

Modellierung der NO_x-Minderung unter Beachtung von Speichereffekten

Kennwort: „DeNO_x-Modell II“
Abschlußbericht zum FVV-Projekt Nr. 753

Projektleiter: Dr. B. Krutzsch, DaimlerChrysler AG, Stuttgart

Forschungstelle 1:
Institut für Chemische Technik (ICT)
Universität Karlsruhe
Forschungsstellenleiter: Prof. Dr. W. Weisweiler
Sachbearbeiter: Dipl.-Chem. E. Frank

Forschungstelle 2:
Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen (IWR)
Universität Heidelberg
Forschungsstellenleiter: Prof. Dr. Dr. h.c. J. Warnatz
Sachbearbeiter: Dr. D. Chatterjee / O. Inderwildi
PD Dr. O. Deutschmann

30. September 2002

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	VI
1 Einleitung	1
1.1 Strategien zur Abgasminderung in sauerstoffreichen Abgasen	2
1.2 Literaturübersicht / Stand der Technik	4
1.2.1 Katalysierte Reduktion von NO _x mit Kohlenwasserstoffen	4
1.2.2 Modellierung	5
2 Aufgabenstellung	7
3 Grundlagen	9
3.1 Prinzipieller Aufbau von Feststoffkatalysatoren für die Abgasnachbehandlung	9
3.2 Oberflächenprozesse bei heterogen katalysierten Reaktionen	10
3.3 Der Reaktionsmechanismus der Reduktion von NO _x mittels C ₃ H ₆ nach Burch	10
3.4 Mechanismus der Speicherung und Reduktion von NO _x an Bariumoxid . .	11
3.5 Bestimmung der Zersetzungskinetik von Feststoffen mittels Thermogravi- metrie	12
4 Meßtechnik	15
4.1 Grundsätzlicher Aufbau und Steuerung der Meßanlage	15
4.2 Eingesetzte Gas-Analyseverfahren	15
4.2.1 NO _x -Messung mittels Chemilumineszenz	17
4.2.2 Infrarotspektroskopie von N ₂ O, CO und CO ₂	18
4.2.3 Paramagnetische Messung von O ₂	18
4.2.4 Simultane Messung der Gaskomponenten mit einem CIMS	18
4.3 Bau eines optimierten Integralreaktors	19
4.4 Simulation des Strömungsverhältnisse im Integralreaktor	19
4.5 Aufbau eines Reaktors für in situ-Temperaturmessungen in Wabenkanälen	22
5 Modellkatalysatoren	25
5.1 Herstellung der Modellkatalysatoren	25
5.1.1 Grundbehandlung der Wabenkörper	25
5.1.2 Beschichtung mit einer Trägermatrix	25
5.1.3 Beladung mit Barium	26

5.1.4	Beladung mit Pt	26
5.1.5	Konditionierung	27
5.2	Physikalisch-chemische Charakterisierung von Modellkatalysatoren	27
5.2.1	Oberflächeneigenschaften	27
5.2.2	Spezifische Oberfläche	27
5.2.3	Bestimmung der aktiven Oberfläche des Pt mit H ₂ -Chemisorption	28
5.2.4	Charakterisierung des Porensystems mit Quecksilber- porosimetrie	29
5.2.5	Bestimmung des Porenvolumens und der Porenradienverteilung mit N ₂ -Sorptometrie	30
5.2.6	Vermessung der Schichtdicke mittels Lichtmikroskopie	33
5.2.7	Zusammenfassung	34
6	Experimente zur HC-SCR	36
6.1	Einfluß von NO auf die Oxidation von Propen	36
6.2	Verifikationsversuche für das detaillierte Porendiffusionsmodell des IWR	38
6.3	Messungen mit Thermoelementen in den Kanälen von Monolithen	40
6.3.1	Temperaturprofile im stationären und instationären Zustand	40
6.3.2	2D-Messungen der Temperaturverteilung in Monolithen	43
7	Experimente zum Speicherkatalysator	46
7.1	Global-Kinetik der nicht-katalysierten Zersetzung von BaNO ₃ und BaCO ₃	46
7.2	Speicher-Reduktions-Zyklen in wasserhaltigem Modellabgas	48
8	Modellierung und Simulation am IWR	53
8.1	Grundlagen der Modellierung	53
8.2	Modellierung der Reaktionskinetik	54
8.2.1	Elementarreaktionen	54
8.2.2	Modellierung heterogener Reaktionen	55
8.2.3	Oberflächenbedeckung	56
8.2.4	Reaktionsmechanismen an Oberflächen	57
8.3	Modellierung eines Monolithkanals	58
8.3.1	Reales Strömungsrohr	59
8.3.2	Reales Strömungsrohr (Boundary-layer Ansatz)	61
8.3.3	Ideales Strömungsrohr	62
8.4	Porendiffusionsmodelle	64
8.4.1	Molekulare Diffusion	64
8.4.2	Knudsen-Diffusion	64
8.4.3	Modellierung	65
8.4.4	Reaktions-Diffusions-Gleichung (detailliertes Modell)	65
8.4.5	Effektivitätskoeffizienten	66
8.4.6	Effektiver Diffusionskoeffizient	67
8.5	Lösungsverfahren	69
8.6	Sensitivitätsanalyse	69

8.7	HC-SCR	70
8.7.1	Reaktionsmechanismus auf Platin	70
8.7.2	NO-Oxidation	71
8.7.3	Transporteinfluß auf die NO-Oxidation	73
8.7.4	Vergleich der Washcoatmodelle	74
8.7.5	C ₃ H ₆ -Oxidation	74
8.7.6	Sensitivitätsanalyse	76
8.7.7	C ₃ H ₆ -Oxidation im Integralreaktor	78
8.7.8	Transporteinfluß auf die C ₃ H ₆ -Oxidation	79
8.7.9	Vergleich der Transportmodelle	80
8.7.10	HC-SCR im Kreislaufreaktor	84
8.7.11	Einfluß von NO auf die C ₃ H ₆ -Oxidation	85
8.7.12	HC-SCR im Integralreaktor	87
8.7.13	Transporteinfluß auf die HC-SCR	89
8.7.14	Vergleich der Transportmodelle	89
8.8	Speicherkatalysatoren	98
8.8.1	Modul zur Simulation instationärer Prozesse (DETCHEM ^{RESERVOIR})	98
8.8.2	Reaktionsmechanismen	100
8.8.3	Untersuchung des Reaktionsmechanismus mittel molekularer Simulation	101
9	Transfer	103
9.1	Ausblick	103
9.2	Projekttransfer	103
	Literaturverzeichnis	108
	Abbildungsverzeichnis	115

Zusammenfassung

Das Projekt „DeNOx-Modell II“ beschäftigt sich als Fortsetzungsprojekt des Projekts „DeNOx-Modell I“ mit der Modellierung der heterogenen Katalyse an beschichteten Wabenkatalysatoren. Das Ziel dieser Untersuchung stellt die Modellierung und Simulation eines Modellkatalysators mit einer ausgewählten Speicherkomponente dar. Im ersten Projektabschnitt werden in Fortführung des ersten Projektes die Transportprozesse in einem katalytisch aktiven Kanals modelliert, wobei insbesondere ein detailliertes Modell der Pordiffusion im porösen Washcoat entwickelt wird. Das am IWR eigens entwickelte Modell kann durch Berücksichtigung der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten verschiedener chemischer Spezies auch das Verhalten der integral betriebenen Modellkatalysatoren bei großem Einfluß des Massentransports beschreiben. Begleitende Validierungsexperimente am ICT können durch das detaillierte Modell sehr gut wiedergegeben werden.

Im weiteren Verlauf der Projekts findet das Verhalten von NO_x-aktiven Speicherkomponenten besondere Beachtung. Hierbei werden mittels Laborreaktoren experimentelle Daten gewonnen, die die Basis der Modellierung und der anschließenden Simulation bilden. Als Modellkatalysatoren kommen selbstpräparierte Katalysatoren auf Basis von Pt/Al₂O₃ beziehungsweise Ba/Pt/Al₂O₃ zum Einsatz. Die Untersuchungen an den Speicherkatalysatoren basieren auf den im Vorläuferprojekt „DeNOx-Modell I“ gewonnenen Erkenntnissen zum Mechanismus der Reduktion von NO_x mittels Kohlenwasserstoffen. Gestützt auf Messungen des ICT und auf Litearturdaten wurde ein detaillierter Mechanismus der HC-SCR gewonnen, der das Umsatzverhalten an Pt sehr gut vorhersagen kann.

Am ICT wird durch Einführung von Messungen der Temperaturprofile innerhalb von Kanälen eines beschichteten Modellkatalysators die Möglichkeit zur direkten Verfolgung der chemischen Reaktion untersucht. Während Messungen in Integralreaktoren normalerweise nur das Summensignal aller beteiligten chemisch-physikalischen Prozesse liefern, können bei stark exothermen Reaktionssystemen durch Untersuchung der Temperaturprofile innerhalb der Kanäle auch detailliertere Meßdaten über den wahren Ablauf der Prozesse erhalten werden. Die Thermosensoren sind aufgrund ihrer geringen Masse und einer Ansprechzeit kleiner 1 s sowohl für stationäre als auch instationäre Untersuchungen geeignet. Einerseits können so Reaktionsmechanismen überprüft werden, sofern sie ausreichend über die Energiebilanz des Reaktionsnetzwerkes charakterisiert werden können. Andererseits ermöglichen die instationären Messungen auch die Untersuchung instationärer Vorgänge wie etwa das Verhalten von Katalysatormonolithen beim Kaltstart eines Motors oder aber das realitätsnahe Hystereseverhalten eines Katalysatorblocks bei sich rasch änderender Abgas-

temperatur. Da die Temperatursensoren aufgrund ihrer geringen Abmessungen auch in 2D- oder 3D-Anordnungen einsetzbar sind, sind neben den axialen zugleich auch radiale Temperaturverteilungen im Monolithen stationär und instationär erfaßbar.

Als Modellsysteme werden am ICT kermische Wabenkatalysatoren mit einem Al_2O_3 -Washcoat beschichtet und durch einen angeschlossenen Tränk- und Reduktionsprozeß mit elementarem Platin belegt. Wahlweise erfolgt zusätzlich die Beladung mit Bariumoxid als Modellspeicherkomponente. Die so hergestellten Modellkatalysatoren werden durch Stickstoffsorption und Chemisorption von Wasserstoff charakterisiert, wodurch Materialeigenschaften wie die innere Oberfläche, die Porenradienverteilung und die aktive Pt-Oberfläche ermittelt werden. Die gewonnenen Katalysatorparameter fließen direkt in die Simulationsrechnungen ein. Für die Charakterisierung der Modellkatalysatoren kommt ein verbesserter Integralreaktor zum Einsatz, an dem das Umsatzverhalten unter angenähert realen Betriebsbedingungen simuliert werden kann. Die Untersuchungen zu den Speicherkomponenten werden auf Bariumoxid als Modellspeichersubstanz beschränkt. Die ersten Untersuchungen beschäftigten sich mit der nichtkatalysierten Zersetzung von Bariumnitrat beziehungsweise Bariumcarbonat, deren ermittelten kinetischen Parameter für die Modellierung am IWR verwendet werden. Als weitere Validierungsexperimente werden Speicher-Reduktions-Zyklen an Ba/Pt/ Al_2O_3 -Modellkatalysatoren in An- und Abwesenheit von Wasserdampf durchgeführt. Die schnellen instationären Vorgänge werden mit einem Massenspektrometer mit hoher zeitlicher Auflösung analysiert.

Das Projekt „DeNOx-Modell II“ erweitert die im Projekt „DeNOx-Modell I“ entwickelten numerischen Methoden und Simulationstechniken zur Beschreibung eines katalytisch aktiven Kanals im stationären Zustand um die Beschreibung von Transportprozessen und instationärer Speicherphänomene im Washcoat. Die experimentelle Basis für die Modellbildung und Verifikation bilden Laboruntersuchungen an Modellkatalysatoren. Hierdurch wird die theoretische Beschreibung der Abgasnachbehandlung durch heterogene Katalyse auf einer nicht-empirischen Ebene möglich.

Als Basis der Modellerstellung dienen die Katalysatorkenngrößen, die am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe ermittelt werden. Durch Verifikationsmessungen werden die numerischen Simulationen am IWR bestätigt oder können als Basis zur Verbesserung der Modellbildung dienen. Die Temperaturmessung innerhalb der Wabenkanäle kann neben der Untersuchung der HC-SCR im stationären und instationären Fall künftig auch für die Modellierung des Reduktionsprozesses am Speicherkatalysator genutzt werden.

Die Kinetik der Zersetzung von Bariumnitrat kann durch einen formalkinetischen Ansatz aus Messungen in einer Thermowaage abgeleitet werden. Die Korrelation mit den Zersetzungsprodukten NO , NO_2 und O_2 kann in Zukunft als Basis für die detaillierte Modellierung der Speicherkomponente Bariumoxid dienen.

Am IWR wurde ein Modul erstellt, welches den bestehenden CFD-Code $\text{DETCHEM}^{\text{CHANNEL}}$ so ergänzt, dass mit ihm auch instationäre Speicherprozesse simuliert werden können. Des weiteren wurde der aus 77 Elementarreaktionen bestehende Reaktionsmechanismus der chemischen Prozesse auf Platin („DeNOx-Modell I“) durch einen aus 8 Elementarreaktio-

nen bestehenden Reaktionsmechanismus für den Speicherprozess auf Bariumoxid ergänzt. Somit ist das Softwarepaket DETCHEM in der Lage, auch instationäre Prozesse zu simulieren.

Da es sich als äußerst schwierig erwiesen hat, kinetische Daten der Bariumnitratzersetzung experimentell zu bestimmen, wurden des weiteren quantenmechanische Simulationen zu möglichen Zwischenprodukten der Bariumnitratbildung sowie -zersetzung am IWR durchgeführt. Vorabergebnisse sowie Verifikationen von Literaturwerten zeigten, dass Molecular Modeling Programme hilfreiche Werkzeuge bei der Mechanismusaufklärung darstellen. Mit dem Programmpaket CAsStep der Firma Accelrys, welches durch den an der Universität Heidelberg etablierten SFB 359 (Finanzierung durch die DFG) für die Forschungsgruppe "Reaktive Strömungen" angeschafft wurde, können erstens genauere Berechnungen durchgeführt werden und zum anderen größere Geometrien, wie z. B. Zeolite simuliert werden. Hierdurch ist es dann möglich abzuschätzen, wie groß der Einfluss des Washcoats auf die Prozesse an Platin bzw. an Bariumoxid/Bariumcarbonat (Eigenberger: Porenverschluss durch Bariumnitratbildung) tatsächlich ist. Die Quellcodes der Module DETCHEM^{RESERVOIR}, DETCHEM^{WASHCOAT} sowie die im Projekt erstellten Reaktionsmechanismen wurden dem Arbeitskreis in elektronischer Form (CD-ROM) zur Verfügung gestellt.

Die im Projekt „DeNOx-Modell II“ erstellten Module zur Simulation der Porendiffusion sowie zur Simulation von instationären Prozessen dienen als Grundlage für das Projekt „DeNOx-Modell II“ in welchem Speicherkatalysatoren mittels detaillierter Chemie simuliert werden sollen.

1 Einleitung

Die weltweit zunehmende Anzahl von Kraftfahrzeugen trägt mehr und mehr zur steigenden Emission von lokal wirkenden Schadgasen (NO_x , CO und Kohlenwasserstoffe) und klimarelevanten Spurengasen (CO_2 und N_2O) bei. Die Absenkung der Emission an CO_2 kann nur durch modernere Motorentechnik mit geringerem Durchschnittsverbrauch erreicht werden. Ein jüngst in Kalifornien (USA) unterzeichnetes Gesetz (Gesetzesblatt AB 1493) schreibt in Zukunft erstmals sogar die Begrenzung der CO_2 -Emissionen vor. Hingegen kann durch die Anwendung von Abgasreinigungsverfahren der Bildung von lokal wirksamen Schadgasen (zur Chemie des NO_x in der Atmosphäre siehe Abbildung 1.1) wirksam entgegengetreten werden.

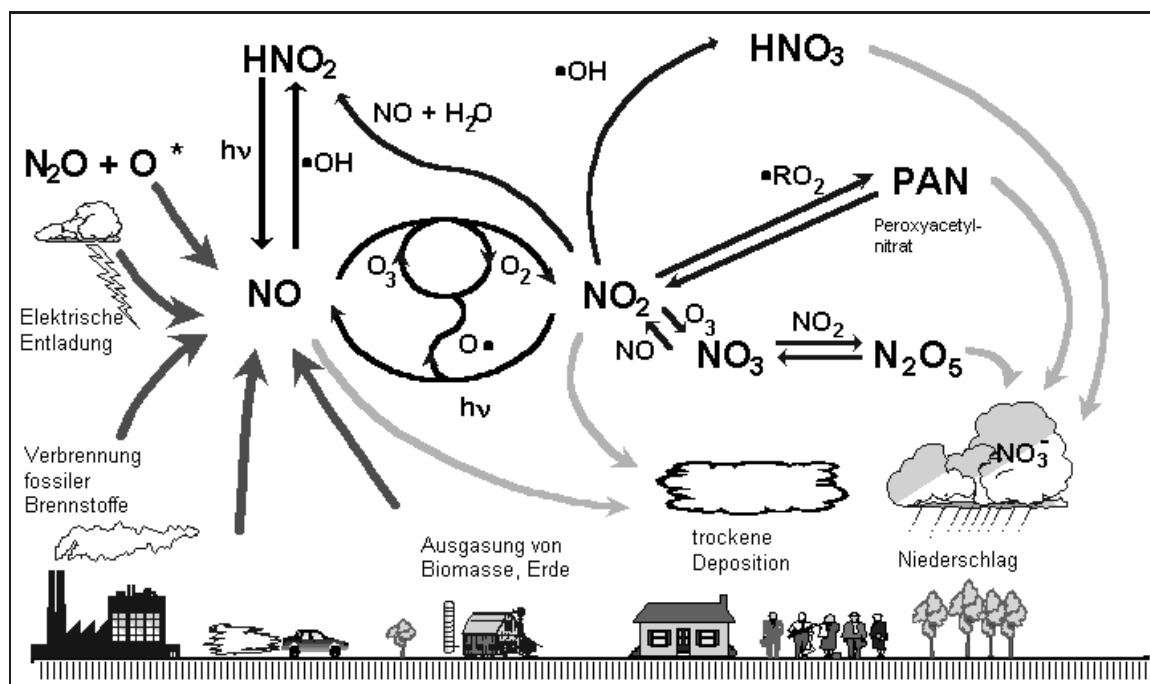


Abb. 1.1: Vereinfachtes Schema zur Atmosphärenchemie von Stickstoffoxiden aus [2]

Die im Bereich der Otto-Motore seit langem etablierte Technik des 3-Wege-Katalysators sowie angedachte Minderungsverfahren in sauerstoffreichen Abgasen von Diesel- oder Magermixmotoren erreichen mit empirischen Lösungsansätzen die angestrebten gesetzlichen

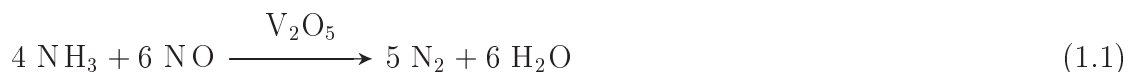
Grenzwerte nur noch mit Mühe. Daher wird langfristig zum Einhalten der absehbaren gesetzlichen Grenzwerte nur ein tieferes Verständnis der an Abgaskatalysatoren ablaufenden chemisch-physikalischen Prozesse zum Erfolg führen. Die rasante Entwicklung in der Mikroprozessortechnik und die dadurch ermöglichte kostengünstige Anwendung moderner numerischer Methoden zur Simulation komplexer physikalisch-chemischer Probleme kann künftig einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung von Strategien in der Abgasnachbehandlung leisten.

1.1 Strategien zur Abgasminderung in sauerstoffreichen Abgasen

In sauerstoffreichen Abgasen kann das Konzept der 3-Wege-Katalysators aufgrund der hohen vorliegenden Lambda-Zahl nicht mehr eingesetzt werden. Daher werden neben motorischen Maßnahmen wie der Abgasrückführung hauptsächlich die nachstehenden Ansätze verfolgt:

- SCR-Verfahren: NO_x -Reduktion mit Ammoniak oder Ammoniak-abgebenden Agenzien
- HC/ H_2 -SCR-Verfahren: Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff als Reduktionsmittel
- C- NO_x -Verfahren: NO_x -Minderung mit Ruß
- Speicher-Reduktions-Katalysatoren

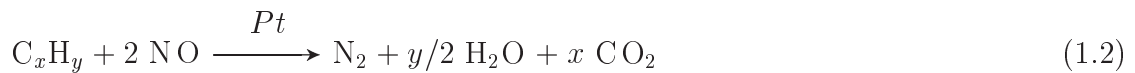
Hohe Produktselektivität und Umsätze über einen weiten Temperaturbereich erzielt man durch den Einsatz von Ammoniak über Titandioxid-getragenen Vanadat/Wolframat-Katalysatoren gemäß Gleichung 1.1 durch die sogenannte selektive katalysierte Reduktion gemäß folgender Bruttogleichung:



Allerdings stellt hier die technische Realisierung eine große Hürde dar. In einem mobilen Fahrzeug ist die Dosierung von gasförmigen Ammoniak aus einer Druckgasflasche aus Sicherheitsgründen kaum oder nicht möglich. Alternativ kann die Bevorratung Ammoniak-abgebender Agenzien wie Harnstoff oder Ammoniumcarbammat in Betracht gezogen werden. Die katalysierte Hydrolyse von Harnstoff, in Form einer Harnstofflösung im Fahrzeug bevorratet, ist mit technischen Problemen behaftet [3]. Bei tiefen Abgastemperaturen können unerwünschte Nebenreaktionen den Prozeß beherrschen, bei hohen Temperaturen kann der Ammoniak in einer Nebenreaktion zu NO_x oxidiert werden. Eine zweite Möglichkeit stellt

die Thermolyse von Ammoniumcarbamat dar, das als Vorstufe der industriellen Harnstoffsynthese in ausreichendem Maß zur Verfügung stehen sollte, zumal diese Verbindung als Feststoff bevorratet werden kann und bei $> 80^\circ\text{C}$ sublimiert [4, 5]. Allerdings ist die kontinuierliche Dosierung aus einem beheizten Druckgefäß aufgrund der druckabhängigen reversiblen Reaktion nicht einfach zu regeln, so daß hierfür noch Steuerungsmechanismen auf der Basis numerischer Methoden zu entwickeln sind.

