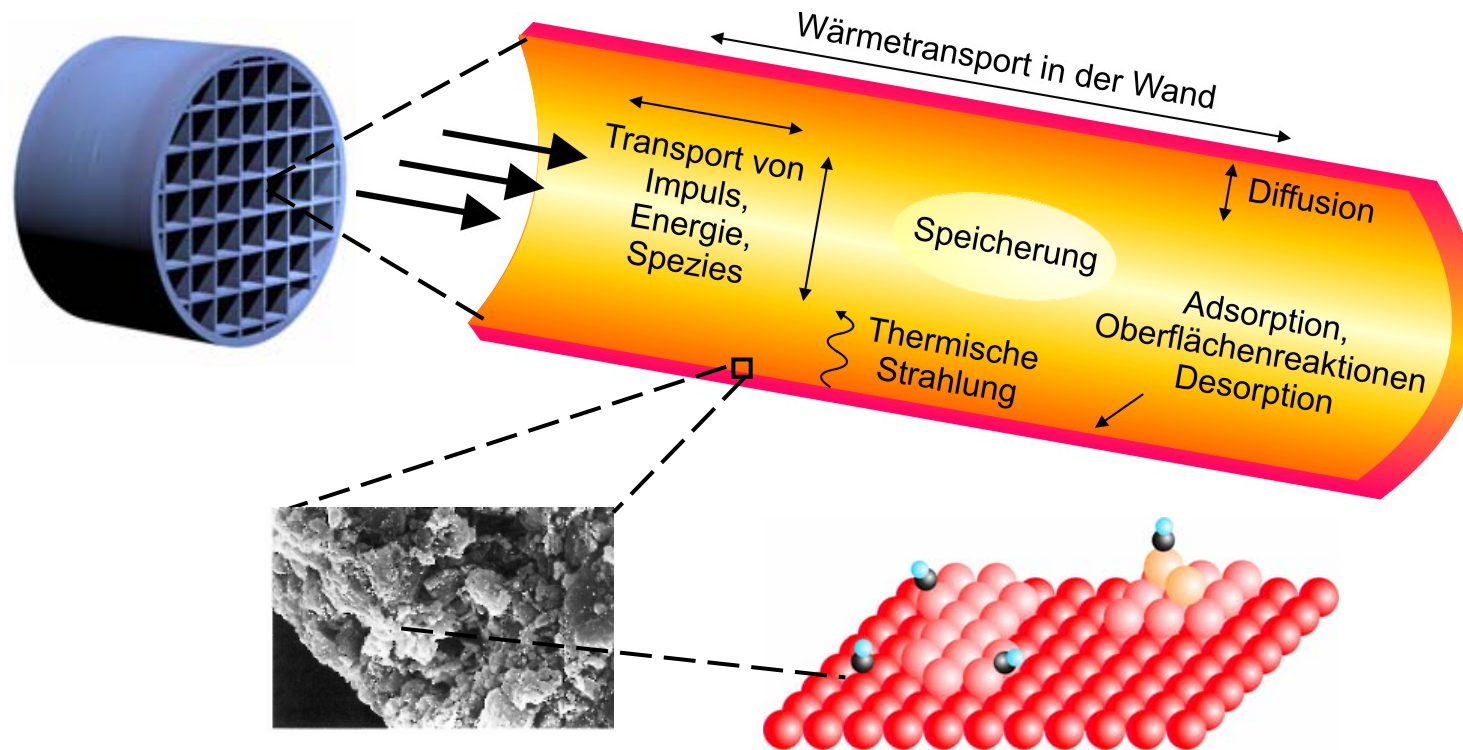
$$I_1 = 1 + K_1^{NO_2} y_{NO_2}$$



Mikrokinetische Modellierung (Detaillierter Ansatz) : Kopplung der katalytischen Reaktionen mit Massen- und Wärmetransport

TCP – Universität Karlsruhe (TH)

ICVT - Universität Stuttgart



Modellierung der Strömung:

□ 2-d Navier-Stokes-Gleichungen mit Boundary-Layer Ansatz

(L. L. Raja, R. J. Kee, O. Deutschmann, J. Warnatz and L. D. Schmidt, Catalysis Today, Vol. 59, No. 1-2 (2000), pp. 47-60.)