Der Einsatz von Kohlenwasserstoffen aus dem im Fahrzeug mitgeführten Treibstoffvorrat als Reduktionsmittel schien in den neunziger Jahren ein interessante Möglichkeit, die beschriebene Problematik der Bevorratung von Ammoniak zu umgehen. Die Reduktion von NO_x erfolgt dabei nach der Brutto-Gleichung 1.2:



Das Verfahren hat neben recht geringen NO_x -Konversionsraten auch mit einer geringen Produktselektivität bezüglich der N_2 -Bildung zu kämpfen [6] und wird daher nur als Option für die Abgasnachbehandlung betrachtet. Das zugrunde liegende chemische Reaktionsnetzwerk allerdings ist aufgrund der Vielzahl verfügbarer Literaturdaten (und da die Reaktionen an Pt die Grundlage des Speicher-Reduktions-Verfahrens bilden) für die Modellierung und Simulation im Projekt geeignet. Im Projekt wurde ein detaillierter Mechanismus der Reaktion erarbeitet, der die Vorgänge bei stationärer Betriebsweise ausgezeichnet vorhersagen kann. Der erarbeitete Mechanismus kann vollständig im Projekt „DeNO_x-Modell II“ verwendet werden.

Der Einsatz von Wasserstoff als Reduktionsmittel leidet an Edelmetallen ebenso wie der Einsatz von Kohlenwasserstoffen an der mangelnden Produktselektivität, da bevorzugt Lachgas gebildet wird. Der große Vorteil beim Einsatz von H_2 als Reduktionsmittel ist die Tieftemperaturaktivität im Bereich von 50 bis 120°C , in dem NO_x konvertiert wird. Bei Verbesserung der Produktselektivität auf Katalysatorseite kommt das Verfahren als Ergänzung zu weiteren Abgasreinigungsverfahren, etwa zur Überbrückung der Kaltstartphase, in Frage.

Ein weiteres Verfahren, die am ICT initialisierte sogenannte C-SCR, die ähnlich der HC-SCR arbeitet, benutzt den im Dieselprozeß anfallenden Ruß als Reduktionsmittel. Dieser wird am Katalysator beziehungsweise einem Partikelfilter abgeschieden und reduziert an geeigneten katalytisch aktiven Oberflächen das NO_x . Als bislang geeignetste Katalysatoren haben sich Systeme mit Perovskiten als Aktivkomponente erwiesen. Damit sind in Laborversuchen am ICT Umsätze bis 50% bei vollständiger Selektivität zum N_2 erzielt worden. Allerdings ist das 3 Phasen-System Gas-Washcoat-Ruß nur schwierig zu beschreiben und die Forschungen befinden sich noch im Grundlagenstatus [8].

Als bislang interessanteres Verfahren wird die NO_x -Minderung durch Speicher-Reduktions-Katalysatoren angesehen [9]. Hierbei wird das im Abgas vorhandene NO in Form von Nitraten als Feststoff im Washcoat eingespeichert, wo es nach Erschöpfung der Speicherkapazität

durch einen Reduktionsprozeß zu Stickstoff umgesetzt wird. Da die chemisch-physikalischen Prozesse sowohl beim Speichervorgang als bei der Reduktion noch nicht im Detail verstanden sind, stellt die Modellierung des komplexen Prozesses eine wichtige Aufgabe dar. Die Einspeicherung verläuft durch Oxidation des im sauerstoffreichen Abgas enthaltenen NO zu NO₂ an Pt, das weiter zum Nitrat oxidiert und im Washcoat als Ba(NO₃)₂ eingespeichert wird. Im fetten Abgas werden die Nitrate bis zum Stickstoff reduziert. Im Extremfall unter fetten Bedingungen kann die Reduktion auch bis zum Ammoniak verlaufen. Die Modellierung und Simulation eines vereinfachten Modellkatalysators mit Ba auf Pt/Al₂O₃ stellt das Ziel des Projekts „DeNO_x-Modell II“ dar.

1.2 Literaturübersicht / Stand der Technik

1.2.1 Katalysierte Reduktion von NO_x mit Kohlenwasserstoffen

Die ersten Veröffentlichungen zum Thema der NO_x-Reduktion von sauerstoffreichen Abgasen mit Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel erschienen Anfang der 90iger Jahre. Iwamoto et al. [10] und Held et al. [11] veröffentlichten Untersuchungen zum Einsatz von Kohlenwasserstoffen an Cu-ZSM-5 in sauerstoffreichen Abgasen. Dieser Katalysatortyp erreicht bei höheren Temperaturen gute NO_x-Umsätze bei gleichzeitig guter Produktselektivität bezüglich der N₂-Bildung. Allerdings ist das Cu-ZSM-5-System gegenüber dem im Abgas immer enthaltenen Wasserdampf bei sehr hohen Abgastemperaturen thermisch nicht stabil. In der Folgezeit konzentrierten sich die Forschungen daher auf die Untersuchung verschiedener metallausgetauschter Zeolithe. Hierbei sei aus der Vielzahl der Arbeiten wiederum exemplarisch die Arbeiten von Iwamoto [12] genannt. Die Forschung konzentrierte sich im wesentlichen auf die Verbesserung von metallausgetauschten ZSM-5-Katalysatoren. Aber keiner der Zeolithe konnte alle Vorteile der hohen Produktselektivität und hoher Umsätze mit der Bedingung der thermischen Stabilität vereinigen.

Daher konzentrierte man sich in der Folgezeit auf andere Katalysatortypen, wie etwa supportunterstützte Metalle. Burch et al. [13, 14] und Amiridis et al. [15] begannen hier mit den ersten Untersuchungen von Edelmetallen auf Aluminiumoxid, wie sie bei den 3-Wege-Katalysatoren schon lange Stand der Technik sind. Speziell Pt/Al₂O₃ weist eine hohe Aktivität bei gleichzeitig schlechter Selektivität im Tieftemperaturbereich auf, so daß man sich in der Folgezeit darauf konzentrierte, durch Einsatz geeigneter Promotoren die Selektivität der Produktbildung zu verbessern. Burch und Waitling [16] untersuchten eine Anzahl von Promotoren, konnten aber keine wesentlichen Fortschritte dabei erzielen. Naito and Tanimoto [17] fanden, daß feinstverteiltes Rhodium die Lachgasselektivität deutlich verbessert, aber trotzdem immer noch 45% des NO_x in Lachgas umgewandelt werden. Yenetakakis et al. [18] berichteten in neuster Zeit von einer erstaunlichen Verbesserung der NO_x-Reduktion mit Propen bei Einsatz von großen Mengen basischen Natriums als Promotor für Pt/Al₂O₃. Allerdings bleiben diese Ergebnisse noch zu überprüfen. Bei Tests mit echtem Dieselabgas fand man [19], daß lediglich Pt und Rh auf Al₂O₃ durch die hohen Temperaturen nicht

desaktiviert werden.

Weitere Untersuchungen in neuerer Zeit befassten sich mit der Aktivität von Metalloxid-Katalysatoren. Hierbei wurde von Bethke et al. [20] berichtet, daß Cu/ZrO₂ und Cu/Ga₂O₃ hohe Aktivität und Selektivität zeigen.

Neueste Untersuchungen brachten wieder den Zeolith ZSM-5 in die Untersuchungen ein. Bei Metallaustausch der Na-Form mit Fe(II) zeigte sich hohe Aktivität bei hoher Selektivität und eine sehr hohe Stabilität gegenüber Wasser bei hohen Temperaturen. Allerdings waren die Untersuchungen anfangs nicht unumstritten, da andere Autoren das Präparationsverfahren nicht nachvollziehen konnten. Mit der gleichen Thematik befassen sich auch Chen und Sachtler [21], die das Eisen über die Sublimation von FeCl₃ aufbrachten. Desweiteren gab und gibt es viele Versuche, die Aktivität von Pt/Al₂O₃-Katalysatoren entweder durch Präparationsmethoden [22, 23] oder Änderungen in der Betriebsweise der Katalysatoren [24] zu verbessern. Ein gänzlich anderer Ansatz wird beispielsweise in [25] verfolgt, wo eine Katalysatorverbesserung durch Änderung des elektrochemischen Potentials untersucht wird.

1.2.2 Modellierung

Die Modellierung der HC-SCR fällt unter Simulationsgesichtspunkten in den Bereich der Modellierung von Monolithkatalysatoren. In den meisten Veröffentlichungen, die sich mit der Modellierung solcher Katalysatoren beschäftigen, werden vereinfachte Modelle für die Strömung und vereinfachte, aus Globalreaktionen bestehende Reaktionschemata für die Chemie eingesetzt. Die Verwendung von Globalreaktionen bei der Simulation von 3-Wege-Katalysatoren, beispielsweise in [26], [27] oder [28], macht es unmöglich, diese Modelle auf magere Bedingungen zu übertragen und bei der Modellierung der HC-SCR auf Pt/Al₂O₃ einzusetzen.

Durch die Bereitstellung leistungsfähiger Computer und Algorithmen ist es in letzter Zeit möglich geworden, detaillierte Modelle für Strömung und Transport zusammen mit der Beschreibung der Chemie durch Elementarreaktionen bei der Modellierung chemisch reagierender Strömungen zu verwenden. Die Beschreibung der Oberflächenprozesse auf dem Katalysator in Form von aus Elementarschritten bestehenden Mechanismen (wie in der Gasphase mittlerweile üblich) erfordert allerdings die Kenntnis einer Vielzahl von Reaktionsschritten. Zur Aufklärung dieser Reaktionsschritte wurden in den letzten Jahren grundlegende experimentelle und theoretische Untersuchungen durchgeführt, so daß dieses Datenmaterial zur Modellierung verwendet werden kann.

Die Kombination aus detaillierter Beschreibung der Strömung und des Transports zusammen mit Oberflächenreaktionsmechanismen, bestehend aus Elementarreaktionen, findet sich beispielsweise in Veröffentlichungen von [29], [30], [31], [32] oder [33]. Ein methodisch ähnlicher Ansatz wie er im Projekt „DeNOx-Modell II“ verfolgt wird, wird in [34] eingesetzt. In dieser Arbeit wird ein 2D-Strömungsfeld-Modell zusammen mit Elementarreaktionen verwendet, um die partielle Oxidation von Methan in einem Monolithkatalysator zu

simulieren.

Zur Aufklärung der bei der HC-SCR auf Pt/Al₂O₃ am Katalysator ablaufenden Prozesse wurde eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt. Allerdings herrscht trotzdem keine Klarheit über den an der Oberfläche ablaufenden Reaktionsmechanismus. Die in der Literatur vorgeschlagenen Mechanismen (siehe Kapitel 3.3) enthalten keine kinetischen Daten, so daß keine qualitativen Aussagen möglich sind und sich die in der Literatur verwendeten Modelle bislang auf gefittete kinetische Parameter stützen müssen [35, 36].

2 Aufgabenstellung

Das durch die AiF¹ geförderte Projekt „DeNOx-Modell II“ hat zum Ziel, die katalysierte NO_x-Minderung an Wabenkatalysatoren zu modellieren. Diese komplexe Aufgabe gliedert sich in mehrere Teilgebiete, wobei die Experimente (durchgeführt am Institut für Chemische Technik, ICT) und die Modellrechnungen (durchgeführt am Interdisziplinären Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen, IWR) aufeinander basieren. Das Ziel der Untersuchungen besteht in einer mathematischen Beschreibung des Katalysatorsystems. Dadurch soll zukünftig eine Optimierung der Abgasminderung durch eine verbesserte Betriebsstrategie des Motormanagements erreicht werden. Das Modell ermöglicht dem Motormanagement, die für das nachgeschaltete Katalysatorsystem optimalen Betriebsbedingungen am Antriebsaggregat einzuhalten oder den Betriebszustand zumindest in Richtung des Optimums zu lenken. Das am IWR erstellte Modell ist im Prinzip auch für beliebige andere Katalysatorsysteme zur NO_x-Abgasminderung anwendbar, solange die Rahmenbedingung der Benutzung eines Wabenkatalysators eingehalten wird, und die erforderlichen Kenngrößen, die zugrundeliegende Kinetik sowie die Katalysatordaten vorliegen. Allerdings dürften im Einzelfall noch deutlich umfangreichere Untersuchungen notwendig sein, da auch durch umfassende Experimente nicht alle ausschlaggebenden Parameter eines Katalysatorsystems erfasst werden können.

Im Einzelnen beschäftigt sich das Projekt „DeNOx-Modell II“ mit folgenden Sachverhalten:

- Aufbau geeigneter Reaktoren für Umsatz- und Selektivitätsmessungen am ICT

Für die experimentellen Untersuchungen an den Modellkatalysatoren kommt eine vorhandene Versuchsanlage zum Einsatz. Für die weiteren experimentellen Untersuchungen werden am ICT spezielle Laborreaktoren beziehungsweise Meßverfahren entwickelt.

- Präparation und physikalisch-chemische Charakterisierung von Modellkatalysatoren durch das ICT

Die Simulationsrechnungen am IWR in Heidelberg erfordern die genaue Kenntnis einer Vielzahl von Katalysatoreigenschaften, so daß die Präparation eigener Modellkatalysatoren und deren ausführliche Charakterisierung unumgänglich ist. Hierbei werden die Eigenschaften der Oberflächen und des Porensystems des Washcoats mit geeigneten Meßmethoden eingehend erfasst.

¹Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V.

- Untersuchung der zugrundeliegenden Mechanismen durch experimentelle Untersuchungen am ICT
- Ermittlung der Reaktionskinetik am IWR aus Literaturdaten und durch Vergleich von Experiment und Simulation
- Simulation der Strömungsverhältnisse in einem Wabenkatalysator durch das IWR und Vergleich mit experimentellen Befunden des ICT

Eine Simulation unter Berücksichtigung der Strömungsverhältnisse in den Kanälen der eingesetzten Wabenkatalysatoren wird durch die Modellrechnungen am IWR durchgeführt. Die so erhaltenen Ergebnisse können dann direkt mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden und erlauben somit eine detaillierte Validierung des Modells.

- Charakterisierung der Transportprozesse an den Modellkatalysatoren durch das ICT und durch numerische Untersuchungen am IWR

Da Diffusionsprozesse an den Modellkatalysatoren unter Umständen limitierend wirken können, wird die Porenstruktur am ICT experimentell ermittelt. Andere Transportgrößen wie Gasphasendiffusion und Wärmeleitung können in die Modellrechnungen ohne experimentelle Befunde direkt aus den bekannten Stoffkenngrößen berechnet werden. Durch numerische Untersuchungen am IWR soll der Einfluß einzelner Transportprozesse im Vergleich zum Experiment untersucht werden.

- Zusammenführung aller Teilkomponenten und Gesamtsimulation des Systems durch das IWR

Zum Abschluß werden alle ermittelten Daten vom IWR zusammengeführt und in die Gesamtsimulation des Systems einbezogen, womit das Projektziel erreicht wird.

3 Grundlagen

3.1 Prinzipieller Aufbau von Feststoffkatalysatoren für die Abgasnachbehandlung

Die in der heterogenen Katalyse eingesetzten Katalysatoren existieren in einer Vielzahl verschiedener Formen und Geometrien. In der katalysierten Abgasnachbehandlung wird die Bauform durch zwei wesentliche Punkte bestimmt:

- Das Volumen des Katalysators muß möglichst gering ausfallen, da der zum Einbau zur Verfügung stehende Platz sehr begrenzt ist. Daraus folgt auch die Notwendigkeit einer sehr hohen geometrischen Oberfläche des Katalysators.
- Der Druckverlust im Abgasstrom muß minimiert werden, da sonst die Motorleistung gesenkt und damit der Kraftstoffverbrauch unnötig erhöht wird.

Wabenkatalysatoren erfüllen in idealer Weise die beiden vorgenannten Bedingungen. Die Wabenkatalysatoren selbst können entweder aus der katalytisch aktiven Komponente bestehen (diese werden dann als Vollkatalysator bezeichnet), oder sie bestehen aus einem inaktiven Träger, der mit der aktiven Katalysatormasse beschichtet wird. In dieser Untersuchung kommen derartige Trägerkatalysatoren zum Einsatz. Die Kanäle eines typischen Wabenkatalysators aus Cordierit mit 400 Kanälen/in² haben einen Durchmesser von 1 mm. Durch die Beschichtung mit einer Trägermatrix wird die ursprünglich quadratische Form angenähert kreisförmig, da sich beim Beschichtungsvorgang das Trägermaterial bevorzugt in den Kanälecken anlagert. Dadurch erhält man schließlich zylindrische Kanäle mit annähernd 1 mm Durchmesser. Metallische Träger werden in dieser Untersuchung nicht berücksichtigt, können aber mit den vorhandenen numerischen Methoden analog behandelt werden. Die Strömungsverhältnisse in solchen Systemen sind aber neu zu betrachten.

Die eigentliche Aktivkomponente sitzt meist in den Feinstporen der Trägermatrix beziehungsweise sie ist in besonderen Trägermolekülen (beispielsweise Zeolithen) fixiert. Bei Edelmetallen wie Platin ist das Metall nicht homogen über die Trägeroberfläche verteilt, sondern liegt lokal konzentriert in Form von Nanokristalliten in einer Größenordnung von 1 bis 25 nm vor.

3.2 Oberflächenprozesse bei heterogen katalysierten Reaktionen

Die Oberflächenreaktionen der chemischen Spezies, die aus beliebig vielen sogenannten Elementarreaktionen bestehen können, lassen sich in drei verschiedene Reaktionstypen für die Reaktion von sorbierten Molekülen mit ihren Reaktionspartnern einteilen:

- Reaktion des sorbierten Moleküls ohne Reaktionspartner

In diesem Fall erfährt das sorbierte Molekül an der Katalysatoroberfläche entweder Umlagerungs- oder Zerfallsprozesse. Zu diesem Typ gehört beispielsweise die Dissoziation von NO an Platin.

- Reaktion zweier sorbierter Moleküle miteinander

Bei diesem Reaktionstyp interagieren zwei Moleküle auf der Katalysatoroberfläche miteinander. Derartige Prozesse werden durch sogenannte Langmuir-Hinshelwood-Geschwindigkeitsansätze beschrieben. Da sie für die Interaktion notwendigerweise eng benachbart angeordnet sein müssen, ist hierfür oft die Diffusion eines Reaktionspartners an der Oberfläche notwendig.

- Reaktion eines sorbierten Moleküls mit einem Molekül aus der Gasphase

Die beschreibenden Reaktionsgeschwindigkeitsansätze dieses Falls sind nach Eley-Rideal benannt.

3.3 Der Reaktionsmechanismus der Reduktion von NO_x mittels C_3H_6 nach Burch

Es existiert inzwischen eine Vielzahl von mechanistischen Untersuchungen zur HC-SCR. Allerdings herrscht trotzdem keine endgültige Klarheit über die tatsächlich am Katalysator ablaufenden Prozesse. Burch et al. [37] postulierten einen Mechanismus, der auf der Dissoziation des NO auf einer lokal sauerstofffreien Pt-Oberfläche beruht. Die Untersuchungen im Projekt „DeNO_x-Modell I“ basieren auf diesem folgenden Mechanismus, der in seiner vereinfachten Form folgende Gestalt besitzt.

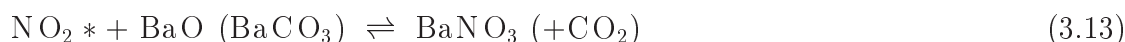
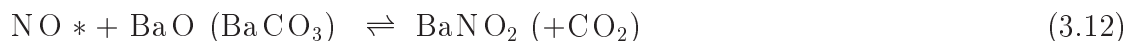


Die ersten drei Reaktionsschritte beschreiben die Sorption der drei Eduktgase NO , C_3H_6 und O_2 durch Sorptionsgleichgewichte. Schritt 3.4 beschreibt die Dissoziation des Sauerstoffs, der im untersuchten Temperaturbereich stets atomar vorliegt. Die eigentliche Reduktion des NO erfolgt in Schritt 3.5 durch Dissoziation. Wesentlich ist hierbei die Anwesenheit freier aktiver Plätze (*), die maßgeblich von der Bedeckung der Oberfläche mit C_3H_6^* oder O^* abhängt. Die eigentliche Produktbildung des N_2 oder N_2O erfolgt in den Schritten 3.6 und 3.7. Die Selektivität ist hierbei abhängig von der Belegung der Oberfläche mit NO^* , da dies bei einem sehr hohen Bedeckungsgrad leichter nach Gleichung 3.7 abreagieren kann. Schritt 3.8 bestimmt schließlich die Erzeugung freier Oberflächenplätze, wodurch letztendlich auch die Reaktionsrate der NO -Dissoziation beeinflusst wird. Burch et al. haben versucht, diesen Mechanismus durch viele Untersuchungen zu belegen (beispielsweise [38, 39, 40]).

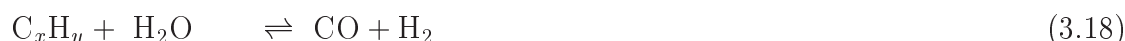
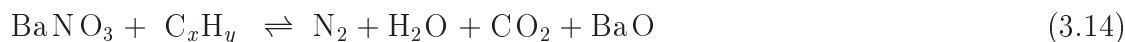
Der Mechanismus in seiner ausführlichen Form aufgegliedert in Elementarreaktionen ist wesentlich komplexer. Für die Daten der Elementarreaktionen des am IWR erstellten detaillierten Mechanismus sei auf den Anhang ab Seite 104 verwiesen.

3.4 Mechanismus der Speicherung und Reduktion von NO_x an Bariumoxid

Die Modellvorstellungen zur Einspeicherung und Reduktion an Speicherkatalysatoren $\text{Ba}/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ basieren auf folgendem (schematisierten) Mechanismus [9]. Die Speicherung erfolgt bei Sauerstoffüberschuß im mageren Abgas nach den Gleichungen 3.9 bis 3.13, wobei das NO über die Oxidation zu NO_2 bis zum Nitrat oxidiert wird. Die Speicherung kann anstatt an Bariumoxid auch über das vorwiegend vorliegende Bariumcarbonat formuliert werden, das im CO_2 -haltigen Abgas gebildet wird.



Die Reduktion erfolgt bei fettem Abgas durch die dann im Überschuß vorliegenden potentiellen Reduktionsmittel C_xH_y , CO und H_2 . Das nach der Zersetzung gebildete BaO wird durch das in großem Überschuß im Abgas vorhandene CO_2 nach Gleichung 3.17 rasch wieder zu Bariumcarbonat umgesetzt.



Die bei den Speicher- und Reduktionsreaktionen ablaufenden Elementarreaktionen sind größtenteils unbekannt. Sie sind daher Gegenstand dieser und künftiger Untersuchungen.

3.5 Bestimmung der Zersetzungskinetik von Feststoffen mittels Thermogravimetrie

Die Zersetzungsgeschwindigkeit eines Feststoffs hängt von den dabei ablaufenden gekoppelten chemischen Reaktionen ab. Da die Ermittlung der beteiligten Parallel- und Folgereaktionen meßtechnisch in den meisten Fällen nicht zugänglich ist, bedient man sich zur Beschreibung oft einer Globalkinetik, die aus experimentellen Befunden in einer Thermowaage abgeleitet werden. Die meßbare Größe in einer Thermowaage ist die Massenabnahme über der Zeit, beziehungsweise der dimensionslose Umsatz α nach Gleichung 3.19.

$$\alpha(t) = \left(\frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \right); 0 \leq \alpha \leq 1 \quad (3.19)$$

m_0 = Probenmasse vor Zersetzung

m_t = Probenmasse am Zeitpunkt t

m_∞ = Probenmasse am Ende der Zersetzung

Die Reaktionsgeschwindigkeit r der Zersetzung läßt mit dem Umsatz nach Gleichung 3.20 formal mit einem temperaturabhängigen und einem umsatzabhängigen Term beschreiben.

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3.20)$$

Bei einer vorliegenden Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Aufheizrate $\beta = dT/dt$ folgt daraus Gleichung 3.21.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} k(T)f(\alpha) \quad (3.21)$$

Mit einer Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius kann $k(T)$ durch das Produkt eines präexponentiellen Faktors A und der Aktivierungsenergie E_a gemäß Gleichung 3.22 ausgedrückt werden.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (3.22)$$

Die Anpassung der enthaltenen Parameter A und E_a erfolgt über ein Parameterschätzverfahren, daß ausführlich im Abschlußbericht zum Projekt „DeNOx-Modell I“ beschrieben ist. Die in Gleichung 3.21 enthaltene Funktion $f(\alpha)$ wird in ihrer einfachsten Form durch Gleichung 3.23 ausgedrückt.

$$f(\alpha) = (1 - U)^n \quad (3.23)$$

Die Aktivierungsenergie der thermischen Zersetzung kann mit folgendem Verfahren bestimmt werden. Bei maximaler Zersetzungsgeschwindigkeit liegt in der Umsatzkurve über der Temperatur ein Wendepunkt (Gleichung 3.24) vor.

$$\left[\frac{d}{dT} \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \right]_{T=T_{max}} = 0 \quad (3.24)$$

Mit der Annahme einer Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius ergibt sich Gleichung 3.25

$$\left[\frac{d}{dT} \left(\frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \right) \right]_{T=T_{max}} = 0 \quad (3.25)$$

Mit einigen Umformungen läßt sich daraus Gleichung 3.26 mit der Konstante C ableiten (für Details siehe [42]).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_{max}} + \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) + C \quad (3.26)$$

Werden Zersetzungsversuche bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten β durchgeführt, so ergibt sich mit der Auftragung von $\ln(\beta/T_{max}^2)$ gegen $1/T_{max}$ eine Gerade, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie E_a bestimmbar ist.

4 Meßtechnik

4.1 Grundsätzlicher Aufbau und Steuerung der Meßanlage

Zur Vermessung aller eingesetzten Katalysatorproben kommt eine komplexe Laboranlage gemäß Abbildung 4.1 zum Einsatz, die durch Einsatz eines Steuerrechners durch ein selbsterstelltes Meß- und Regelprogramm alle Messungen selbsttätig durchführen kann, ohne unnötige Routinetätigkeiten aufkommen zu lassen. Das Programm kann hierbei nicht nur die Gasdosierung und die Temperatursteuerung übernehmen, sondern es vermag auch die anfallenden Meßwerte digital zu protokollieren und im Computernetzwerk zu verteilen. Die Daten stehen hierdurch allen angeschlossenen Rechnern zur Weiterverarbeitung zur Verfügung. Das Meß- und Regelprogramm wurde in der Programmierumgebung Delphi 3.0 der Firma Inprise realisiert. Durch Einsatz einer Skriptsprache sind auch andere Benutzer in der Lage, flexible Messungen ganz nach Bedarf ohne Programmierkenntnisse zu verwirklichen. Die obengenannte Gasdosierung besteht aus einer Batterie Druckgasflaschen mit elektronischen Durchflußreglern. Zusätzlich zu den kommerziell erhältlichen Gasen NO, NO₂, Propen, CO, CO₂ können über externe Dosiereinheiten auch Wasserdampf und flüssige Kohlenwasserstoffe zudosiert werden. Die Trägergase Stickstoff und Druckluft gelangen aus Hausanschlüssen über die Durchflußregler in die Meßanlage.

Nach Durchlaufen der unten beschriebenen Reaktoren gelangt das Gasgemisch in die Analytik, wo die darin vorhandenen Gaskomponenten selektiv bestimmt werden können. Diese Meßwerte werden durch einen 30-Kanalschreiber protokolliert und durch den angeschlossenen Steuerrechner aufgezeichnet.

4.2 Eingesetzte Gas-Analyseverfahren

Die im Modellabgas der Laborreaktoren vorkommenden chemischen Spezies müssen nebeneinander erfaßt werden können. Die exakte Messung der Gaskonzentrationen unter Ausschluß von Querempfindlichkeiten erfordert den Einsatz selektiv arbeitender Meßgeräte. Die in dieser Untersuchung verwendeten Analysengeräte sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die zugrunde liegenden Meßprinzipien sollen in den folgenden Abschnitten jeweils kurz erläutert werden. Nicht in dieser Tabelle enthalten ist die Messung schneller insta-

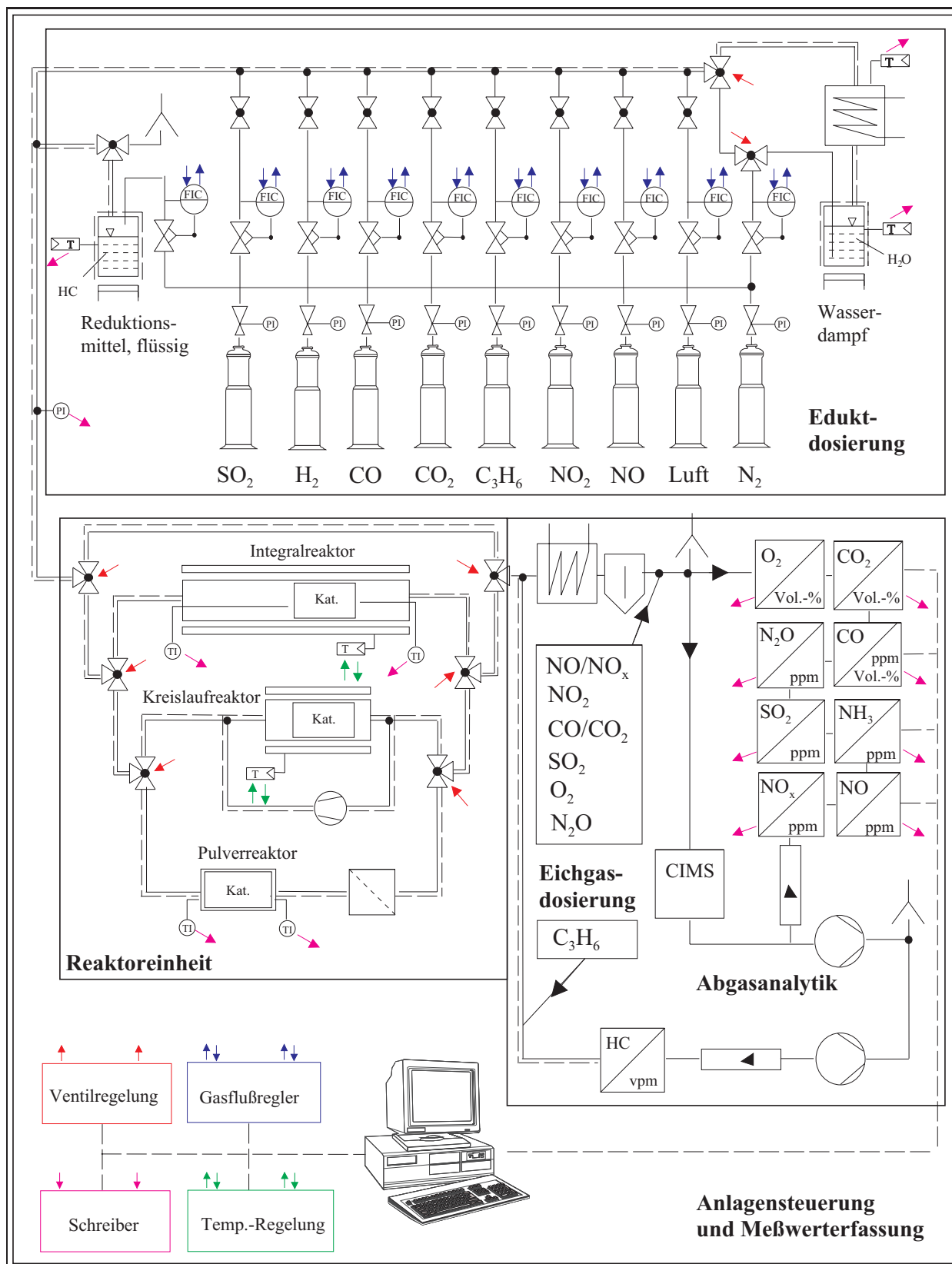


Abb. 4.1: Schematischer Aufbau der eingesetzten Meßanlage

tionärer Prozesse mit dem im Projekt eingesetzten Massenspektrometer mit chemischer Vorionisation (CIMS), dessen Funktionsprinzip gesondert in Kapitel 4.2.4 erläutert wird.

Tab. 4.1: Übersicht der Meßgeräte für die Analyse der Gaszusammensetzung (ohne CIMS)

Gas	Meßprinzip	Gerät	Hersteller	Meßbereiche
NO NO ₂	Chemi- lumineszenz	CLD700 EL ht	Fa. EcoPhysics	0-10 ppm bis 0-10000 ppm 4 Meßbereiche
C ₃ H ₆	Flammen- ionisations- detektion	RS 55 H	Fa. Ratfish	0-10 ppm bis 0-10000 ppm 4 Meßbereiche
CO CO ₂ N ₂ O	NDIR- Spektrometrie	URAS 10E	Fa. Hartmann & Braun	0-2000 ppm, 0-3 Vol.-% 0-4000 ppm, 0-2 Vol.-% 0-200 ppm, 0-500 ppm
O ₂	Magneto- mechanik	Magnos 6 G	Fa. Hartmann & Braun	0-1 Vol.-%, 0-10 Vol.-% 0-25 Vol.-%

4.2.1 NO_x-Messung mittels Chemilumineszenz

Eine der bestbeherrschbaren Analysenmethoden zur störungsfreien Messung von Stickstoffoxiden stellt die Analyse mittels des Chemilumineszenzverfahrens dar [43]. Der Vorteil des Verfahrens liegt hierbei in der Selektivität der Messung, die erst durch die Anwesenheit der hundertfachen Menge von Kohlenwasserstoffen im Meßgas gestört wird.

Das Messprinzip basiert auf der elektronischen Anregung von NO-Molekülen durch Reaktion nach Gleichung 4.1:



Die angeregten Moleküle NO₂* zerfallen nach Gleichung 4.2 unter Aussendung von Photonen



welche durch einen Photomultiplier detektiert werden. Nur etwa 10 % der angeregten Moleküle zerfallen unter Lichtemission, während die restlichen Moleküle ihre Energie durch

Stöße mit anderen Molekülen oder den Wänden der Reaktionskammern nach Gleichung 4.3 abgeben.



Um neben dem NO auch NO₂ zu detektieren, wird dieses in einem Edelstahlkonverter bei 415°C in NO umgewandelt. Durch vergleichende Messung mit und ohne Konversion kann dann die NO₂-Konzentration aus der Differenz zwischen NO_x und NO ermittelt werden.

4.2.2 Infrarotspektroskopie von N₂O, CO und CO₂

Die Gaskomponenten N₂O, CO und CO₂ können als infrarotabsorbierende Spezies aufgrund der Abschwächung von einfallender Infrarotstrahlung (NDIR) selektiv gemessen werden [44]. Das Gasgemisch darf dabei aber keine anderen infrarotaktiven Komponenten enthalten, da sonst eine gegenseitige Beeinflussung nicht ausgeschlossen werden kann.

4.2.3 Paramagnetische Messung von O₂

Die Sauerstoffkonzentration kann mittels einer magnetischen Waage selektiv ermittelt werden. Hierbei wird die Kraft gemessen, die notwendig ist, um die Auslenkung der Waage gerade zu kompensieren. Diese Kraft wird durch einen Elektromagneten aufgebracht, so daß der zum Aufbau des notwendigen Magnetfelds aufgebrauchte Stromfluß als Meßgröße für die Sauerstoffkonzentration benutzt werden kann. Da Sauerstoff eine sehr hohe Suszeptibilitätskonstante besitzt und weitere paramagnetische Gase (NO) nur in sehr viel geringeren Konzentrationen im Gas vorliegen, ist das Meßverfahren selektiv.

4.2.4 Simultane Messung der Gaskomponenten mit einem CIMS

Die Messung schnell ablaufender instationärer Vorgänge kann mit der in den obigen Abschnitten vorgestellten technischen Gasanalytik nicht durchgeführt werden, da diese aufgrund der langen Verweilzeit von einigen Sekunden nur für stationäre und damit konstante Gaskonzentrationen ausgelegt ist. Gegen Projektende stand für derartige Messungen ein Massenspektrometer mit Vor-Ionisierung durch Sekundärgase zur Verfügung (CIMS). Das Massenspektrometer ionisiert die im Produktgasgemisch vorkommenden Gase schonend durch seinerseits ionisiertes Hg, Kr oder Xe, so daß die Gasmoleküle weitgehend ohne Fragmentierung detektiert werden können. Durch das Meßverfahren können viele Abgaskomponenten simultan mit hoher zeitlicher Auflösung untersucht werden. Die Geschwindigkeit der Messung kann dabei durch optimierte Einstellung des Geräts verbessert werden.

4.3 Bau eines optimierten Integralreaktors

Integralreaktoren dienen im Labor zur Simulation realer Abgasnachbehandlungssysteme. Bei integrealem Betrieb der Wabekatalysatoren bilden sich in den Katalysatorkanälen durch die chemischen Reaktionen Konzentrations- und Temperaturprofile aus, die zudem auch durch Transportprozesse, wie etwa Diffusion und Wärmeleitung, beeinflusst werden können. Der in dieser Untersuchung eingesetzte Integralreaktor besteht im Prinzip aus einer Quarzglasröhre mit 20 mm Innendurchmesser und äußerer Beheizung durch einen Ofen. In der Mitte des Reaktionsrohres wird ein Wabekatalysator eingesetzt, wobei durch Umwickeln mit Quarzglaswolle ein Umströmen von Reaktionsgas ohne Katalysatorkontakt vermieden wird. Direkt vor beziehungsweise nach dem Katalysator befinden sich zwei NiCr-Ni-Thermoelemente, die die Eingangs- und die Ausgangstemperatur des Gases am Katalysator messen, so daß auch die durch die Reaktion umgesetzte Wärmemenge bestimmt werden kann. Zur Einhaltung perfekt isothermer Grundbedingungen wird der Gasstrom im Quarzglasrohr in einer Schleife geführt, wodurch eine Vorheizstrecke mit 2 m Länge auf engstem Raum realisiert werden kann. Damit kann auch bei sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten das Gas vor dem Einlaß des Modellkatalysators die Temperatur des umgebenden Rohrofens annehmen.

4.4 Simulation des Strömungsverhältnisse im Integralreaktor

Die numerische Simulation der Modellkatalysatoren in den Laborreaktoren geht davon aus, daß die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in allen Kanälen des Monolithen gleich ist. Daher wird ein Kanal repräsentativ für alle anderen berechnet. Im folgenden soll diese Annahme überprüft werden. Es wird ein 2D-Modell des Integralreaktors gerechnet, in dem die Navier-Stokes-Gleichungen für den vorliegenden Versuchsaufbau gelöst werden. Der Katalysator im Glasrohr (mit 20 mm Durchmesser) des Laborreaktors wird durch ein 2D-Modell nachgebildet, an dessen Eingang als Randbedingung eine voll ausgebildete laminare Gasströmung anliegt. Innerhalb des Rohrs repräsentiert eine 2D-Anordnung von 0,2 mm dicken, undurchlässigen Wandelementen den Feststoff des Wabekörpers. Nach den so nachgebildeten Kanälen mit je 0,8 mm Durchmesser folgt ein weiteres Stück des Reaktorrohres, in dem sich die laminare Strömung nach Verlassen des Wabekörpers wieder ausbilden kann.

$$\eta \nabla^2 \vec{u} + \rho(\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} + \nabla p = 0 \quad (4.4)$$

$$\eta \nabla^2 \vec{u} = 0 \quad (4.5)$$

- \vec{u} = Geschwindigkeitsvektor [m/s]
 η = dynamische Viskosität [Pa s]
 ρ = Dichte des Fluids [kg/m³]
 p = Druck [Pa]

Zur Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen (Gleichungen 4.4 und 4.5) in der gegebenen Geometrie kommt das Simulationsprogramm FEMLAB zum Einsatz [45]. Die Randbedingungen der Strömung bildet ein parabelförmiges Strömungsprofil mit einer mittleren Einströmgeschwindigkeit von 0,159 m/s entsprechend einem Volumenstrom von 3 l/min am Einlaß der Geometrie. Am Ausgang liegt ein Druck von 10⁵ Pa an. An allen weiteren Rändern der Geometrie ist der Vektor \vec{u} der Gasgeschwindigkeit 0.

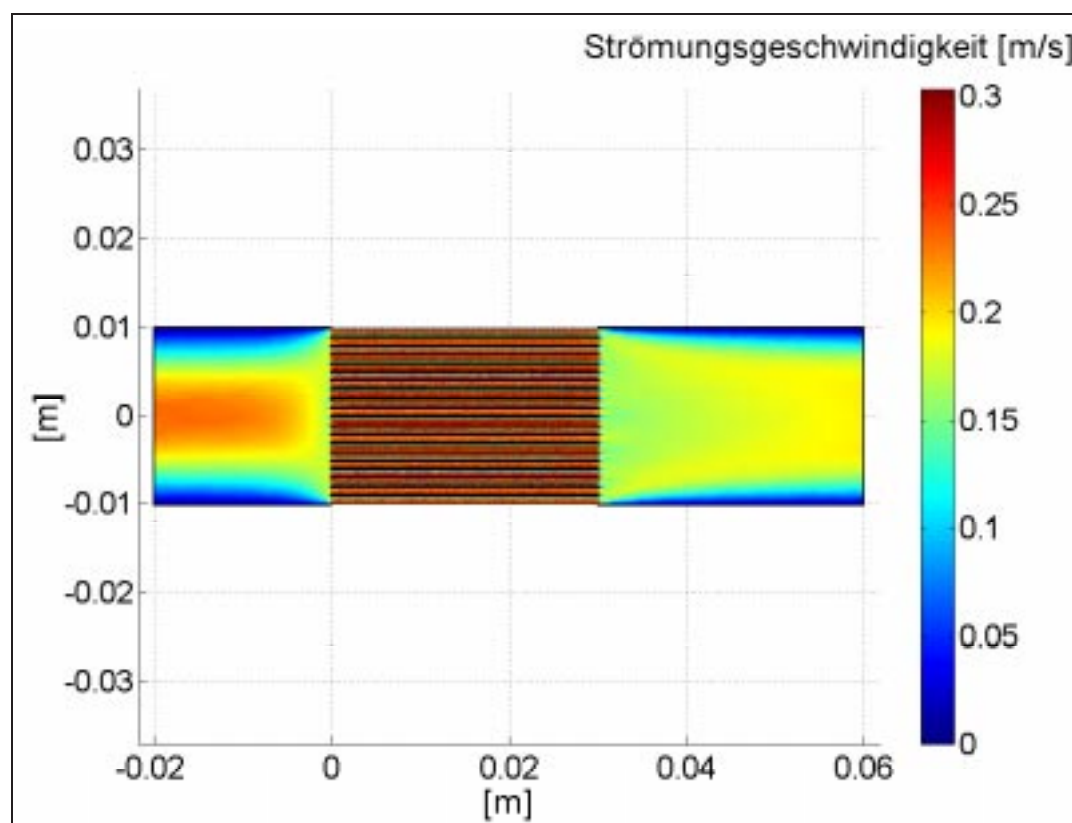


Abb. 4.2: Simulationsergebnis der Gasströmung eines Wabenkatalysators im verwendeten Laborreaktor

In Abbildung 4.2 ist das Simulationsergebnis dargestellt. Das parabolische Strömungsprofil der laminaren Strömung im Reaktorrohr wird vor dem Auftreffen auf die Kanäle nahezu gleichmäßig, so daß für alle Kanäle die gleiche mittlere Gasgeschwindigkeit am Eingang vorliegt. Wie in den Abbildungen 4.3 und 4.4 zu sehen ist, liegt in den Kanälen ebenfalls ein parabolisches Strömungsprofil vor, daß sich bereits ein kurzes Stück vor dem Einlaß eines jeden Kanals ausbildet. Die leichte Asymmetrie in der Parabelform durch