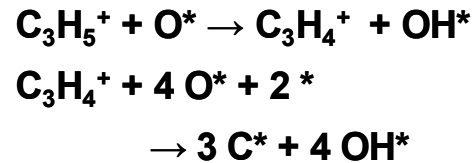
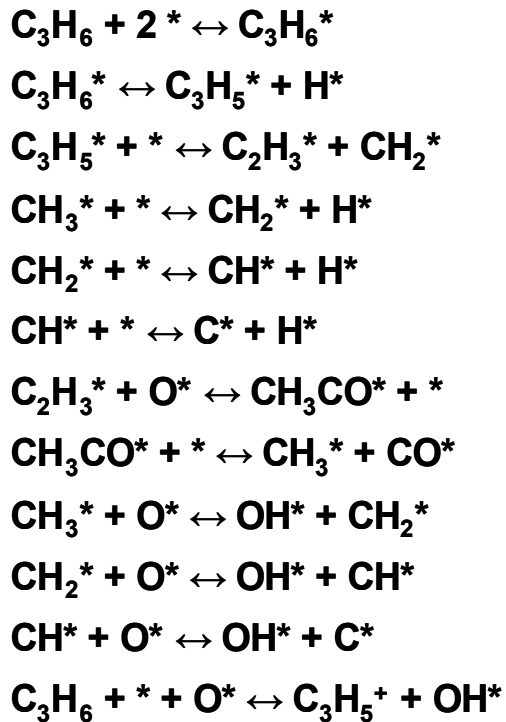
□ Transportkoeffizienten ($\mu, D_i^M, D_i^T, \lambda$) abhängig von Gemisch und Temperatur

Auf dem molekularen Geschehen basierender Reaktionsmechanismus an Platin

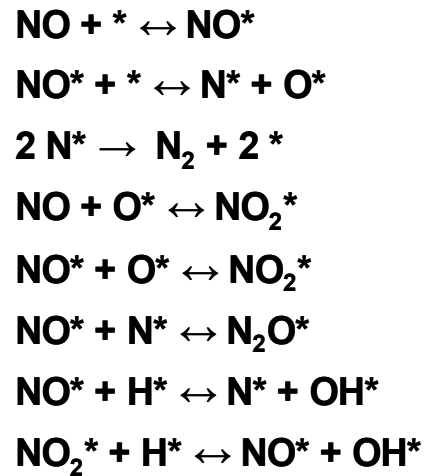
TCP – Universität Karlsruhe (TH)

ICVT - Universität Stuttgart

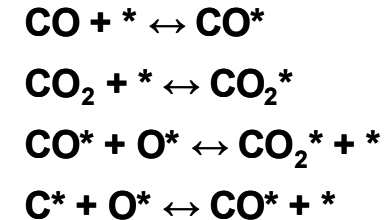
HC-Zersetzung:



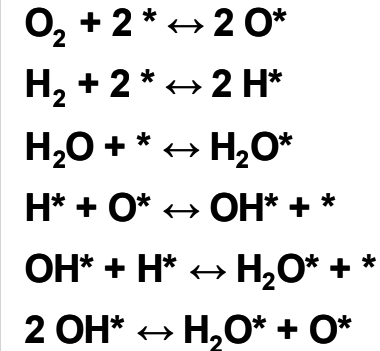
N-O-Reaktionen:



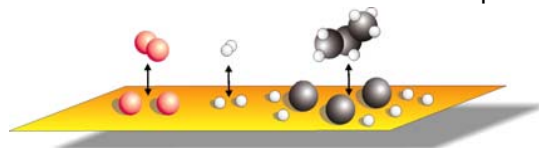
C-O-Reaktionen:



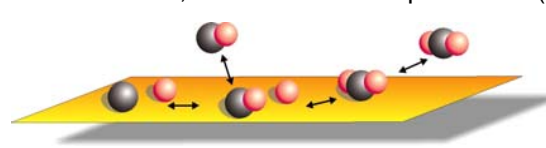
H-O-Reaktionen:



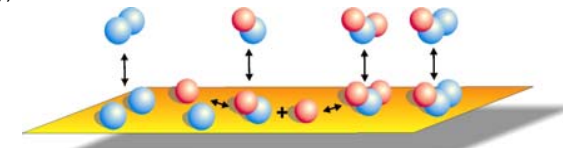
D. Chatterjee, O. Deutschmann and J. Warnatz, Faraday Discussions, Vol. 119, (2001), pp. 371-384.
J. Koop and O. Deutschmann, SAE Technical Paper Series (2007), submitted



Kohlenwasserstoffe



Kohlenmonoxid



Stickstoffmonoxid

Mikrokinetische Modellierung (Detaillierter Ansatz) : Erklärung von Effekten

TCP – Universität Karlsruhe (TH)