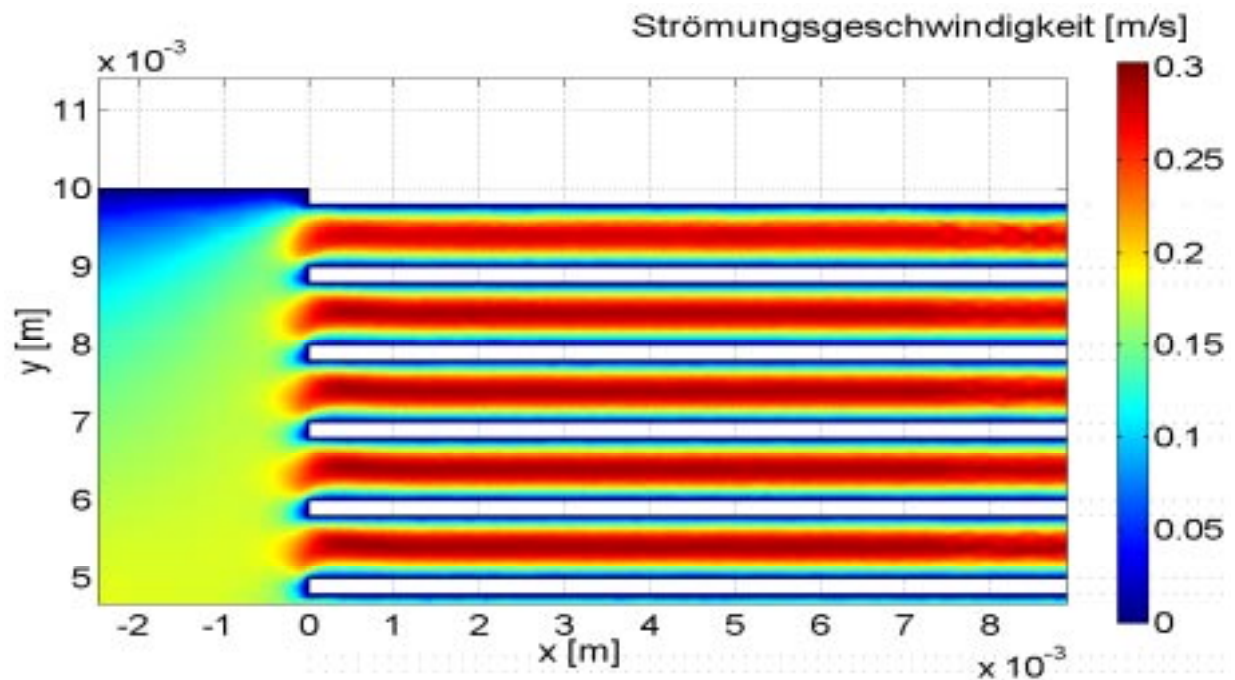


Abb. 4.3: Detailausschnitt aus dem Simulationsergebnis der Gasströmung eines Wabenkatalysators im verwendeten Laborreaktor

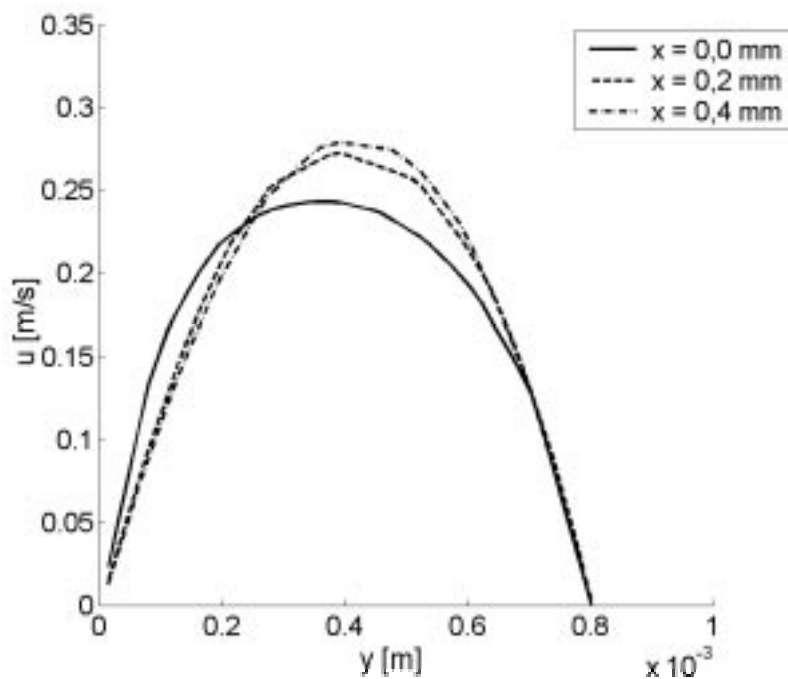


Abb. 4.4: Ausgewählte Strömungsprofile am Einlaß eines Kanals aus dem Simulationsergebnis der Gasströmung eines Wabenkatalysators im verwendeten Laborreaktor. Die Werte in der Legende bedeuten Abstände vom Kanaleinlaß.

die schräge Anströmung am Einlaß des ausgewählten Einzelkanals kann in guter Näherung vernachlässigt werden. Für die Modellierung am IWR kann also von einer einheitlichen mittleren Geschwindigkeit am Eingang der Wabenkörperkanäle ausgegangen werden. Die Berechnung eines Einzelkanals stellvertretend für das ganze Ensemble aller Kanäle des Modellkatalysators ist somit zulässig.

4.5 Aufbau eines Reaktors für in situ-Temperaturmessungen in Wabenkanälen

Alle Methoden zur Untersuchung chemischer Reaktionen, die auf der Beurteilung von Umsätzen und anderen integralen, meßtechnisch zugänglichen Meßgrößen beruhen, haben letztlich einen hohen Unsicherheitsfaktor, da die Vorgänge am Katalysator selbst für gewöhnlich nicht direkt beobachtbar sind. Die Oxidation des C_3H_6 im untersuchten Reaktionssystem bietet hierfür allerdings durch ihre hohe Reaktionsenthalpie von $\Delta H = -2058$ kJ/mol die Möglichkeit, den Ablauf der chemischen Reaktion zu verfolgen. Die Temperaturentwicklung entlang der Wabenkanäle ist ein guter Indikator für die ablaufenden chemischen Prozesse, so daß die Messung der Gastemperatur innerhalb eines oder mehrerer Wabenkanäle durch spezielle Thermosensoren für die Lokalisierung der Reaktionszonen geeignet ist.

Die Wabenkanäle der beschichteten Modellkatalysatoren besitzen je nach Beladungsgrad mit Substrat einen nahezu kreisförmigen Durchmesser im Bereich von ca. 0,8–1 mm. Um innerhalb dieser engen Geometrie die Temperatur störungsfrei messen zu können, werden speziell angefertigte Ni-CrNi-Thermoelemente mit einem Durchmesser von 250 μm eingesetzt, die gegen mechanische Verformung außerhalb der Katalysatorkanäle durch eine angeschweißte Stahlhülle stabilisiert werden. Aufgrund ihres geringen Flächenquerschnitts (1/16 der Fläche der Gasphase des Wabenkanals) und aufgrund ihrer geringen Ansprechzeit von kleiner 1 s eignen sich diese Thermoelemente zur störungsfreien Messung der Gastemperatur sowohl bei stationärem als auch bei instationärem Betrieb des Katalysators. Die schematische Darstellung der Temperaturmessung innerhalb eines Wabenkanals ist in Abbildung 4.5 als Längsschnitt kurz skizziert.

Am Wabenkatalysator selbst können durch die Wärmeentwicklung der chemischen Reaktion, aber auch durch die radialen Wärmeleitung hin zur Reaktorwand Wärmegradienten im Modellkatalysator entstehen. Bei instationärem Betrieb mit rascher Änderung der äußeren Bedingungen verkompliziert sich die Lage noch. Da die C_3H_6 - O_2 -Reaktion als wichtigste Reaktion bei der HC-SCR durch ihren kleinen Zündbereich sehr empfindlich gegen Temperaturänderungen ist, können die Wärmegradienten für eine in der Praxis taugliche Simulation nicht ignoriert werden.

Die axiale Wärmeverteilung wird durch eine mobile Phalanx von Thermosensoren gemessen, die von Katalysatoreingang bis -ausgang verschiebbar sind. Die radiale Temperaturänderung wird durch die über die Wabenkanäle verteilte Thermoelemente gemessen. Somit

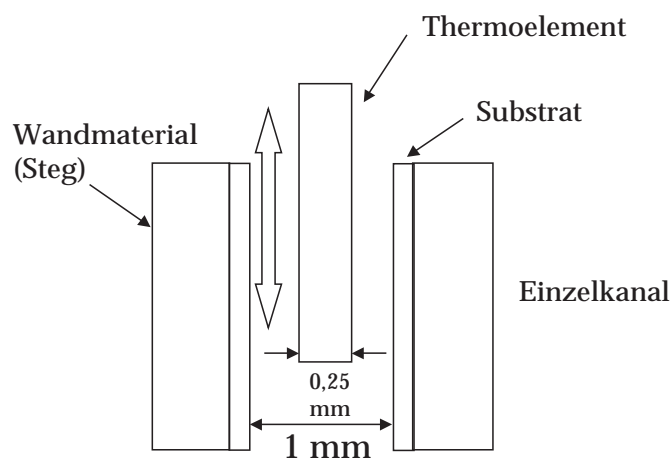


Abb. 4.5: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung der in-situ-Temperaturmessung innerhalb eines Wabenkanals als Längsschnitt

kann bei der gerechtfertigten Annahme von Rotationssymmetrie im kreisrunden Modellkatalysator die komplette dreidimensionale Wärmeverteilung eines stationären Zustands am Wabenkatalysator durch eine Abfolge von Messungen mit den Thermosensoren entlang der Kanäle erfaßt werden. Instationäre Zustände können dann gemessen werden, wenn zu definierten Zeitpunkten die Thermoelemente an einem definierten Ort Meßwerte aufnehmen können. Durch Verschieben der Thermoelemente und wiederholtes Durchlaufen einer instationären Experiments wird wieder der jeweils gleiche Betriebszustand des Katalysators erreicht, nur daß er immer wieder an anderer Stelle vermessen wird. Letztlich kann aus den erfaßten Daten eine zeitliche und räumliche Entwicklung der Vorgänge rekonstruiert werden.

Der Thermoreaktor selbst besteht wie der Integralreaktor aus einem Quarzglasrohr mit gleichen Abmessungen, in das der Modellkatalysator eingebracht wird. Innerhalb des Wabenkatalysators befinden sich die feinen Thermosensoren, die durch zwei verschiebbare Teflonkolben an deren Edelstahlhülle fixiert sind, während die Kolben gleichzeitig den Glasreaktor nach außen hin abdichten. Der Gasstrom wird nach Durchlaufen des Katalysators durch ein Glasrohr noch vor dem Teflonkolben abgeleitet. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Thermoelemente werden parallel im Quarzglasrohr und somit auch im Wabenkatalysator hin- und herbewegt. Sie sind gemeinsam über einen Multiplexer an einer Meßanzeige angeschlossen. Die Anzahl der notwendigen Anzeigeeinstrumente wird durch sequentielles Ablesen der Temperaturwerte reduziert.

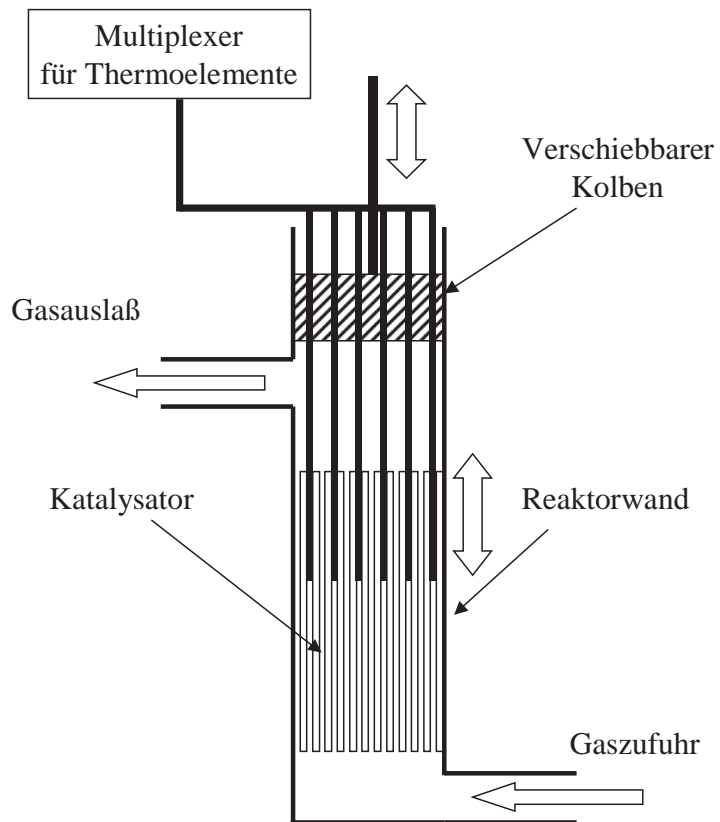


Abb. 4.6: Schematische Darstellung des Aufbaus des Thermoelementreaktors

5 Modellkatalysatoren

5.1 Herstellung der Modellkatalysatoren

Für die Untersuchung und Modellierung der Abgasnachbehandlung muß ein möglichst einfacher und dennoch praxisnaher Katalysatortyp eingesetzt werden, so daß die erhaltenen Ergebnisse zum einen noch durch die entwickelten Modelle beschrieben werden können, zum anderen aber auch für die technische Abgasnachbehandlung verwertbar sind. Modellkatalysatoren auf Basis des Edelmetalls Pt mit γ -Aluminiumoxid als Trägermatrix stellen einen geeigneten Kompromiß dar, da sich Pt/ Al_2O_3 -Katalysatoren im industriellen Einsatz bewährt haben. Die im Projekt eingesetzten Modellkatalysatoren werden analog zu industriell eingesetzten Katalysatoren auf Platin als Aktivkomponente dispergiert auf porösem γ - Al_2O_3 dargestellt. Die Beschichtung wird auf einen keramischen Träger aus Cordierit aufgebracht, das sich durch einen geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten und eine hohe Temperaturbeständigkeit bis 1000°C auszeichnet. Die Geometrie des keramischen Trägers ist ausführlich in [46] beschrieben, so daß an dieser Stelle auf eine detaillierte Beschreibung verzichtet werden kann. Auf den mit Al_2O_3 beschichteten Grundkörper wird durch ein Tränkverfahren mit angeschlossener Reduktion die katalytisch aktive Substanz Platin in Form einer Pt(II)-Verbindung aufgebracht. Für die Modellkatalysatoren mit einer Speicherfunktion wird BaO als Modellspeicherkomponente ausgewählt, zum einen in Vergesellschaftung mit Platin, zum anderen lediglich auf dem Al_2O_3 -Washcoat dispergiert.

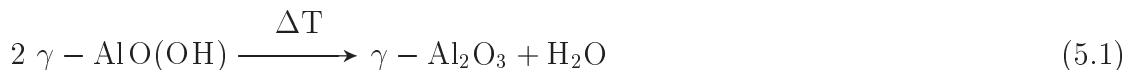
5.1.1 Grundbehandlung der Wabenkörper

Der keramische Träger aus Cordierit besitzt eine relativ glatte Oberfläche, die vor einer Beschichtung mit einer Trägermatrix aufgeraut werden muß, um eine bessere Haftung zu ermöglichen. Das Aufrauen erfolgt auf chemischem Wege durch Behandlung mit 0,5-molarer HNO_3 über einen Zeitraum von 3 h, wodurch sich die Oberflächenrauigkeit deutlich erhöht (siehe [2]).

5.1.2 Beschichtung mit einer Trägermatrix

Das γ - Al_2O_3 wird durch Trängung mit einer Suspension aufgebracht. Der Feststoffanteil der Suspension wird aus Boehmit γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ durch thermische Behandlung bei 600°C

gewonnen, wobei sich dieses nach Gleichung 5.1 zersetzt:



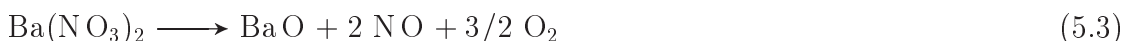
Das gewonnene γ - Al_2O_3 wird in einer Kugelmühle zermahlen und durch anschließendes Sieben auf eine Korngröße $< 125 \mu\text{m}$ gebracht. Das Pulver wird mit einer gesättigten $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung zu einer Suspension vermischt, in der die Wabenkörper getränkt werden. Die aufgebrachte Suspension wird durch mehrstufige Trocknung und thermische Behandlung bei 600°C nach Gleichung 5.2 in reines γ - Al_2O_3 überführt.



Auf diese Weise wird eine homogene γ - Al_2O_3 -Schicht auf den Träger aufgebracht. Der beschriebene Prozeß wird analog wiederholt bis die gewünschte Beladung von 10-30 Ma.-% auf dem Wabenkörper erzielt ist.

5.1.3 Beladung mit Barium

Die Modellspeicherkomponente Barium wird in Form einer 0,2 molaren wässrigen Bariumnitrat-Lösung in Tränktechnik aufgebracht. Analog zum oben genannten Verfahren wird die Lösung durch Anlegen eines leichten Vakuums in das Porensystem gepreßt. Nach Trocknen in Heißluft wird das Bariumnitrat durch Kalzinieren bei 650°C zu Bariumoxid umgesetzt.



Die Beschichtung mit BaO erfolgt analog in mehreren Einzelschritten, bis die gewünschte Beladung erreicht ist.

5.1.4 Beladung mit Pt

Die Beladung des Washcoats γ - Al_2O_3 erfolgt durch Tränkung des beschichteten Grundkörpers mit einer wässrigen Pt-Salzlösung $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{II})(\text{HCO}_3)_2$ und anschließender Reduktion zu Pt^0 durch 10 % Wasserstoff in Stickstoff. Durch Anlegen eines Temperaturgradienten von $\pm 1,5 \text{ K/min}$ kommt es zur Bildung von Nanokristalliten mit einer Größe von ca. 5-20 nm, die die eigentlich katalytisch aktive Substanz darstellen. Das eingesetzte Pt(II)-Salz besitzt den Vorteil, daß nach der Reduktion keine eventuell störenden Fremdionen auf dem Washcoat verbleiben.

5.1.5 Konditionierung

Vor dem ersten Einsatz der Katalysatoren werden diese für 12 h bei 650°C an Luft thermisch behandelt. Dies führt dazu, daß sich die Katalysatoreigenschaften im laufenden Betrieb nicht mehr ändern und beispielsweise Umsatz- und Selektivitätsverhalten nicht mehr langzeitstabil sind, wodurch die langwierigen kinetischen Untersuchungen unmöglich würden.

5.2 Physikalisch-chemische Charakterisierung von Modellkatalysatoren

Die Modellierung eines Wabenkatalysators muß die intrinsischen Stoffeigenschaften eines porösen Feststoffkatalysators berücksichtigen. In den Projekten „DeNOx-Modell I“ und „DeNOx-Modell II“ werden daher die Oberflächen- und Volumeneigenschaften der eigens präparierten Modellkatalysatoren über die im weiteren beschriebenen Methoden charakterisiert. Darüber hinaus wird die Geometrie der variablen Beschichtung in den Kanälen der Monolithen durch Lichtmikroskopie an Querschnitten durch die Modellkatalysatoren ermittelt.

5.2.1 Oberflächeneigenschaften

Die Oberflächeneigenschaften eines Festkörpers sind die wichtigsten Kenngrößen im Hinblick auf die katalysierte Reaktion, da alle chemischen Prozesse an der Phasengrenzfläche zwischen Katalysator und Gasphase stattfinden. Die innere Oberfläche des Substrats wird in dieser Untersuchung durch die N₂-Sorptometrie charakterisiert. Die für die chemische Reaktion relevante Katalysatorkenngröße ist die Oberfläche der Aktivkomponente Pt, also die für die Moleküle zugänglichen äußeren Pt-Atome der Kristallite. Nur an diesen aktiven Stellen läuft die Katalyse ab. Daher ist diese chemisch aktive Oberfläche der Bezugswert für die Reaktionsgeschwindigkeit an den verwendeten Katalysatoren.

5.2.2 Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche des Katalysators resultiert vor allem aus der Oberfläche des Porensystems des verwendeten Substrats Al₂O₃. Mit Hilfe der N₂-Sorptometrie wird die gesamte innere Oberfläche des Katalysators bestimmt, also sowohl die Oberfläche der Poren des Al₂O₃ als auch die Oberfläche der Aktivkomponente, wobei diese aber nur einen geringen Anteil zum Gesamtwert beiträgt. Die durch N₂-Sorptometrie ermittelten spezifischen Oberflächen der im Projekt hergestellten Modellkatalysatoren sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Tab. 5.1: Spezifische Oberfläche der präparierten Modellkatalysatoren bezogen auf die Masse der Beschichtung

Katalysator: Pt/Al ₂ O ₃	-W2	-10	-20	-30	-Ba	-Ba/Pt
Oberfläche [m ² /g]	175±2%	170±2%	172±2%	181±2%	154±2%	165±2%

5.2.3 Bestimmung der aktiven Oberfläche des Pt mit H₂-Chemisorption

Die Zahl der aktiven Zentren des Katalysators (also der von der Gasphase zugänglichen Atome der Pt-Partikel) kann man durch Messung mittels H₂-Chemisorption bestimmen. Hierbei wird eine Katalysatorprobe durch Ausheizen im Hochvakuum vollständig von sorbierten Molekülen befreit und dann durch Wasserstoffgas belegt, das selektiv nur am Pt adsorbiert. Aus der bekannten Pt-Masse am Katalysator kann dann auch auf die Pt-Dispersion und die Durchschnittsgröße der Pt-Partikeln geschlossen werden. Über die Adsorptionsisotherme kann die adsorbierte Menge an H₂ bestimmt werden. Hierfür wird in der Langmuir-Auftragung der lineare Bereich der Adsorptionsisotherme bis zum Wert $1/p = 0$ extrapoliert. Aus dem Achsabschnitt kann dann das Volumen an Wasserstoff berechnet werden. Die Menge an H₂ auf Pt in Monolage (n_{mono}) wird nach Gleichung 5.4 bestimmt. Aus der sorbierten Menge an Wasserstoff wird schließlich gemäß Gleichung 5.5 die aktive Oberfläche des Pt (A_{Kat}) ermittelt.

$$n_{Mono} = 44,61 \cdot V_{Mono} [\mu mol/g] \quad (5.4)$$

mit dem verbrauchten Volumen V_{mono} an Wasserstoff.

$$A_{Kat} = \frac{n_{Mono} \cdot St \cdot A_{cs}}{166} [m^2/g] \quad (5.5)$$

mit dem Oberflächenbedarf des Wasserstoffs an Pt $A_{cs}(Pt) = 6,4 \cdot 10^{-19} m^2$ und der Adsorptionsstöchiometrie St der Adsorption von H₂ an Pt (2 Atome Metall/Molekül H₂).

Die Methode liefert nur dann zufriedenstellende Ergebnisse, wenn eine ausreichend hohe Anzahl an zugänglichen Pt-Atomen vorliegt, da der Fehler der Auswertemethodik sonst inakzeptabel groß wird. Alternativ wäre auch die Sorption mit CO möglich, das ebenfalls selektiv an Pt adsorbiert. Die Messungen erfolgen an einer Apparatur vom Typ Sorptomatic 1990 der Fa. Porotec/Frankfurt. Die durch H₂-Chemisorption ermittelten aktiven Oberflächen der hergestellten Modellkatalysatoren sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Tab. 5.2: Aktive Pt-Oberfläche der präparierten Modellkatalysatoren

Katalysator: Pt/Al ₂ O ₃	-W2	-10	-20	-30	-Ba	-Ba/Pt
Aktive Oberfläche [m ²]	2,29	0,86	1,20	2,06	–	1,94

Der Modellkatalysator Pt/Al₂O₃-W2 besitzt eine aktive Oberfläche von 2,3 m². Die Modellkatalysatoren mit einer Massenbeladung von 10 bis 30% (-10, -20 und -30) zeigen eine nahezu lineare Zunahme der aktiven Pt-Oberfläche. Der Modellkatalysator mit der zusätzlichen Speicherkomponente Ba verdeutlicht im Vergleich zum System Ba/Pt, daß die aktive Oberfläche des Pt von der Beladung mit Bariumoxid nur wenig beeinflusst wird.

5.2.4 Charakterisierung des Porensystems mit Quecksilber- porosimetrie

Eine Möglichkeit, simultan die Makroporen und die Mesoporen eines Katalysators zu bestimmen, ist die Hg- porosimetrie. Hierbei wird in die Katalysatorprobe unter hohem Druck Quecksilber gepreßt und die damit verbundene Volumenabnahme des Quecksilbers gemessen. Die Methodik kann parallel zur Stickstoff-Sorptometrie eingesetzt werden, da so Unterschiede im Mesoporenvolumen (bedingt durch die unterschiedlichen Meßverfahren) sichtbar werden. Wenn zylindrische Poren mit unterschiedlichem Durchmesser angenommen werden, kann die Porenradialverteilung mit der sogenannten Washburn-Gleichung (Gleichung 5.6) ermittelt werden.

$$r = -2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta / p \quad (5.6)$$

$$\sigma = 0,473 \text{ N/m für Hg}$$

$$\theta = 130^\circ \text{ für Hg}$$

Die Messungen erfolgen an einem Porosimeter des Typs Auto Pore III der Fa. Micromeritics Instrument Corporation/Freiburg. Das Gerät kann bei Drücken von $3 \cdot 10^4$ bis $4 \cdot 10^8$ Pa Porendurchmesser im Bereich von 3 bis 40.000 nm ermitteln. Die Messungen können verfälscht werden, wenn die Makroporen des Substrats untereinander nur durch Bereiche mit Meso- oder Mikroporen verbunden sind, da dann das Hg in die meisten Makroporen nicht eindringen kann. Vergleichsmessungen mit der N₂-Sorptometrie können Aufklärung über diesen Fall geben.

Die Hg- porosimetrie ermöglicht die gleichzeitige Erfassung der Makroporen ($r > 25$ nm) und der Mesoporen ($1 \text{ nm} \leq r \leq 25 \text{ nm}$). Mikroporen mit $r < 1$ nm können mit der Hg- porosimetrie hingegen nicht erfaßt werden, da die dafür notwendigen Drucke zu hoch wären. In den Messungen kommt Beschichtungsmaterial ohne den keramischen Träger zum

Einsatz, da die Makroporen des verwendeten Cordierits nicht von den interessierenden Makroporen des Substrats unterschieden werden können. Cordierit selbst besitzt lediglich eine geringe spezifische Oberfläche von etwa $2\text{ m}^2/\text{g}$, die für die Modellierung vernachlässigt werden kann [47]. Die ermittelten Porenvolumina sind in Abbildung 5.1 über den logarithmisch aufgetragenen Porenradien dargestellt. Das Substrat des Modellkatalysators Pt/Al₂O₃-W2 weist im Gegensatz zum Katalysator Pt/Al₂O₃ eine relevante Makroporenstruktur mit einem durchschnittlichen Porenradius im Bereich von 1 bis 10 μm auf. Der Modellkatalysator Pt/Al₂O₃ hat dagegen hauptsächlich Mesoporen mit einem sehr geringen Anteil an Makroporen. Beide Modellkatalysatoren besitzen eine Mesoporenstruktur im Bereich von ca. 2 bis 10 nm. In Tabelle 5.3 sind die mittels der Hg-Pososimetrie erhaltenen Katalysatorkenngrößen aufgelistet.

Tab. 5.3: Mittels der Hg-Pososimetrie ermittelte Kenngrößen der präparierten Modellkatalysatoren

Katalysator: (Pt/Al ₂ O ₃)	-W2	-10	-20	-30	-Ba	-Ba/Pt
Porenvolumen [ml/g]	0,72	0,69	0,72	0,71	0,46	0,49
Porosität [-]	0,62	0,63	0,61	0,65	0,54	0,56

5.2.5 Bestimmung des Porenvolumens und der Porenradienverteilung mit N₂-Sorptometrie

Die Transporteigenschaften des Substrats werden durch das Porensystem des Beschichtungsmaterials γ -Al₂O₃ bestimmt. Das Porensystem ist aufgrund der Radien der Poren als Transportmedium für die Gasphase relevant für die Modellierung des Gesamtsystems, wenn Transporthemmung durch Porendiffusion auftritt. Diese tritt aber erst (bei näherungsweise Atmosphärendruck) bei Porengrößen kleiner 100 nm auf. Die Porenstruktur der hergestellten Modellkatalysatoren wird durch Hg-Pososimetrie (siehe voriges Kapitel) und N₂-Sorptometrie charakterisiert. Durch Einsatz beider Methoden kann die Zuverlässigkeit der Untersuchung erhöht werden.

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche des Katalysators sowie der Struktur des Porenkanalsystems bedient man sich der N₂-Sorptometrie. Hierzu wird die Adsorptionsisotherme von gasförmigen Stickstoff an der Katalysatorprobe bei der Siedetemperatur (77 K) von flüssigem Stickstoff aufgenommen, aus der dann sowohl die spezifische Oberfläche des Katalysators, als auch die Porenradienverteilung des porösen Materials ermittelt werden [48, 49]. Die gemessene Adsorptionsisotherme wird auf Grundlage der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET) ausgewertet. Aus der sogenannten BET-Gleichung 5.7 kann die Stickstoffmenge n_m für eine Monolage ermittelt werden, aus der nach Gleichung 5.8 die

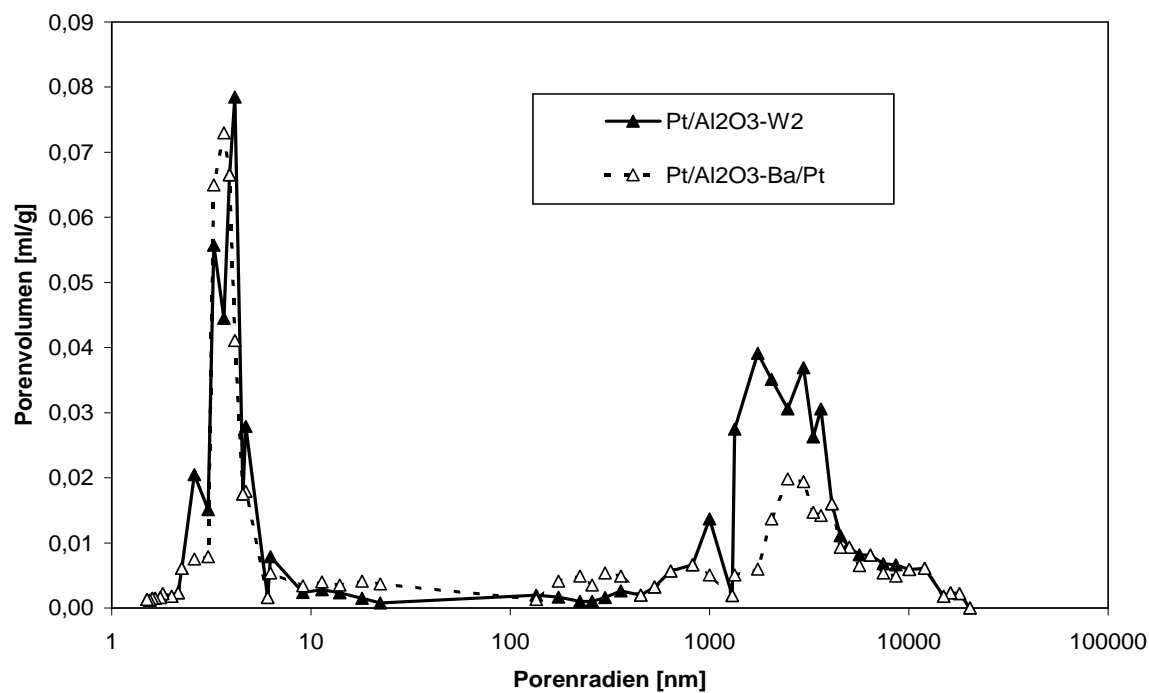


Abb. 5.1: Porenradienverteilung der Modellkatalysatoren, ermittelt durch Hg-Porosimetrie

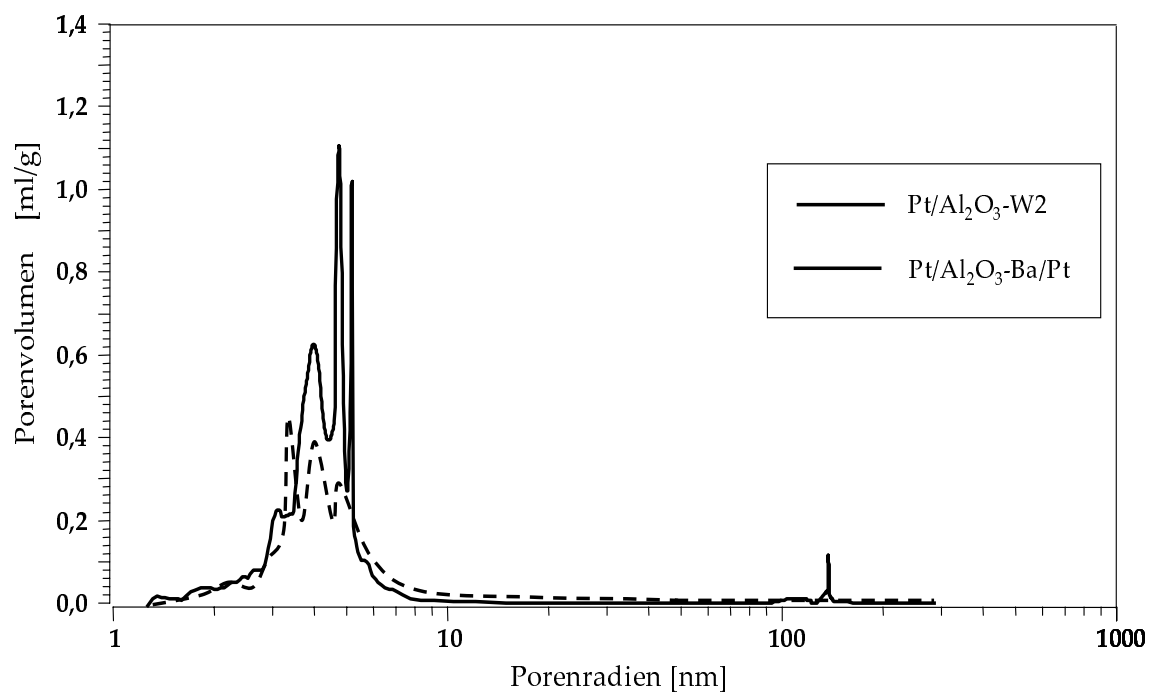


Abb. 5.2: Porenradienverteilung der Modellkatalysatoren, ermittelt durch N₂-Sorptometrie

spezifische Oberfläche S_{BET} berechnet wird.

$$\frac{p/p_0}{n_{ads}(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} p/p_0 \quad (5.7)$$

$$S_{BET} = n_m S N_L \quad (5.8)$$

p	=	Gleichgewichtsdruck des Adsorptivs
p_0	=	Sattdampfdruck des Adsorptivs
n_{ads}	=	spezifische Stoffmenge
n_m	=	spezifische Stoffmenge in der Monoschicht
C	=	BET-Konstante
H_1	=	Adsorptionsenthalpie in der ersten Adsorptionsschicht
H_i	=	Adsorptionsenthalpie in der i.ten Lage
S_{BET}	=	spezifische Oberfläche nach BET
S	=	Platzbedarf eines Adsorptiv-Moleküls
N_L	=	Avogadro-Konstante

Aus der gemessenen Adsorptionsisotherme kann die Verteilung der Porenradien der Mikro- und Mesoporen ermittelt werden, während die Makroporen mit der Hg- Porosimetrie (siehe folgendes Kapitel) bestimmt werden. Für die Messung der Porenradienverteilung der Mikroporen sei auf [49] verwiesen. Die Porenradien der Mesoporen können auf Basis der Modellvorstellung von Barret, Joyner und Halenda bestimmt werden [49]. Dieses Modell beschreibt die Poren als Zylinder, in denen Kapillarkondensation vorliegt. Der Radius r_p einer Modellpore ist dann die Summe aus dem Radius einer Kapillare r_k und der Dicke der Adsorptionschicht d_{ads} . (Gleichung 5.9).

$$r_p = r_k + d_{ads}. \quad (5.9)$$

Der Radius der Kapillare kann mit der Kelvin-Gleichung (Gleichung 5.10) und der Radius der adsorbierten Schicht mit der Beziehung von de Boer (Gleichung 5.11) aus den Adsorptionsisothermen über p/p_0 bestimmt werden.

$$r_k = \frac{-2 \gamma V_m}{R T \ln(p/p_0)} \quad (5.10)$$

$$d_{ads} = \frac{K}{\log(p_0/p) + 0,034} \quad (5.11)$$

γ	=	Oberflächenspannung von Stickstoff
V_m	=	Molvolumen von flüssigem Stickstoff
K	=	Konstante

Die Adsorptionsisothermen der ausgewählten Katalysatorproben werden mit einem Sorptometer vom Typ Sorptomatic 1990 der Fa. Porotec/Frankfurt ermittelt. Vor der eigentlichen Messung werden die Katalysatorproben bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-4}$ mbar und bei 400°C 12 h ausgeheizt, um sorbierte Moleküle von der Oberfläche zu entfernen.

Aus der Stickstoffsorptometrie kann auch die Porenradienverteilung der Modellkatalysatoren abgeleitet werden. In Abbildung 5.2 ist die Porenradienverteilung der Substrate aus γ -Al₂O₃ für die präparierten Modellkatalysatoren aufgetragen. Im Vergleich zur Porenradienverteilung, die mittels Hg- porosimetrie ermittelt wurde, wird deutlich, daß zwar die Porengrößen im Bereich der Mesoporen übereinstimmen, die mit der N₂-Sorptometrie ermittelten Porenvolumina aber wesentlich größer sind. Der Stickstoff scheint wesentlich mehr Poren zu erfassen als das beim eingepressten Quecksilber der Fall ist. Daher werden für die weiteren Untersuchungen die Daten der Makroporen aus den Messungen der Hg- porosimetrie entnommen, die mittleren Porenradien im Bereich der Mesoporen hingegen aus der Untersuchung mittels N₂-Sorptometrie. In Tabelle 5.4 sind die ermittelten mittleren Porenradien der Modellkatalysatoren aufgetragen.

Tab. 5.4: Mittlere Porenradien der Modellkatalysatoren, ermittelt durch N₂-Sorptometrie

Katalysator: Pt/Al ₂ O ₃	-W2	-10	-20	-30	-Ba	-Ba/Pt
Mitt. Porendurchmesser [nm]	10,4	10,1	10,7	10,3	9,8	10,1

5.2.6 Vermessung der Schichtdicke mittels Lichtmikroskopie

Die lichtmikroskopische Untersuchung der Katalysatorproben erfolgt an Querschnitten der Modellkatalysatoren, die durch einen anschließenden Schleifprozeß eine glatte Oberfläche erhalten. Anhand von Aufnahmen mit einem Lichtmikroskop der Firma Leica/Bensheim vom Typ MeF4 kann der geometrische Aufbau der Beschichtung untersucht werden. Als Resultat kann die mittlere Dicke d_p des aufgetragenen Substrats berechnet und im 2D-Modell in der numerischen Simulation des Wabenkanals verwendet werden.

Die Kanäle des Trägermaterials Cordierit besitzen bei einer Kanaldichte von 62 Kanälen/cm² einen Durchmesser von 1000 μ m. Der Washcoat aus Pt/Al₂O₃ wird beim Beschichtungsprozeß hauptsächlich in den Ecken des Trägermaterials angelagert. Die resultierende geometrische Grenzfläche zwischen Gasphase und Feststoff ist in Näherung kreisförmig. In Abbildung 5.3 ist eine Detailaufnahme der Beschichtung in einer Ecke des Trägermaterials bei 100-facher Vergrößerung dargestellt.

Die Beschichtung aus Pt/Al₂O₃ erreicht eine maximale Dicke von 156 ± 10 μ m, während sie in der Mitte der Stege des Trägermaterials kleiner 20 μ m wird. Durch Digitalisierung

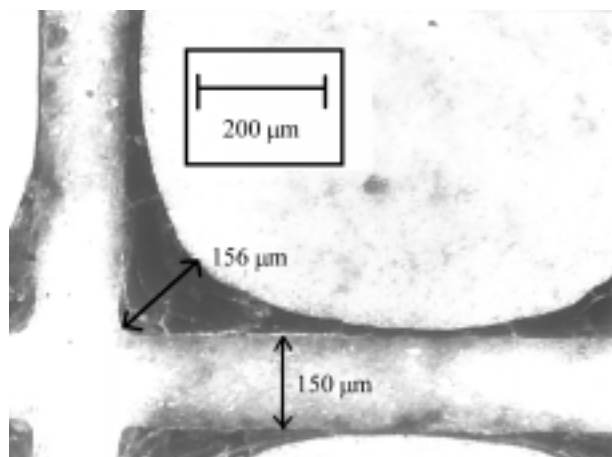


Abb. 5.3: Lichtmikroskopische Aufnahme (Aufsicht) der Beschichtung in der Ecke eines Wabenkanals des Modellkatalysators Pt/Al₂O₃ bei 100-facher Vergrößerung

der Fotografien und Bestimmung der Flächeninhalte mit dem Bildbearbeitungs-Programm Photopaint der Fa. Corel (USA) wird das Flächenverhältnis zwischen der Fläche der Beschichtung und dem Kanalquerschnitt von 1 mm² bei einer Beladung von 30 % zu 23% ermittelt. Die ermittelten mittleren Schichtdicken (Tabelle 5.5) fließen als wichtige Größen in die nachfolgenden Simulationen ein, da sie die Geometrie des Feststoffs im erstellten Modell ist. Die mikroskopischen Untersuchungen erfolgen an einem Lichtmikroskop vom Typ Reichert MEF4 M der Firma Leica/Bensheim.

Tab. 5.5: Mittlere Schichtdicken der Modellkatalysatoren, ermittelt durch Lichtmikroskopie

Katalysator: Pt/Al ₂ O ₃	-10	-20	-30
Mitt. Schichtdicken [μm]	15	30	70

5.2.7 Zusammenfassung

Abschließend sollen die erzielten Kenngrößen der hergestellten Modellkatalysatoren in Tabelle 5.6 noch einmal zusammengefasst werden:

Tab. 5.6: Übersicht der Kenngrößen der Modellkatalysatoren

Geometrie: L = 30 mm D = 20 mm						
Kanaldichte: 62 Kanäle/cm ²						
Katalysator: Pt/Al ₂ O ₃	-W2	-10	-20	-30	-Ba	-Ba/Pt
Washcoatmasse [g]:	1,73	0,56	1,12	1,69	1,82	1,85
BET [m ² /g]	175	170	172	181	154	165
Porenvolumen [ml/g]	0,72	0,69	0,72	0,71	0,46	0,49
Porosität [-]	0,62	0,63	0,61	0,65	0,54	0,56
Mitt. Porendurchmesser [nm]	10,4	10,1	10,7	10,3	9,8	10,1
Aktive Oberfläche [m ²]	2,29	0,86	1,20	2,06	–	1,94

6 Experimente zur HC-SCR

Die bereits im Projekt „DeNOx-Modell I“ durchgeführten Messungen zur Reduktion von NO_x mittels Kohlenwasserstoffen (HC-SCR) werden im Projekt „DeNOx-Modell II“ um weitere Messungen und Verfahren erweitert. Im Vordergrund stehen hierbei die Ermittlung weiterer Verifikationsdaten, wobei die Ausarbeitung verbesserter Meßmethoden eine wichtige Rolle spielt.

6.1 Einfluß von NO auf die Oxidation von Propen

Die Oxidation von Propen mit Sauerstoff als Hauptreaktion im Reaktionsnetzwerk der HC-SCR kann nicht unabhängig von der Anwesenheit der Stickstoffoxidspezies betrachtet werden. Die Anwesenheit von NO sollte die Reaktionsgeschwindigkeit der C₃H₆-O₂-Reaktion vermindern, da zumindest aktive Stellen am Platin vom NO belegt werden, und somit weniger Sorptionsplätze für das Propen und den adsorbierten Sauerstoff zur Verfügung stehen. Die auftretenden Effekte sollen daher im folgenden durch ausgewählte Messungen quantifiziert werden. Es werden im Integralreaktor Umsatz-Temperatur-Profile bei ausgewählten Sauerstoffkonzentrationen gemäß Tabelle 6.1 aufgenommen.