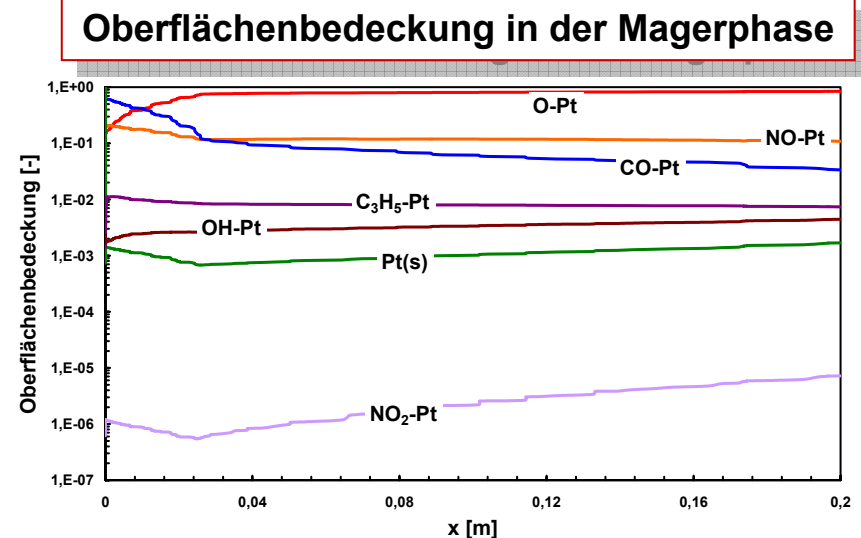
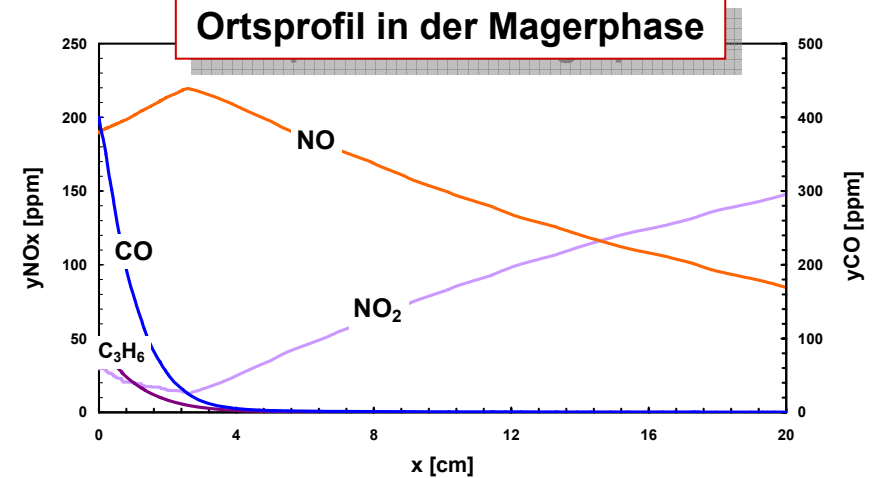
ICVT - Universität Stuttgart

Pt/Al₂O₃ bei 250°C

Experimentelle Untersuchungen:

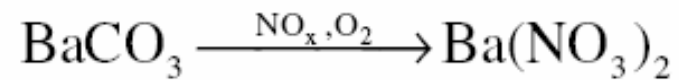
□ Inhibierung der NO-Oxidation bzw. NO₂ Reduktion solange CO und C₃H₆ anwesend sind

□ Erklärung anhand der Oberflächenbedeckung von Platin



Modellierung der NOx Speicherung und Reduktion an Barium Shrinking Core Modell

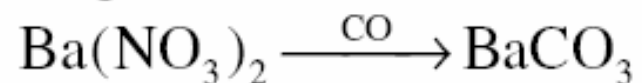
Speicherung \Rightarrow langsam



50 nm

$$\tilde{v}_{\text{BaCO}_3} = 45,92 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Regeneration \Rightarrow schnell

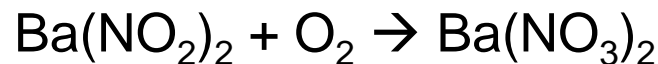
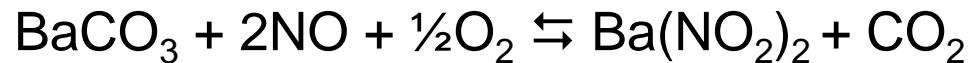
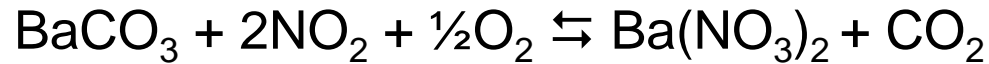


$$\tilde{v}_{\text{Ba(NO}_3)_2} = 81,56 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