Tab. 6.1: Versuchsbedingungen für die Untersuchung der Propen-Oxidation mit und ohne Dosierung von NO am Modellkatalysator Pt/Al₂O₃-W2 im Integralreaktor

	NO [ppm]	C ₃ H ₆ [ppm]	O ₂ [Vol-%]	T [°C]	Volumenstrom [l/min]
Messreihe 1:	500	500	0,5	150–600	6
Messreihe 2:	500	500	2,0	150–600	6
Messreihe 3:	500	500	6,0	150–600	6
Messreihe 4:	0	500	0,5	150–600	6
Messreihe 5:	0	500	2,0	150–600	6
Messreihe 6:	0	500	6,0	150–600	6

In Abbildung 6.1 sind die Umsätze über den Temperaturen für die Meßreihen 3 und 6 aufgetragen. Bei Abwesenheit von NO verschiebt sich die Umsatzkurve des Propens um 45°C zu tieferen Temperaturen. Hier macht sich der Einfluß des NO durch eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit der Propen-Oxidation deutlich bemerkbar. Als weiterer Nebeneffekt werden bei Anwesenheit von NO im Zündbereich zwischen 220–260°C geringe

Konzentrationen an CO als Nebenprodukt der C_3H_6 -Oxidation gebildet, während CO bei Abwesenheit von NO nicht zu detektieren ist. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß auch die Oberflächenbedeckung mit adsorbiertem Sauerstoff durch die Belegung mit NO etwas zurückgedrängt wird, so daß bei der verlangsamten Oxidationsreaktion auch das Zwischenprodukt CO von der Oberfläche desorbieren kann.

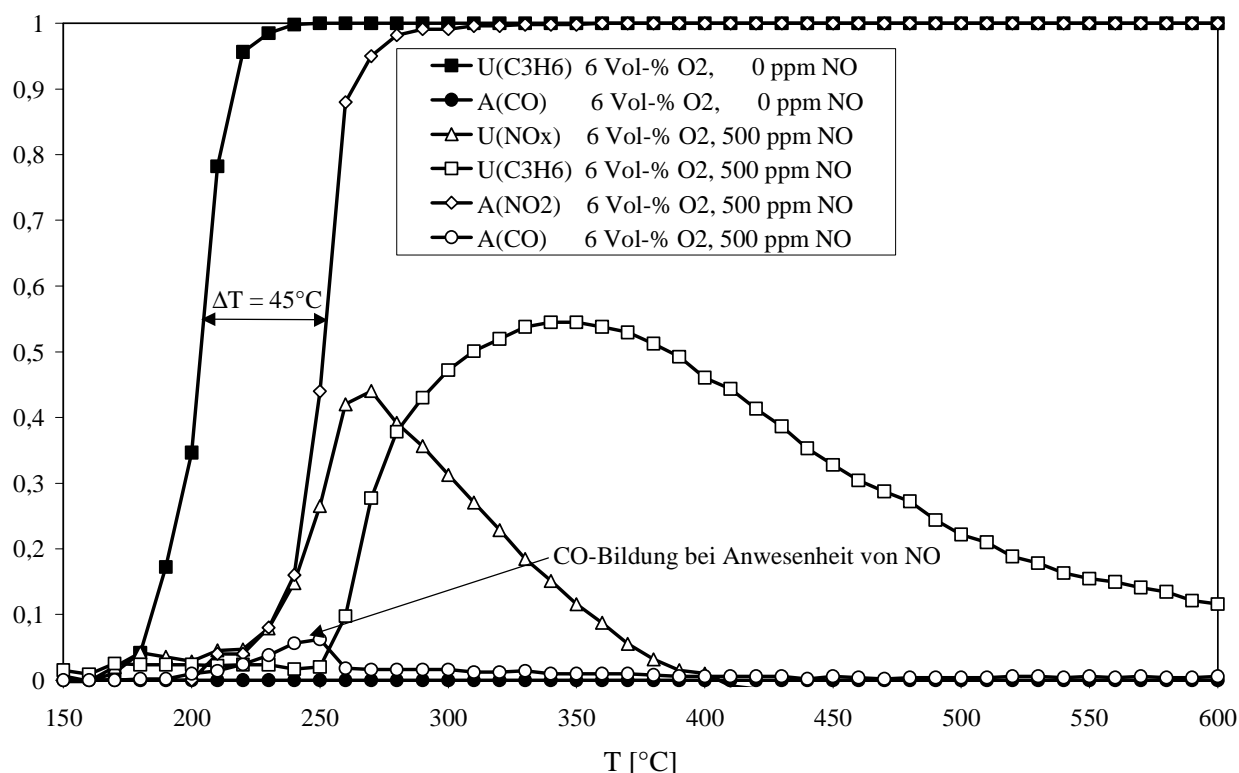


Abb. 6.1: Einfluß der Anwesenheit von NO_x auf das Umsatzverhalten der Propen-Oxidation im Integralreaktor

Bei systematischer Variation der Sauerstoffkonzentration (siehe Abbildung 6.2) verstärkt sich der Temperatur-Unterschied zwischen NO-freiem und NO-enthaltendem Modellabgas noch. Bei 0,5% O_2 im Bulk beträgt die Verschiebung bei analogen Umsätzen bereits 60°C, gegenüber einer Temperaturdifferenz von 45°C bei Anwesenheit von 6 Vol.-% Sauerstoff. In diesem Fall macht sich der inhibierende Effekt der Oberflächenbedeckung mit NO aufgrund der geringen Sauerstoffkonzentration noch wesentlich deutlicher bemerkbar. Im Fall eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus kann also von einer Konkurrenz um gemeinsame aktive Plätze ausgegangen werden.

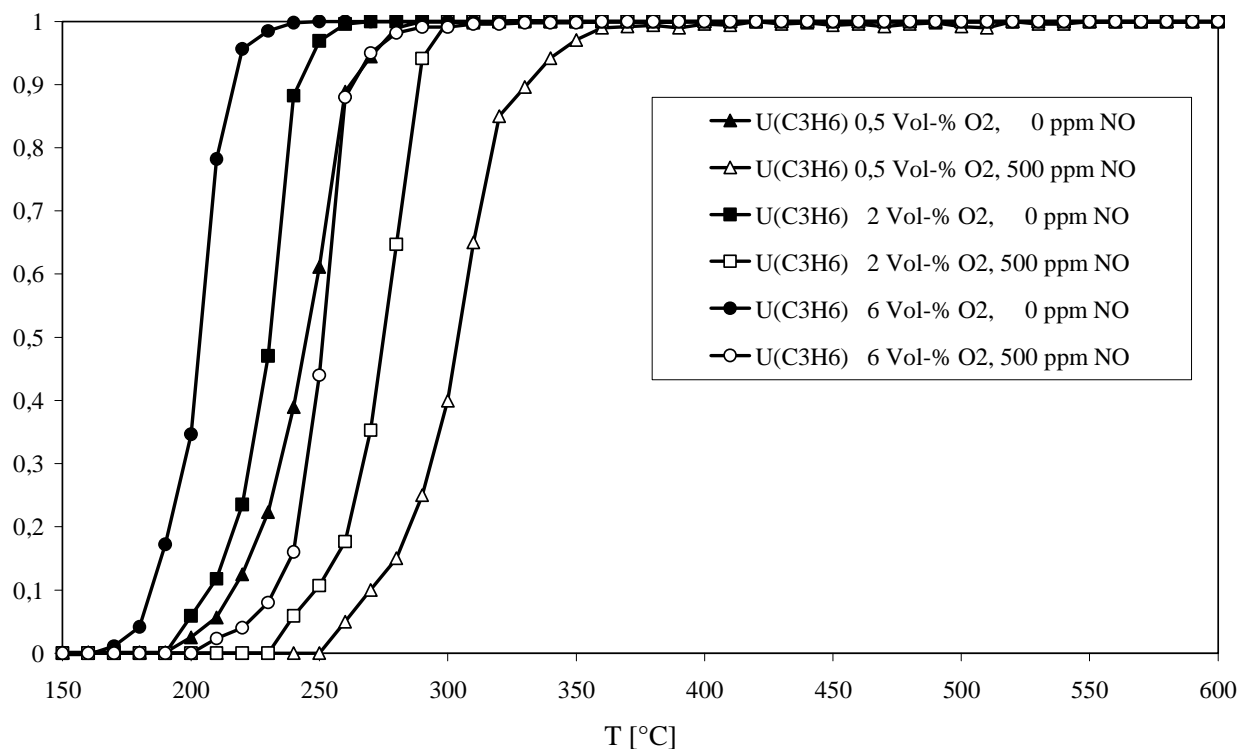


Abb. 6.2: Einfluß der Anwesenheit von NO_x auf das Umsatzverhalten der Propen-Oxidation im Integralreaktor

6.2 Verifikationsversuche für das detaillierte Porendiffusionsmodell des IWR

Das am IWR erstellte detaillierte 2D-Modell des Washcoats beschreibt die chemische Reaktion und Transportvorgänge innerhalb der Beschichtung des Monolithen. Da der Washcoat zweidimensional modelliert wird, können die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten und Diffusionsvorgänge abhängig von der Eindringtiefe in den Washcoat simuliert werden. Das Modell sollte daher das unterschiedliche Umsatzverhalten bei einer Änderung der Beschichtungsdicke vorhersagen können.

Um das erstellte Modell zu verifizieren, werden Pt/Al_2O_3 -Modellkatalysatoren mit unterschiedlicher Beladung und damit unterschiedlicher mittlerer Beschichtungsdicke und den sich ergebenden Charakterisierungsdaten gemäß Tabelle 6.2 präpariert. Die Bestimmung der mittleren Schichtdicken erfolgt mit lichtmikroskopischen Methoden an Querschnitten der Modellkatalysatoren.

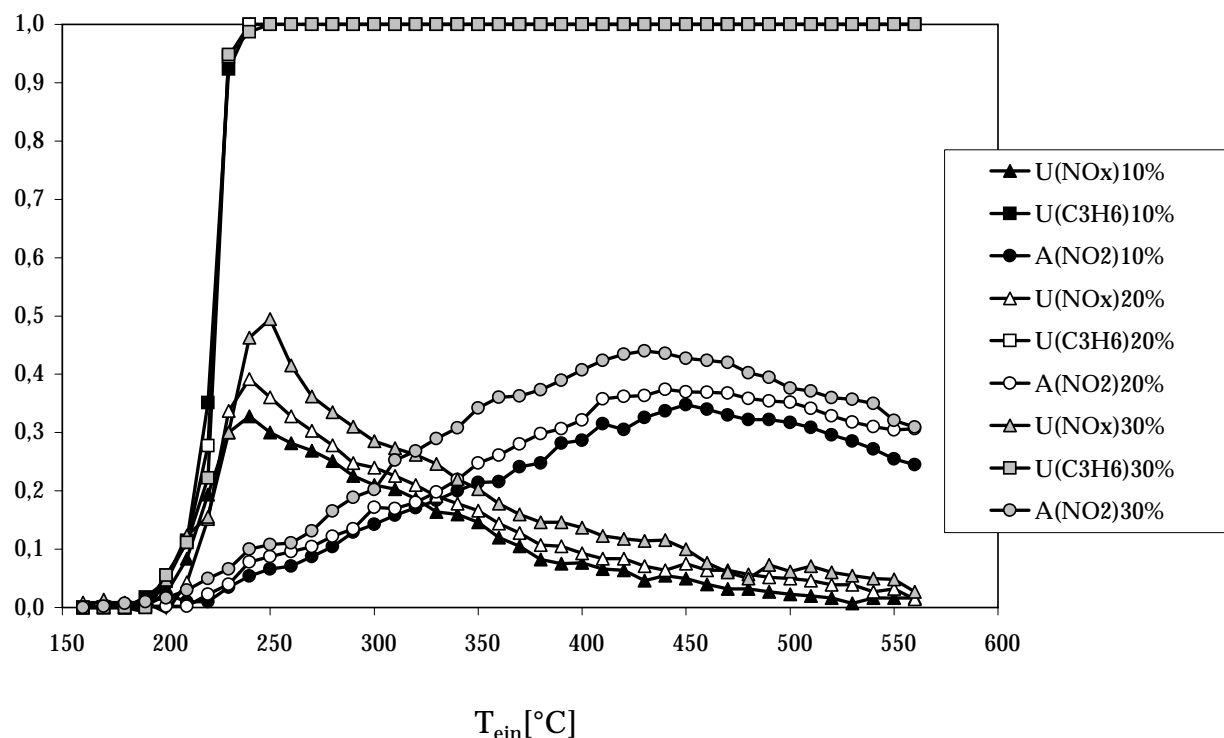


Abb. 6.3: Einfluß der Beschichtungsdicke von Pt/Al₂O₃ auf das Umsatzverhalten der HC-SCR im Integralreaktor

Tab. 6.2: Präparationsdaten und Charakterisierungsdaten der Modellkatalysatoren mit unterschiedlichen Beladungen

Beladung [%]	10	20	30
Aktive Oberfläche des Pt [m ²]	0,86	1,20	2,06
mittlere Schichtdicke [µm]	10	15	30

Mit den drei Modellkatalysatoren werden bei analogen Bedingungen Umsatz-Temperatur-Profile im Integralreaktor zu den Versuchsbedingungen nach Tabelle 6.3 aufgenommen.

Tab. 6.3: Bedingungen für die Untersuchungen an Modellkatalysatoren mit unterschiedlicher Massenbeladung im Integralreaktor

NO [ppm]	C ₃ H ₆ [ppm]	O ₂ [Vol-%]	T [°C]	Volumenstrom [l/min]
500	500	5,0	150–550	6

In Abbildung 6.3 sind die drei ermittelten Umsatz-Temperatur-Profile vergleichend aufgetragen. Die Kurven unterscheiden sich vor allem durch die Höhe der erzielten Umsätze, während sich kaum eine Verschiebung der Temperaturprofile feststellen läßt. Mit geringe-

rer Beladung sinken NO_x -Umsatz und NO_2 -Ausbeute etwas ab. Der geringe Einfluß der Beladung wird verständlich, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit der C_3H_6 -Oxidation rasch ausreichend hoch wird. Dann nehmen nur noch die Randbereiche des Washcoats hin zur Gasphase an der Reaktion teil, so daß sehr ähnliche Umsatz-Temperaturprofile resultieren. Der Porennutzungsgrad wird unter diesen Bedingungen sehr gering, so daß der größte Teil der Beschichtung nicht mehr an der Katalyse beteiligt ist.

6.3 Messungen mit Thermoelementen in den Kanälen von Monolithen

6.3.1 Temperaturprofile im stationären und instationären Zustand

Die Vermessung integral betriebener Wabenkatalysatoren kann stets nur das Summensignal von Temperatur und den Produktkonzentrationen nach Beendigung aller beteiligter Prozesse am Ausgang des Wabenkörpers ermitteln. Der Ablauf der chemischen Reaktionen entlang eines Kanals in einem Wabenkatalysator kann so nicht erfasst werden. Unterschiedliche Bedingungen in den Wabenkanälen durch radiale Temperaturgradienten in den Monolithen werden durch das integrale Messen ebenso wenig erkannt. Prinzipiell könnte durch Einsatz eines Hordenreaktors mit einer Abfolge von dünnen Katalysatorscheiben der Konzentrationsverlauf im einzelnen untersucht werden. Allerdings dürfte die Auftrennung des Wabenkörpers in kurze Bereiche zu kaum überwindbaren Schwierigkeiten aufgrund der Änderung der Strömungsverhältnisse führen, so dass diese Methodik für das untersuchte Modell-Reaktionssystem der HC-SCR nicht in Frage kommt. Alternativ kann aber wegen der hohen Wärmetönung der Oxidation von Propen zu Kohlendioxid an Pt der Reaktionsverlauf innerhalb der Wabenkanäle durch Temperaturmessungen verfolgt werden. Erste Untersuchungen mit einem derartigen Reaktor wurden 1997 von Marek et al. anhand der Oxidation von CO durchgeführt [1]. Der Einsatz im Projekt speziell angefertigter Thermoelemente mit 0,25 mm Durchmesser ermöglicht die störungsfreie Temperaturmessung in den Kanälen eines integral betriebenen Wabenkatalysators.

Durch den parallelen Einsatz von mehreren frei positionierbaren Thermoelementen können auch radiale Temperaturverteilungen über den gesamten untersuchten Monolithen gemessen werden. Abbildung 4.6 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Versuchsanordnung für die Temperaturmessungen mit einer 2D-Anordnung der beweglichen Thermoelemente. Die Messungen zur HC-SCR bei verschiedenen Volumenströmen in einem Einzelkanal zeigen (Abbildung 6.4), dass trotz gleicher Eingangstemperatur von $T = 250^\circ\text{C}$ sehr unterschiedliche Temperaturverläufe resultieren. Da die chemische Reaktion am Modellkatalysator bei der gewählten Temperatur noch recht langsam verläuft, macht sich der Einfluss des Volumenstroms deutlich bemerkbar. Bei sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeiten, entsprechend sehr hohen Temperaturen, (ohne Abbildung) werden die Unterschiede geringer, da hier auch bei hohen Volumenströmen die Reaktion nach wenigen Millimetern am Katalysatoreingang

abgeschlossen ist.

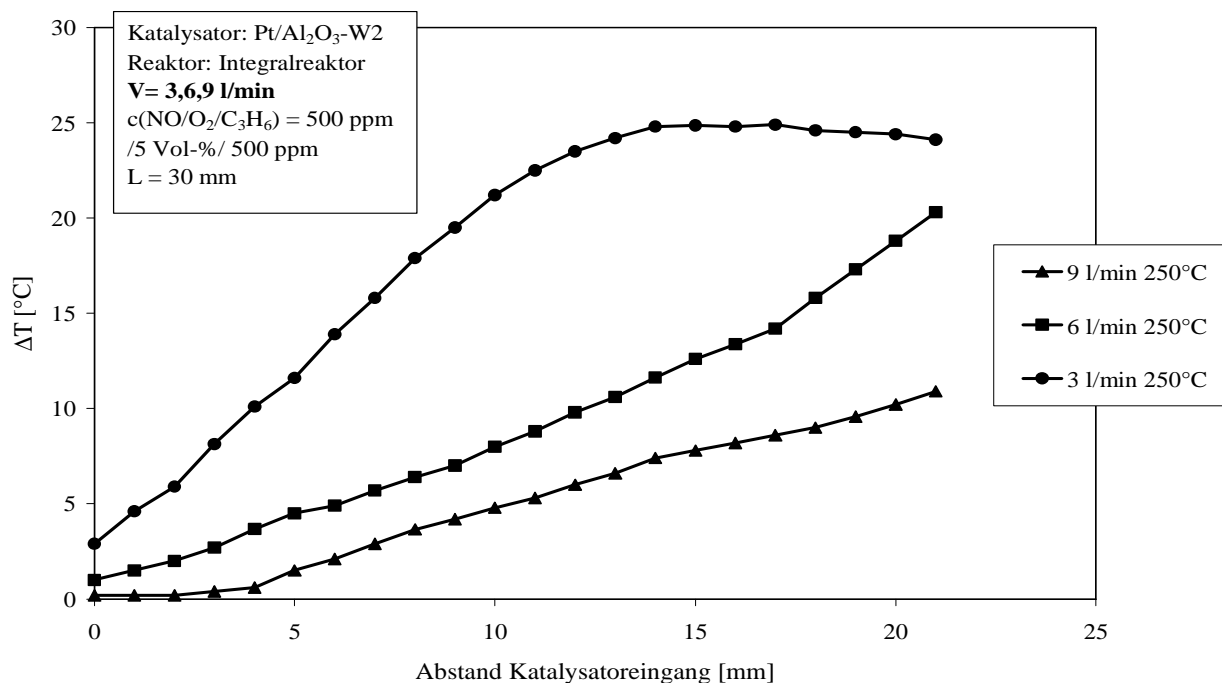


Abb. 6.4: Abhängigkeit der Temperaturprofile im stationären Zustand vom Volumenstrom

Die Messungen im stationären Zustand können vor allem Meßdaten über die Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Eingangstemperaturen als Kontrollmessungen für die Modellierung liefern. In Abbildung 6.5 sind die Temperaturverläufe bei Eingangstemperaturen von 200–300°C aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß am gewählten Modellkatalysator ab Eingangstemperaturen von etwa 230°C die chemischen Reaktionen einsetzen.

Auch instationäre Prozesse wie Kaltstartvorgänge oder Betriebswechsel können mit derartigen Temperaturmessungen erfasst werden. Hierfür werden wiederholt an allen gewählten Messorten die zeitlichen Temperaturverläufe bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen aufgenommen, so dass letztlich eine zeitliche Abfolge der Temperaturprofile in den Wabenkanälen aus den Daten abgeleitet werden kann. Abbildung 6.6 zeigt beispielhaft einen Modellversuch, bei dem auf einen vorgeheizten Katalysator bei $T = 250^\circ\text{C}$ zum Startzeitpunkt $t = 0$ s Propen enthaltendes Modellabgas trifft.

Die große Wärmekapazität des Feststoffs bewirkt, daß der stationäre Zustand nur sehr langsam erreicht wird. Nach 156 s ändert sich das Temperaturprofil nur noch wenig, hat aber den stationären Zustand noch nicht völlig erreicht. Anwendbar sind derartige Versuche auch bei der Untersuchung des Kaltstartverhaltens von Katalysatoren, etwa bei der Optimierung des Katalysatorverhaltens durch Sekundärmaßnahmen wie etwa Zusatzheizungen im Gasstrom oder am Katalysator.

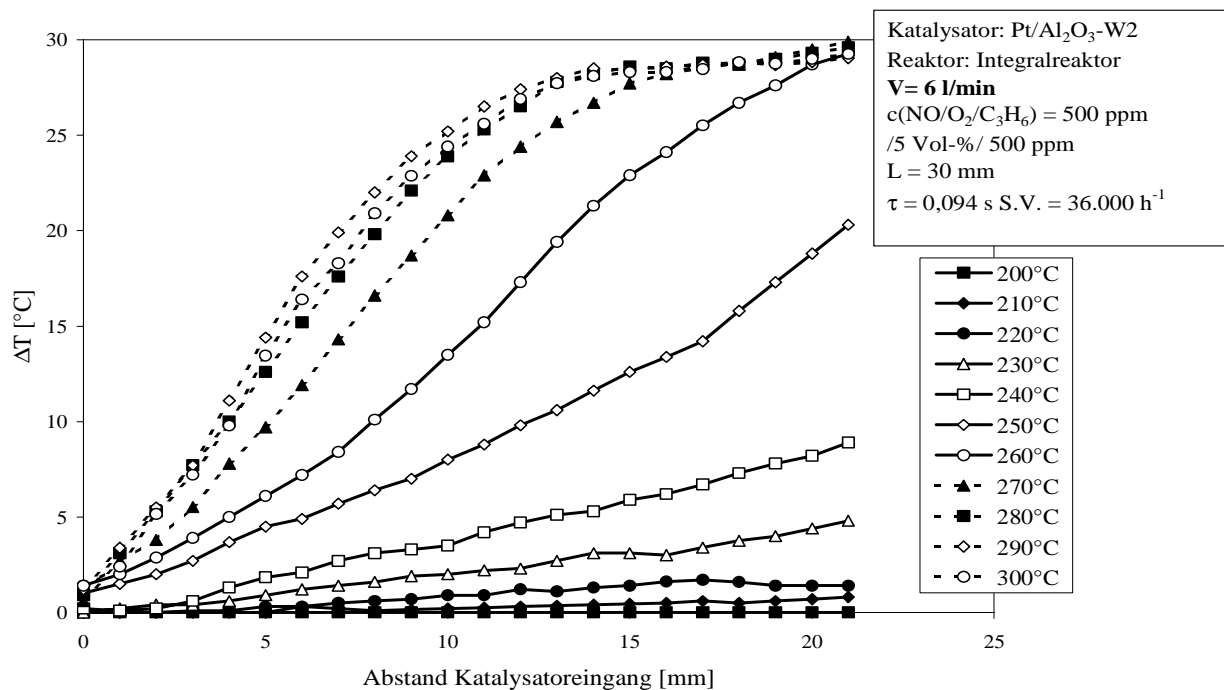


Abb. 6.5: Abhängigkeit der Temperaturprofile im stationären Zustand von der Gastemperatur am Katalysatoreingang

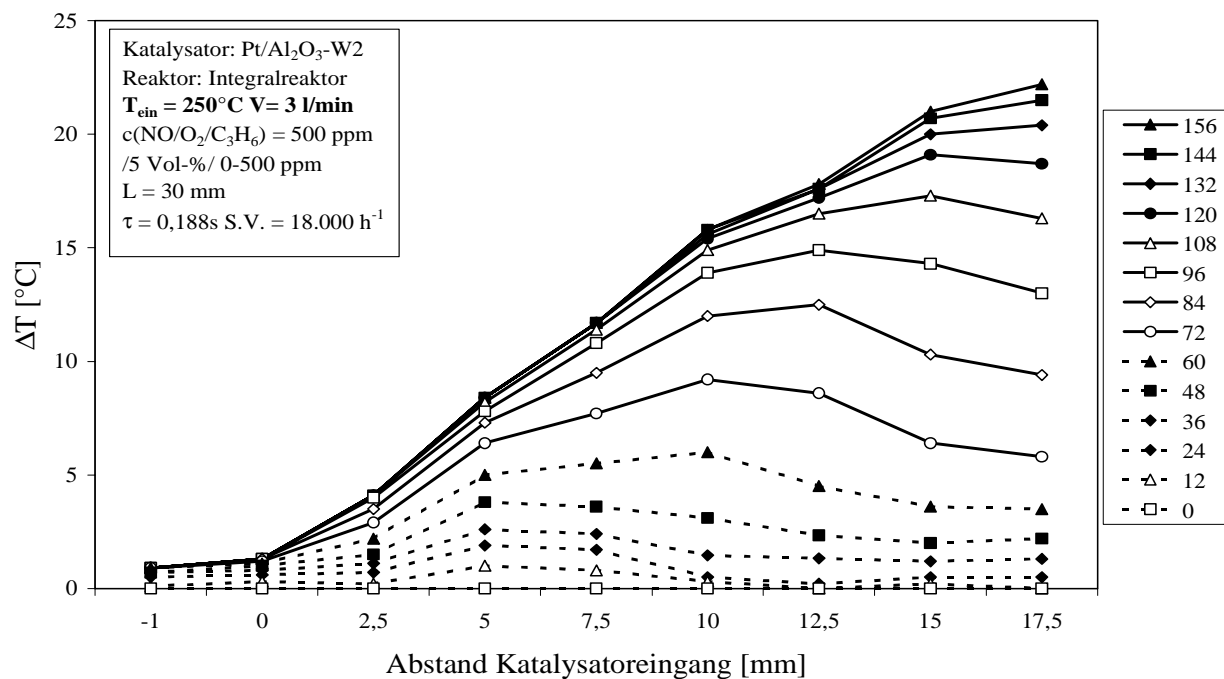


Abb. 6.6: Instationäre Temperaturprofile entlang eines Wabenkanals bei konstanten Eingangsbedingungen (Werte in der Legende sind abgelaufene Sekunden)

6.3.2 2D-Messungen der Temperaturverteilung in Monolithen

Im vorigen Kapitel wurden Temperaturmessungen innerhalb des zentralen Wabenkanals des ausgewählten Modellkatalysators durchgeführt. Für die numerische Simulation des Modellkatalysators ist hingegen auch von Interesse, ob die Simulation eines einzigen Wabenkanals repräsentativ für alle anderen Kanäle im Wabenkörper ist, so daß das Simulationsergebnis des Einzelkanals auf den gesamten Monolithen skaliert werden kann. Das mathematische Modell müßte sonst mit erheblichem Mehraufwand an Rechenleistung und Speicherbedarf auf diesen allgemeineren Fall ausgedehnt werden. Im Modellkatalysator können Wärmegradienten in radialer Richtung auftreten (Wärme fluß zur Reaktorwand hin), die die integralen Messungen verfälschen würden. Um dieses Problem zu untersuchen, werden in-situ-Messungen simultan mit mehreren Thermoelementen über einen Querschnitt des Modellkatalysators Pt-Al₂O₃-W2 durchgeführt. Die experimentelle Vorgehensweise ist ansonsten analog zu den Versuchen am Einzelkanal im vorigen Kapitel.

Der Aufbau der Thermoelementphalanx erfolgt in Form einer Aneinanderreihung von 11 NiCr-Ni-Thermoelementen, die in jedem zweiten Kanal des Modellkatalysators Pt/Al₂O₃-W2 versetzt plaziert sind. So kann ein radiales Temperaturprofil über den gesamten Katalysatorquerschnitt im laufenden Betrieb aufgenommen werden. Die geschilderte Anordnung der Thermoelemente ist in Abbildung 6.7 schematisch dargestellt.

	o		o		o		o		o		o	
		o		o		o		o		o		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13

Abb. 6.7: Schematische Darstellung der Wabenkanäle des Modellkatalysators als Aufsicht mit der durchnummerierten 2D-Anordnung der Thermoelemente

Die leicht versetzte Anordnung ist durch den mechanischen Aufbau der Thermoelemente bedingt, da die elektrischen Anschlüsse der Thermoelemente nicht auf Durchmesser unter 2 mm verkleinert werden können. Trotzdem kann angenommen werden, daß der geringe Versatz von etwa 1,5 mm die Messung nicht verfälscht. Es werden zwei Scharen von Temperaturprofilen bei zwei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten durchgeführt. Die Messung bei 3 l/min (als Versuch 1 bezeichnet) ist dabei der Extremfall im verwendeten Integralreaktor, da sich bei sehr geringen Volumenströmen radiale Temperaturgradienten besonders bemerkbar machen sollten. Eine zweite Messung erfolgt bei einem Volumenstrom von $\dot{V} = 61$ l/min. Die Versuchsbedingungen der durchgeführten Messungen sind in Tabelle 6.4 aufgelistet.

Tab. 6.4: Versuchsbedingungen^a für die Temperaturmessungen innerhalb einer Wabenkanalphanax des Modellkatalysators Pt/Al₂O₃-W2 im Integralreaktor

Eingang:	NO [ppm]	C ₃ H ₆ [ppm]	O ₂ [Vol-%]	T [°C]	Volumenstrom [l/min]
Versuch 1:	500	500	5	250	3
Versuch 2:	500	500	5	250	6

Die Meßergebnisse von Versuch 1 bei $\dot{V} = 3$ l/min in Abbildung 6.8 zeigen eine recht einheitliche Temperaturfront parallel zum Katalysatoreingang, die nur im hinteren Teil des untersuchten Modellkatalysators hin zur Reaktorwand einen leichten Abfall nach außen zeigt. Somit treten zwar schwache Temperatureffekte im Laborreaktor auf, diese liegen aber innerhalb von maximal 1–3°C Temperaturdifferenz. Versuch 2 bei $\dot{V} = 6$ l/min (Abbildung 6.9) zeigt ein analoges Verhalten. Der verdoppelte Volumenstrom verbreitert zwar die Temperaturzonen, wie es bereits bei den Messungen im Einzelkanal bei stationärem Betrieb zu beobachten ist. Aber die Isothermen verlaufen ebenso parallel zum Katalysatoreinlaß. Somit können die Einzelkanalmessungen in guter Näherung als repräsentativ für den ganzen Modellkatalysator gelten.

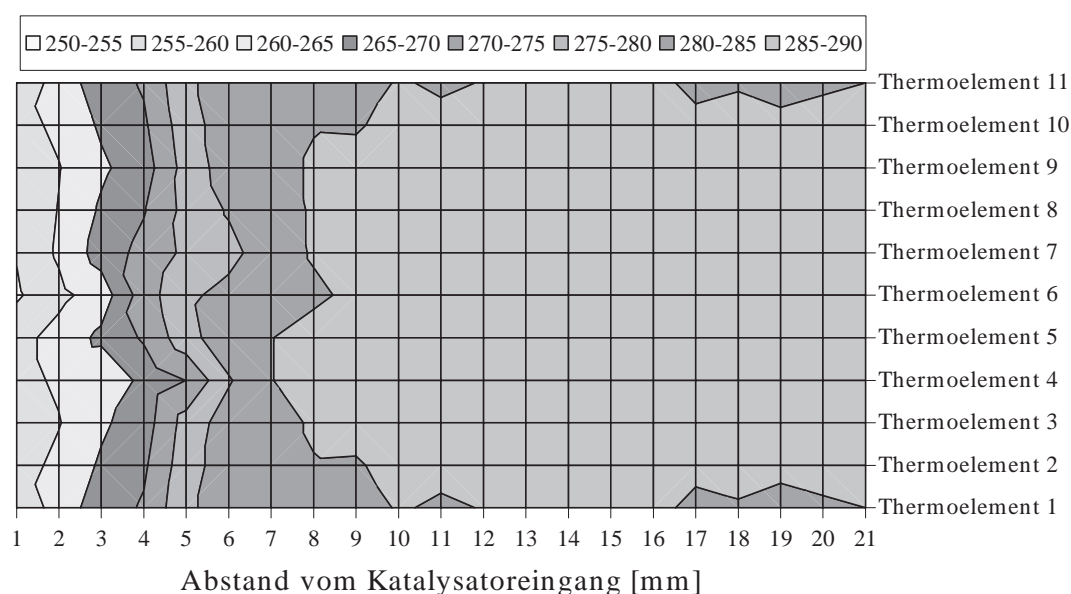


Abb. 6.8: Darstellung der 2D-Temperaturmessung in den Wabenkanälen des Modellkatalysators bei einem Gasstrom von $\dot{V} = 3$ l/min als axialer Querschnitt durch den Monolithen. Werte in der Legende sind die lokalen Temperaturen in °C.

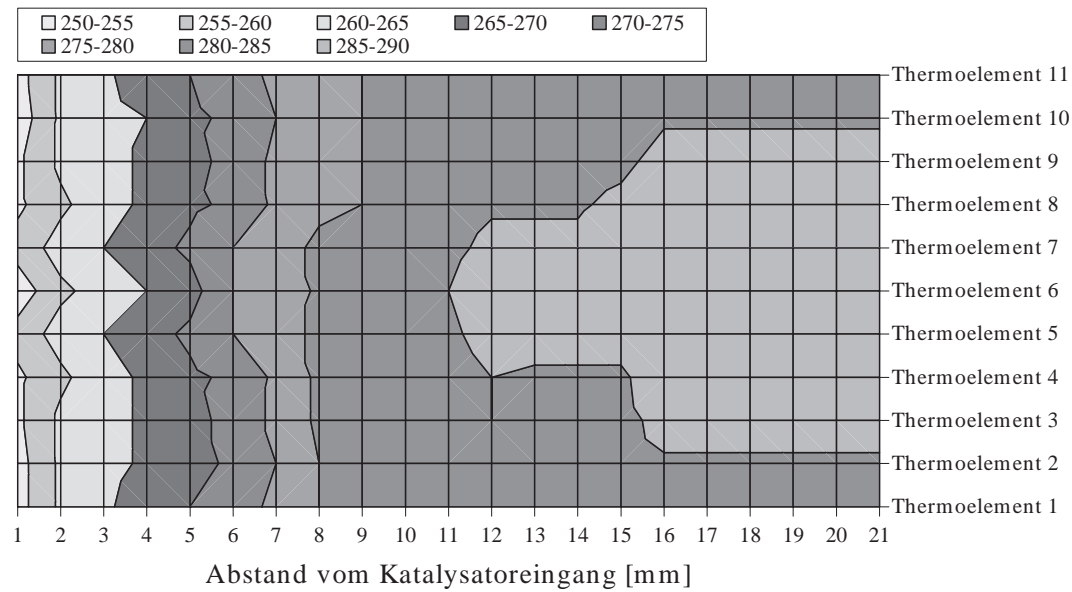


Abb. 6.9: Darstellung der 2D-Temperaturmessung in den Wabenkanälen des Modellkatalysators bei einem Gasstrom von $\dot{V} = 61/\text{min}$ als axialer Querschnitt durch den Monolithen. Werte in der Legende sind die lokalen Temperaturen in $^{\circ}\text{C}$.

7 Experimente zum Speicherkatalysator

Im letzten Projektabschnitt wurden Versuche an Ba/Al₂O₃ und Ba/Pt/Al₂O₃-Katalysatoren durchgeführt. Die Versuche dienen zum einen der Aufklärung mechanistischer Aspekte, zum anderen als Verifikationsversuche für die Modellierung am IWR.

7.1 Global-Kinetik der nicht-katalysierten Zersetzung von BaNO₃ und BaCO₃

Im letzten Projektabschnitt wurden Versuche an Ba/Al₂O₃ und Ba/Pt/Al₂O₃-Katalysatoren durchgeführt. Die Versuche dienen zum einen der Aufklärung mechanistischer Aspekte der Vorgänge an Speicherkatalysatoren, zum anderen als Verifikationsversuche für die Modellierung am IWR (siehe folgendes Kapitel). Die detaillierte Modellierung eines instationären Systems, wie es bei Speicher-Reduktions-Katalysatoren vorliegt, kann nur dann gelingen, wenn grundlegende Daten über die chemischen Eigenschaften der beteiligten Komponenten vorliegen. Bei diesen Untersuchungen wird Bariumoxid als Modellsubstanz einer gegenüber NO_x speicherfähigen Komponente ausgewählt. Die ersten im Projekt „DeNO_x-Modell II“ durchgeführten Untersuchungen beschäftigen sich mit der nicht-katalysierten Zersetzung der beim Speichervorgang gebildeten Nitrate beziehungsweise der ansonsten überwiegend vorliegenden Carbonate. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Vorgänge werden für die Modellierung des Gesamtprozesses am IWR eingesetzt. Da die kinetischen Daten des Reaktionsnetzwerks der thermischen Zersetzung noch unzureichend bekannt ist, werden die thermischen Zersetzungen durch Formalkinetiken modelliert. Die Zersetzungsgeschwindigkeiten der Feststoffe werden mittels Versuchen in einer empfindlichen Thermowaage durch die thermische Zersetzung von Pulverproben ermittelt.

Im ersten Experiment wird Bariumnitrat als Pulver in einer Thermowaage unter strömendem Stickstoff bei verschiedenen Aufheizraten zersetzt. Die resultierenden Massenabnahmen pro Zeit sind abhängig von der Aufheizrate. Über ein mathematisches Auswerteverfahren (siehe Kapitel 3.5) kann die Formalkinetik in Form eines einfachen Arrhenius-Ansatzes gewonnen werden. Die formalen Parameter der Aktivierungsenergie E_a und des präexponentiellen Faktors A werden über ein Parameterschätzverfahren bestimmt [41]. Aus den

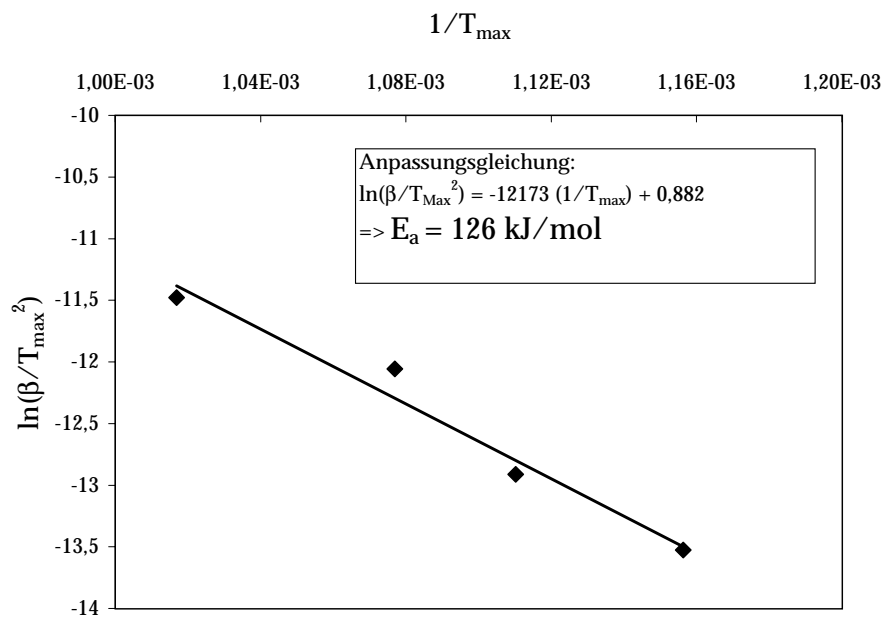


Abb. 7.1: Bestimmung der Aktivierungsenergie der Zersetzung von Bariumnitrat

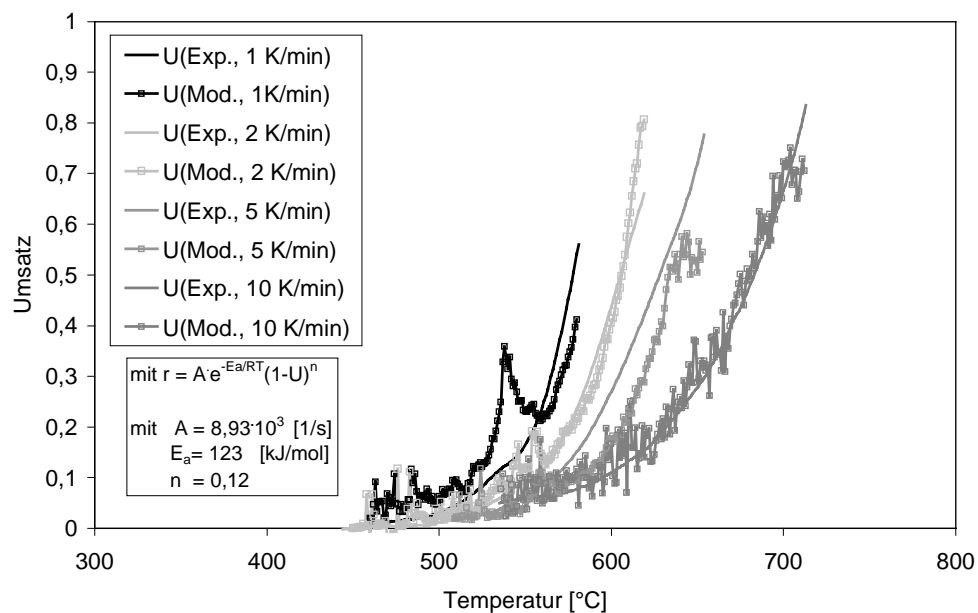


Abb. 7.2: Bestimmung der kinetischen Parameter der Zersetzung von Bariumnitrat durch Parameterschätzung

Punkten maximaler Umsetzungsgeschwindigkeit, also an den Wendepunkten der Umsatzfunktionen, kann die Aktivierungsenergie E_a ermittelt werden. Die entsprechend aufgetragenen Punkte sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Für Bariumnitrat ergibt sich aus der Steigung der Regressionsgeraden eine Aktivierungsenergie von 126 kJ/mol.

In Abbildung 7.2 sind die experimentell bestimmten und die modellierten Reaktionsgeschwindigkeiten als Umsatzfunktionen dargestellt. Es zeigt sich, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit durch den gewählten global-kinetischen Ansatz zufriedenstellend vorhergesagt werden kann. Die im Vergleich zu den experimentell ermittelten Umsatzkurven $U(\text{Exp.},i)$ streuenden modellierten Werte $U(\text{Mod.},i)$ resultieren aus Anpassung der Modellgleichung an die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten der Zersetzung. Die durch das Parameterschätzverfahren ermittelte Aktivierungsenergie von 123 kJ/mol ist in guter Übereinstimmung mit den zuvor erhaltenen 126 kJ/mol aus der Auftragung der maximalen Zersetzungsgeschwindigkeiten.

Im einer zweiten Versuchsreihe wird in analoger Vorgehensweise wie bei der thermischen Zersetzung des Bariumnitrat die Zersetzung von Bariumcarbonats untersucht, das im CO_2 -reichen Abgas rasch nach Gleichung 7.1 gebildet wird.



Aus den maximalen Zersetzungsgeschwindigkeiten bei den vier ausgewählten Aufheizraten (1–10 K/min) kann jeweils wieder nach der oben genannten Methode über die Steigung der Regressionsgerade die Aktivierungsenergie E_a der Zersetzungsreaktion zu 306 kJ/mol ermittelt werden (Abbildung 7.3). Die in Abhängigkeit von der Aufheizrate gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Abbildung 7.4 mit den modellierten Werten in Relation gesetzt und zeigen eine zufriedenstellende Übereinstimmung im Rahmen der verwendeten Formalkinetik. Eine detailliertere Kinetik erfordert die Bestimmung der kinetischen Parameter der Einzelreaktion bei der Zersetzung, so daß erst mit einer erweiterten Analytik wie einem Mikrokalorimeter oder quantenmechanischen Berechnungen im Folgeprojekt „DeNOx-Modell II“ verbesserte Ergebnisse zu erzielen sind.