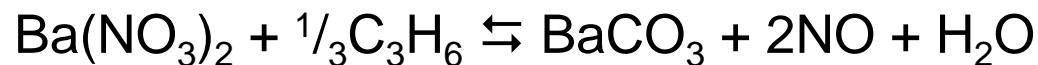
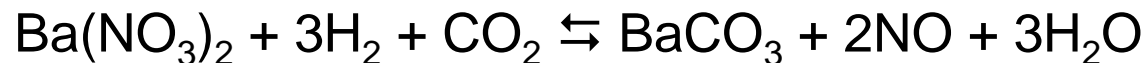
Modellierung der NO_x Speicherung und Reduktion an Barium

Speicher- und Reduktionsreaktionen

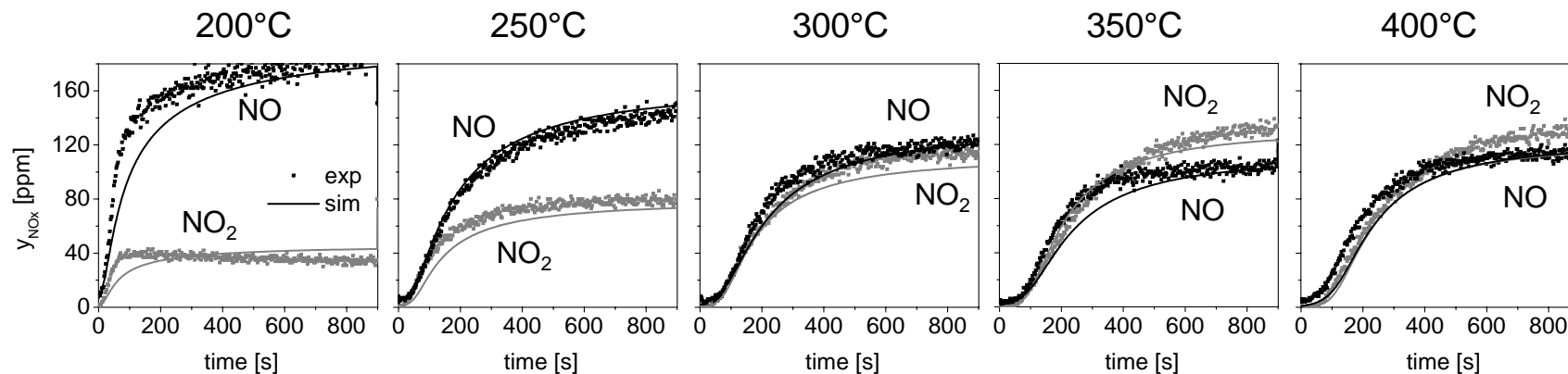
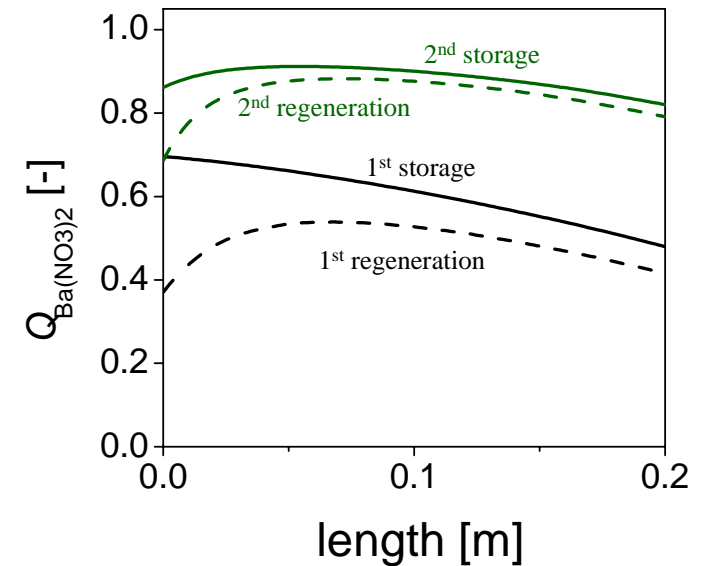
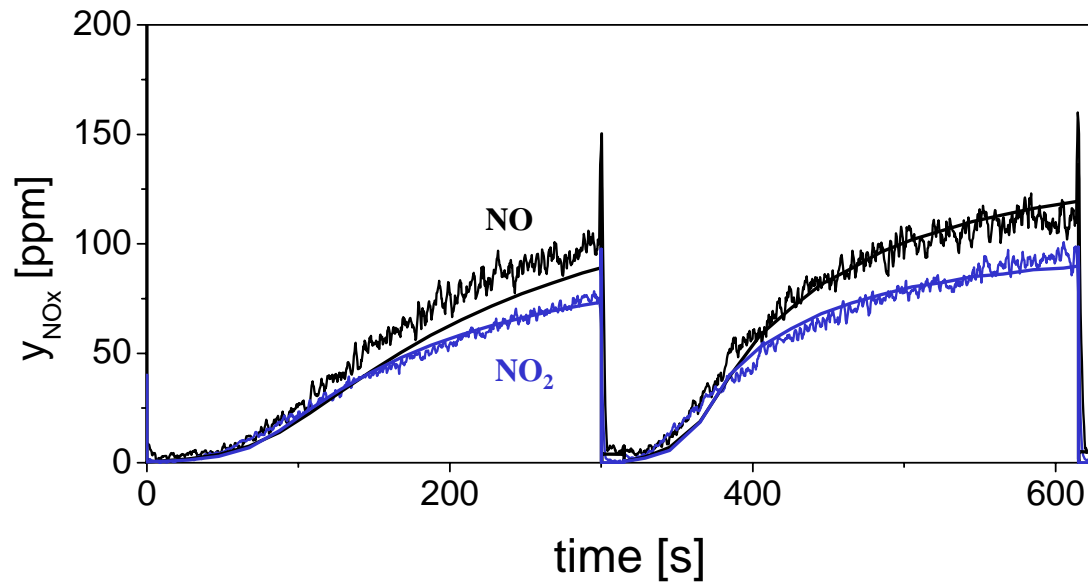
Speicherung:



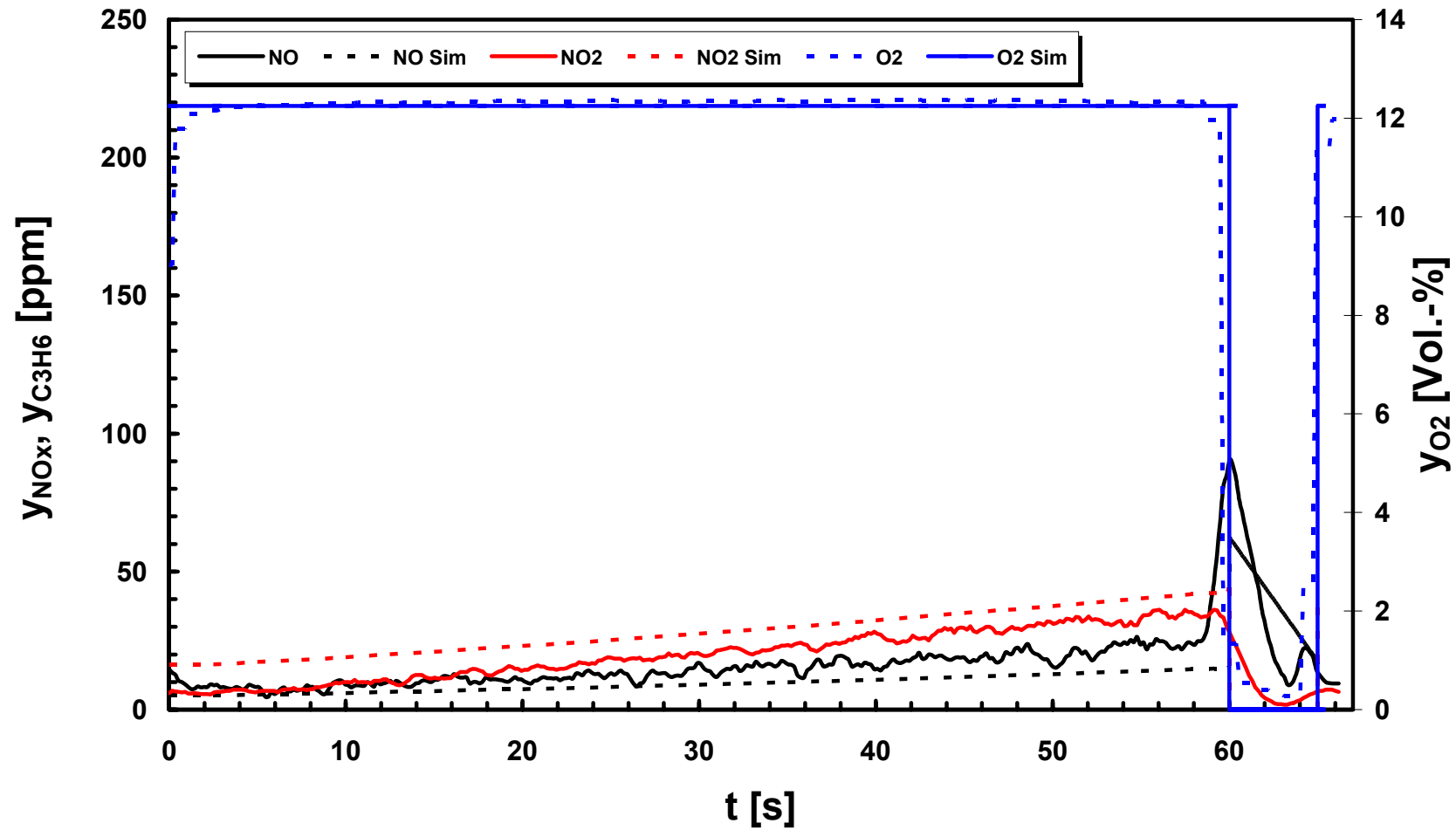
Regeneration:



Ergebnisse des Makrokinetischen Modells: Simulation eines Mager/Fett Wechsel (300s/15s) bei 300°C



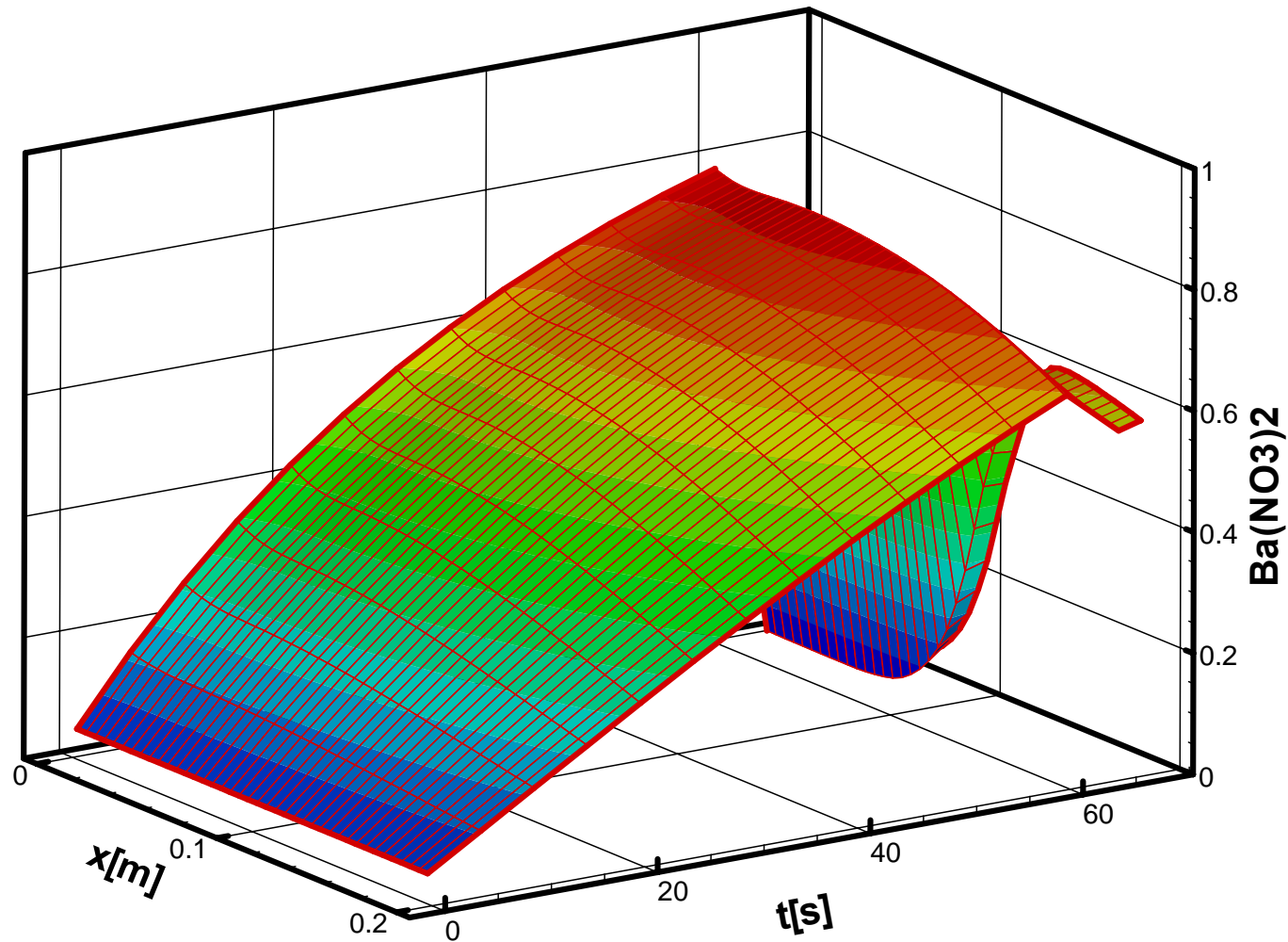
Ergebnisse des Mikrokinetischen Modells: Simulation eines Mager/Fett Wechsel (60s/5s) bei 350°C



Ergebnisse des Mikrokinetischen Modells: Bedeckung mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; Mager/Fett Wechsel (60s/5s) bei 350°C

TCP – Universität Karlsruhe (TH)

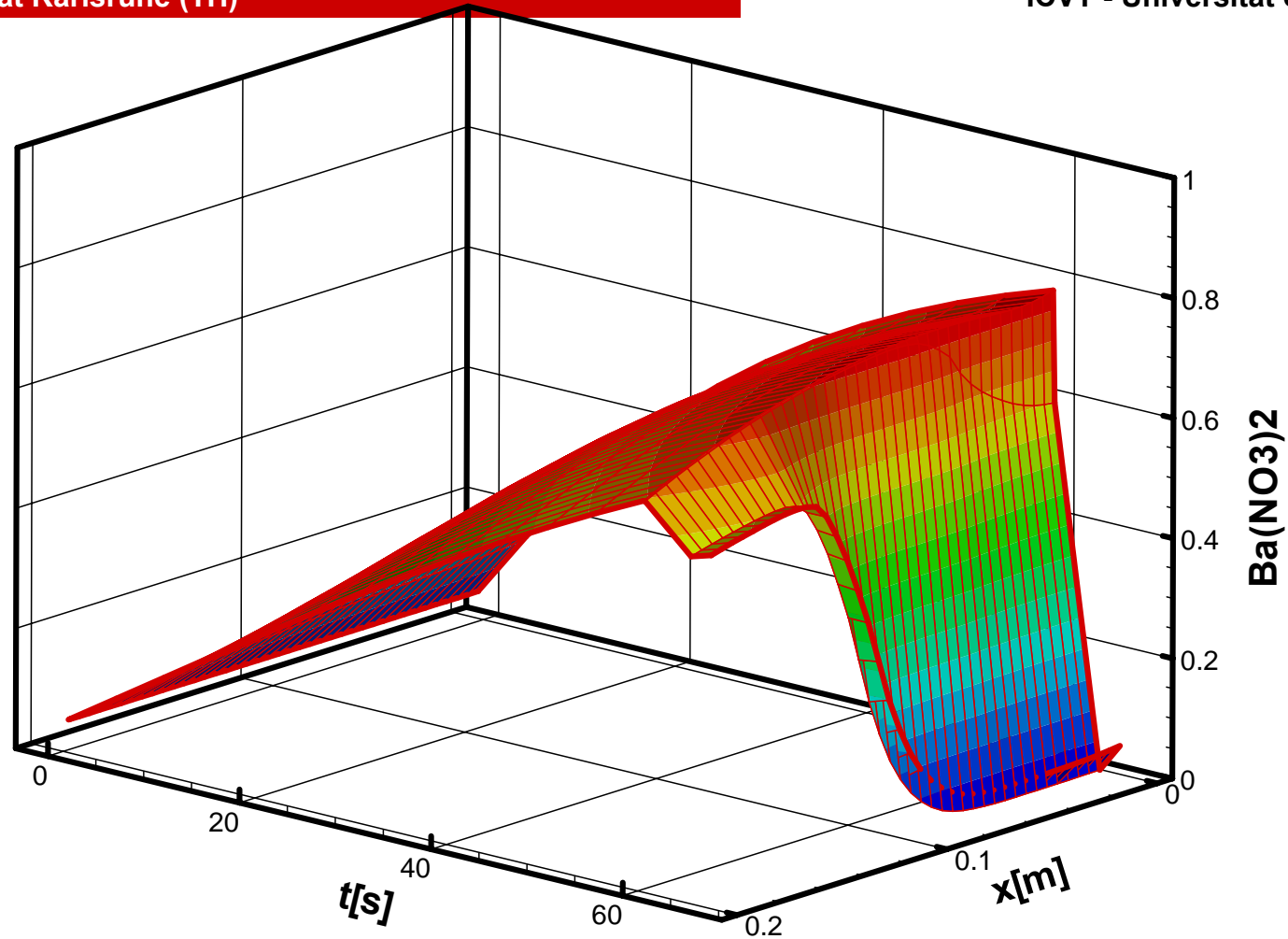
ICVT - Universität Stuttgart



Ergebnisse des Mikrokinetischen Modells: Bedeckung mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; Mager/Fett Wechsel (60s/5s) bei 350°C

TCP – Universität Karlsruhe (TH)

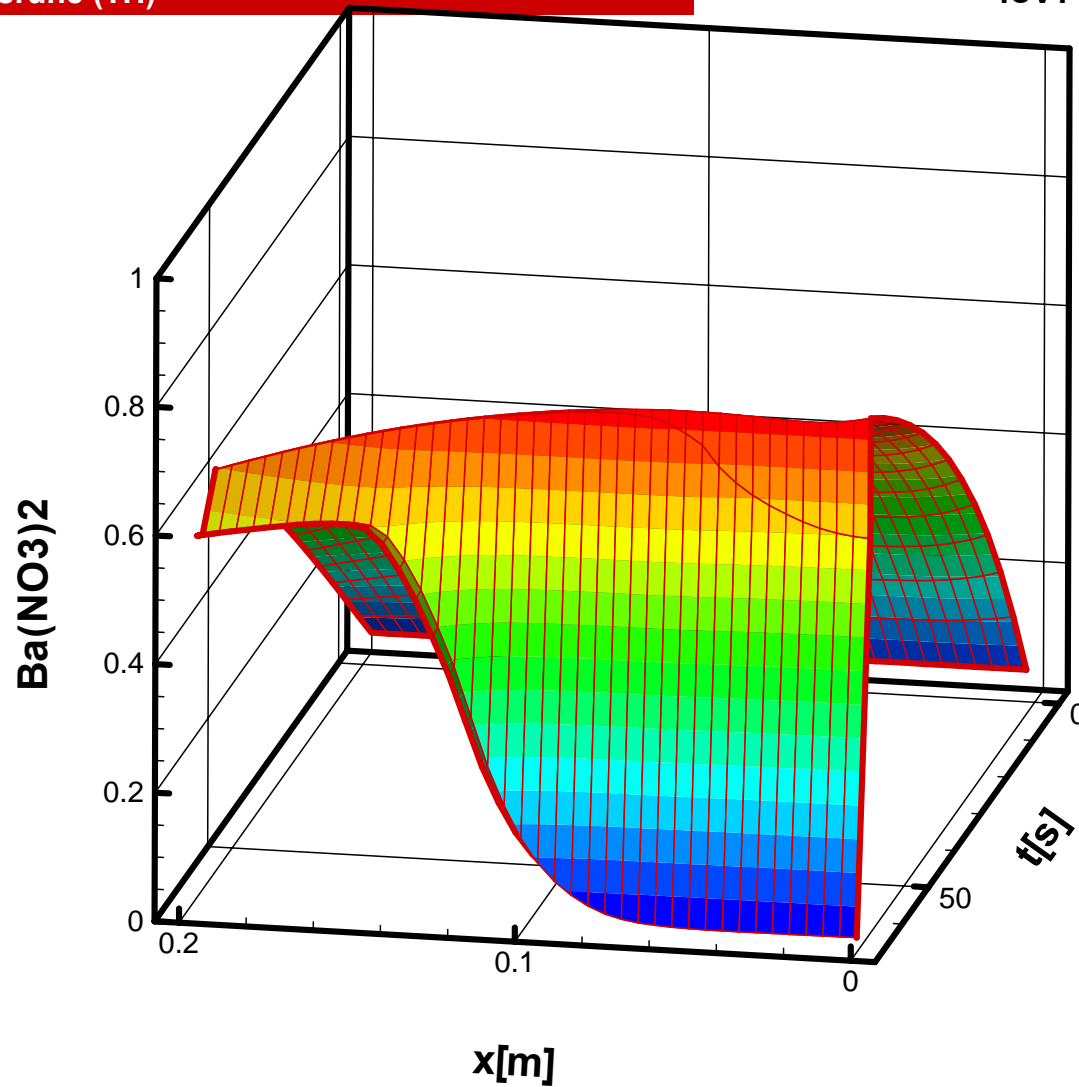
ICVT - Universität Stuttgart



Ergebnisse des Mikrokinetischen Modells: Bedeckung mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; Mager/Fett Wechsel (60s/5s) bei 350°C

TCP – Universität Karlsruhe (TH)

ICVT - Universität Stuttgart



Zusammenfassung und Ausblick

- ❑ Untersuchung von Modellkatalysatoren unter realen Bedingungen
- ❑ Charakterisierung der Modellkatalysatoren
- ❑ Entwicklung eines Makrokinetischen Modells: Basis für Auslegungssimulationen
- ❑ Entwicklung eines Mikrokinetischen Modells: Detaillierter Einblick in die Vorgänge am Katalysator

Ausblick:

- ❑ Modellierung der Sauerstoffspeicherung an Cer

Danksagung:

**Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV)
(Obmann: Dr. D. Chatterjee, DaimlerChrysler AG)**

Delphi Catalyst

**Vielen Dank
Für Ihre Aufmerksamkeit**

Jan Koop, koop@ict.uni-karlsruhe.de, 0721/608-6716