7.2 Speicher-Reduktions-Zyklen in wasserhaltigem Modellabgas

Die Modellierung und Simulation der Speicherkomponenten am IWR benötigt Meßdaten, um das entstehende Modell der instationären Speicherprozesse zu verbessern und zu verifizieren. Da das Modell des IWR bereits einen sehr detaillierten Mechanismus der chemischen Reaktionen von C_3H_6 an Pt enthält (entwickelt im Projekt „DeNOx-Modell I“), können realitätsnahe Abgaszusammensetzungen am Modellkatalysator Ba/Pt/ Al_2O_3 eingesetzt werden. Als Verifikationsmessungen werden Speicher-Reduktions-Zyklen mit einer

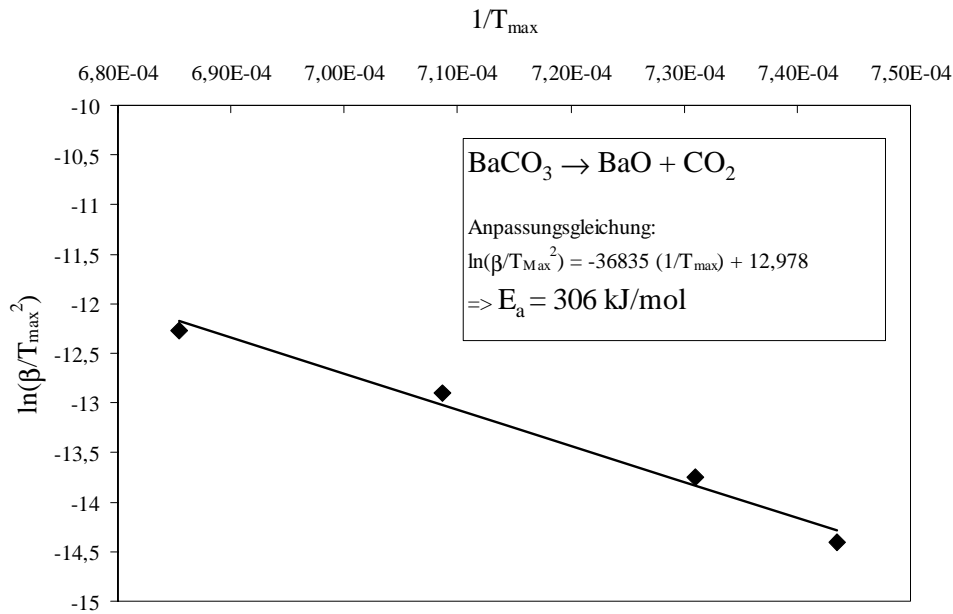


Abb. 7.3: Bestimmung der Aktivierungsenergie der Zersetzung von Bariumcarbonat

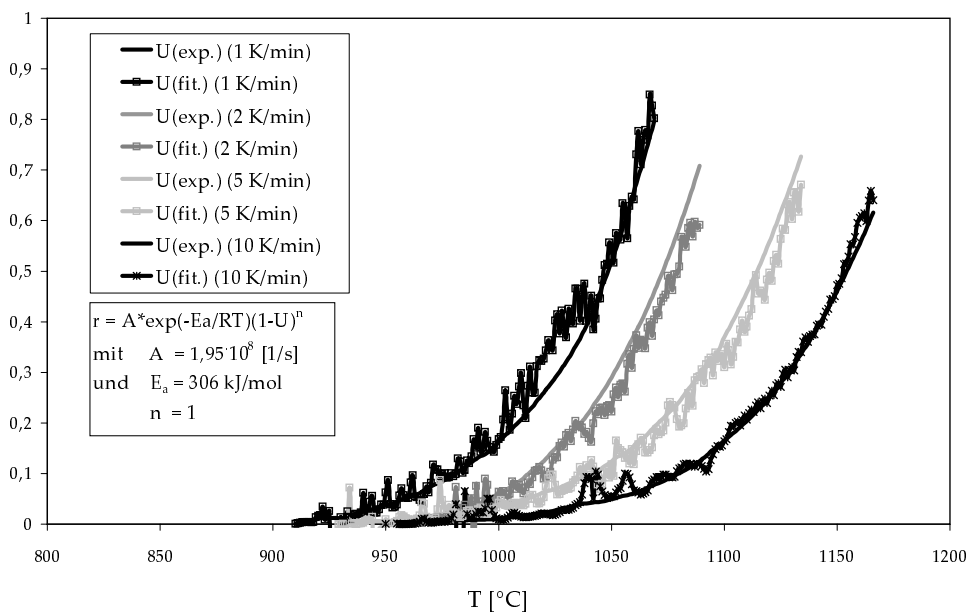


Abb. 7.4: Bestimmung der kinetischen Parameter der Zersetzung von Bariumcarbonat durch Parameterschätzung

realen motorischen Abgasen nachempfundenen Zusammensetzung des Modell-Abgases gemäß Tabelle 7.1 am gewählten Modellkatalysator mit und ohne Wasserdampf eingesetzt. Die Zykluszeiten betragen in den Versuchsreihen jeweils 60 oder 120 s in der Speicherphase, sowie 10 s in der Reduktionsphase. Die relativ lange Reduktionsdauer wird durch das Verweilzeitverhalten der verwendeten Versuchsanlage diktiert. Die chemischen Spezies werden mit einem Massenspektrometer in hoher zeitlicher Auflösung (etwa 800 ms) detektiert.

Tab. 7.1: Modellabgaszusammensetzungen der Speicher- und Reduktionsphasen

λ	NO [ppm]	C ₃ H ₆ [ppm]	CO [Vol.-%]	CO ₂ [Vol.-%]	H ₂ O [Vol.-%]	N ₂ [Vol.-%]
2,5	500	0	0	10	0/10	Rest
0,9	0	2000	3,9	10	0/10	Rest

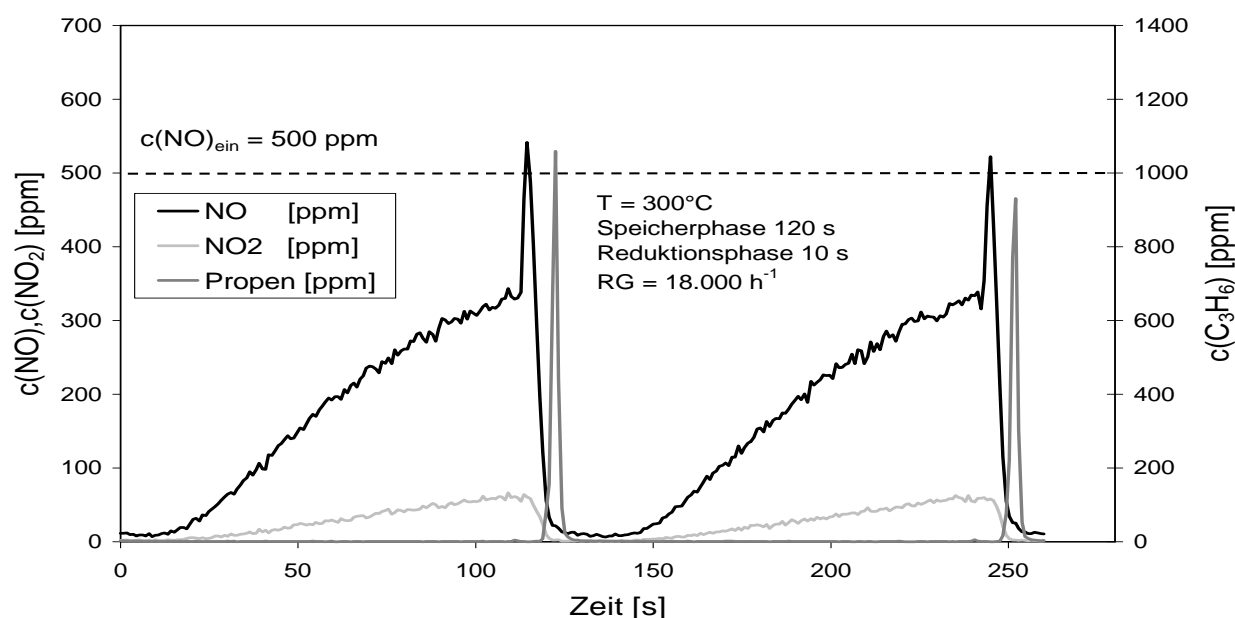


Abb. 7.5: Mit dem Massenspektrometer gemessene Konzentrationsprofile am Modellkatalysator Ba/Pt/Al₂O₃ bei T = 300°C mit 120 s Einspeicherung und 10 s Reduktion mit Wasser

In den folgenden Abbildungen 7.5 bis 7.7 sind drei ausgewählte Versuchsergebnisse dargestellt. Abbildung 7.5 zeigt die Konzentrationsverläufe bei einer eingestellten Katalysatortemperatur von 300°C und einer Raumgeschwindigkeit von 18.000 h⁻¹. Im Vergleich zur Messung ohne Wasserdampf bei ansonsten gleichen Bedingungen (Abbildung 7.6) wird ein wesentlich geringerer Anteil an NO₂ gebildet, daß heißt die Bildung von NO₂ am Pt wird am Katalysator Pt/Ba/Al₂O₃ in Anwesenheit von Wasser am verwendeten Modellkatalysator unterdrückt. Bei der Messung mit einer Reaktionstemperatur von 350°C (Abbildung 7.7) erfolgt der Durchbruch des NO_x langsamer, was auf den erhöhten NO₂-Anteil durch die Oxidation von NO an Pt bei dieser Temperatur an den verwendeten Modellkatalysatoren

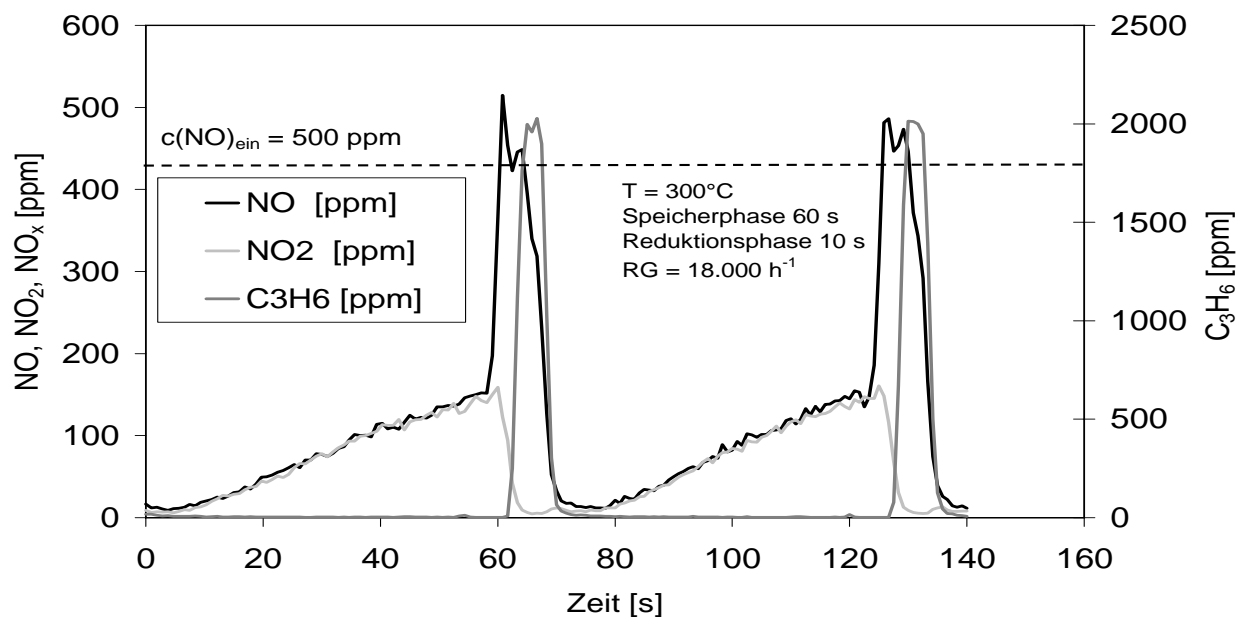


Abb. 7.6: Mit dem Massenspektrometer gemessene Konzentrationsprofile am Modellkatalysator Ba/Pt/Al₂O₃ bei $T = 300^\circ\text{C}$ mit 60 s Einspeicherung und 10 s Reduktion ohne Wasser

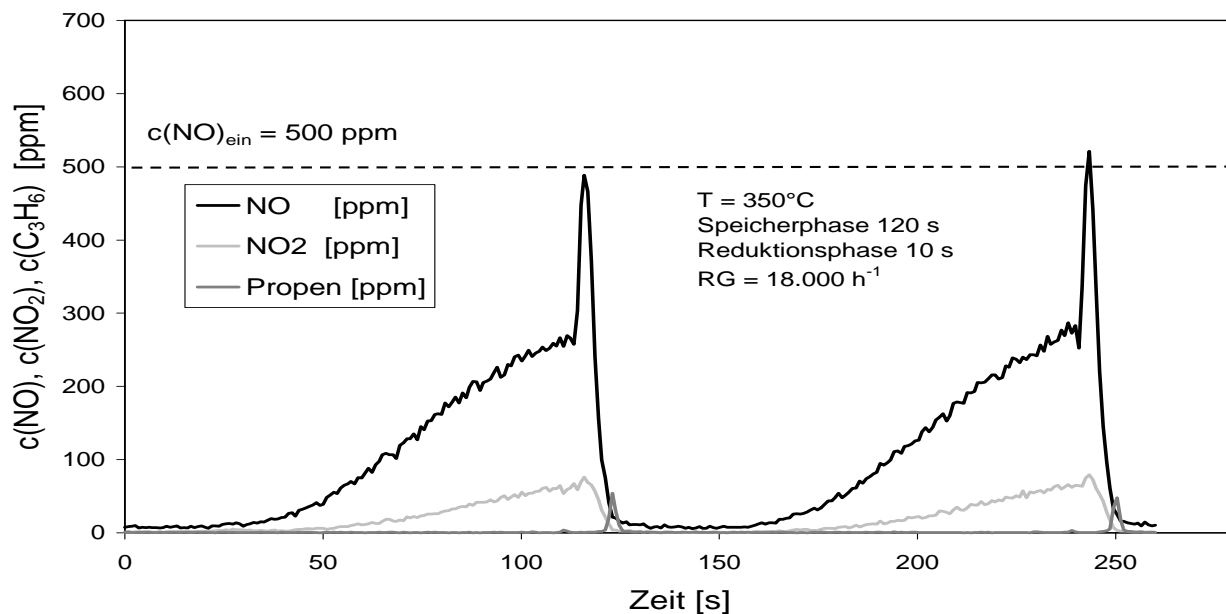


Abb. 7.7: Mit dem Massenspektrometer gemessene Konzentrationsprofile am Modellkatalysator Ba/Pt/Al₂O₃ bei $T = 350^\circ\text{C}$ mit 120 s Einspeicherung und 10 s Reduktion mit Wasser

zurückzuführen ist. Bei dieser Temperatur beträgt nach 120 s Speicherphase der Anteil an NO_x etwa 330 ppm (ausgehend von 500 ppm NO_x im Feed-Gas), während im Vergleich dazu bei einer Katalysatortemperatur von 300°C nach 120 s etwa 380 ppm erreicht werden.



Die bei den Messungen mit 10 Vol.-% Wasserdampf mit steigender Reaktionstemperatur verstärkt auftretende Abnahme des durchbrechenden Propens könnte durch eine Shift-Reaktion nach Gleichung 7.2 verursacht werden.

8 Modellierung und Simulation am IWR

8.1 Grundlagen der Modellierung

Gegenstand der Modellierung am IWR ist ein Wabenkatalysator. Ein einzelner Kanal (Wabe) des Katalysators dient als Modell zur Beschreibung der Prozesse im Katalysator. Die im katalytischen Kanal ablaufenden Prozesse sind in Abbildung 8.1 skizziert und lassen sich wie folgt gliedern :

- Transport der chemischen Spezies in der Gasphase durch Konvektion
- Transport der chemischen Spezies zur Katalysatoroberfläche durch Diffusion in der Gasphase und im Washcoat
- Adsorption gasförmiger Spezies an der Katalysatoroberfläche
- Reaktionen adsorbierter Spezies entweder untereinander oder mit Spezies aus der Gasphase
- Speicherung chemischer Spezies (z. B. NO, NO₂ oder O₂) auf Oberflächenspeicherstellen
- Entladung von Oberflächenspeicherstellen
- Transport der Produkte durch Diffusion und Konvektion in der Gasphase

Die Modellierung des Gesamtsystems gliedert sich somit in die Modellierung des Transports bzw. der Strömung durch die Wabenkanäle und in die Modellierung der chemischen Reaktionen (Gasphasenreaktionen sind für diese Modellierung nicht relevant). Die Erstellung eines Modells mit prädiktivem Charakter macht es notwendig, einen physikalisch und chemisch fundierten Ansatz zu wählen. Dieser besteht aus der detaillierten Modellierung des Transports und der Modellierung der chemischen Kinetik durch Elementarreaktionen. Dieser Ansatz ist durch folgende Überlegungen motiviert:

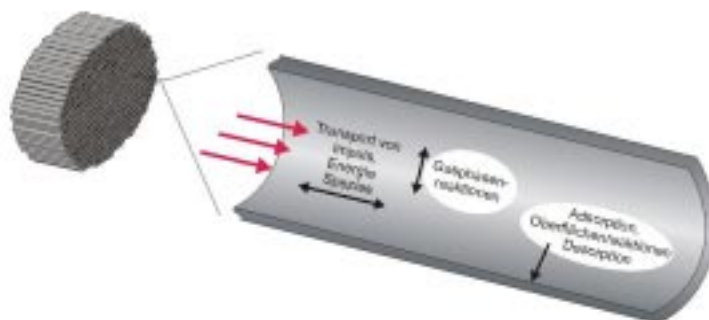


Abb. 8.1: Physikalische und chemische Prozesse in einem katalytischen Kanal

Eine detaillierte Beschreibung von Transport und chemischer Kinetik erlaubt die Verknüpfung von globalen Ergebnissen mit physikalischen Parametern auf molekularer Ebene. Dies ermöglicht Hinweise darauf, welche Eigenschaften des Katalysators zur Funktionsverbesserung modifiziert werden müssen. Eine detaillierte Beschreibung von Transport und chemischer Kinetik erlaubt die Extrapolation der Ergebnisse zu nicht untersuchten Arbeitsbedingungen, da die benutzten molekularen Parameter - im Gegensatz zur Situation bei Verwendung globaler Modelle - nicht von diesen Bedingungen abhängen. Interaktionen (Konkurrenzen, variierende Reaktionspfade) aufgrund variierender äußerer Bedingungen (Abgaszusammensetzung (mager/fett), Raumgeschwindigkeit u. a.) können durch auf Elementarreaktionen basierenden Reaktionsmechanismen beschrieben und interpretiert werden.

8.2 Modellierung der Reaktionskinetik

8.2.1 Elementarreaktionen

Die Modellierung der chemischen Vorgänge basiert auf molekular ablaufenden Elementarreaktionen. Unter einer Elementarreaktion versteht man, daß die Reaktion auf molekularer Ebene genau so abläuft, wie es die Reaktionsgleichung beschreibt. Der Vorteil dieses Ansatzes ist, daß die Reaktionsordnung unabhängig von den Versuchsbedingungen der Reaktionsmolekularität entspricht und die sich die Zeitgesetze leicht ableiten lassen. Dagegen besitzen globale Reaktionen i. allg. eine nicht ganzzahlige Reaktionsordnung und komplizierte Zeitgesetze, die sich auf Bereiche, in denen keine Messungen vorliegen, nur unzuverlässig extrapolieren lassen. Auch eine Verknüpfung globaler Ergebnisse mit Parametern auf molekularer Ebene ist mit globalen Reaktionen nicht möglich. Die Verwendung von Elementarreaktionen erfordert jedoch die Kenntnis der Geschwindigkeitskoeffizienten für jede einzelne Reaktion. Desweiteren steigt der numerische Aufwand durch die Vielzahl der Reaktionen erheblich. Dies macht die Verwendung spezieller effizienter Löser notwendig.

Bei der Modellierung der Chemie im Wabenkatalysator können aufgrund der geringen Aufenthaltszeit, der herrschenden Temperatur und Druck Gasphasenreaktionen vernachlässigt werden. Deshalb wird im folgenden nur auf die Modellierung von Oberflächenreaktionen (heterogene Reaktionen) eingegangen.

8.2.2 Modellierung heterogener Reaktionen

Allgemein läßt sich der Reaktionsmechanismus in der folgenden Form angeben:



Es sind ν'_{ik} und ν''_{ik} die stöchiometrischen Koeffizienten der Spezies i in der Reaktion k , χ_i die Teilchensymbole, N_g die Zahl der Gasphasenspezies, N_s die Zahl der Oberflächenpezies und K_s die Gesamtzahl der Oberflächenreaktionen. Die Geschwindigkeit mit der eine Elementareaktion abläuft wird durch den Geschwindigkeitskoeffizienten k_{f_k} bestimmt. Damit ergibt sich für die Bildungsraten \dot{s}_i der Spezies i folgendes Gleichungssystem

$$\dot{s}_i = \sum_{k=1}^{K_s} \nu_{ik} k_{f_k} \prod_{j=1}^{N_g+N_s} [\chi_j]^{\nu'_{jk}} \quad (i = 1, N_g + N_s) \quad (8.2)$$

mit $\nu_{ik} = \nu''_{ik} - \nu'_{ik}$ und $[\chi_i]$ als Konzentration der Spezies i .

Die Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten k_{f_k} wird durch ein modifiziertes Arrheniusgesetz beschrieben [50]

$$k_{f_k} = A_k T^{\beta_k} \exp \left[\frac{-E_{a_k}}{RT} \right] g(\Theta_1, \dots, \Theta_{N_s}) \quad (8.3)$$

Der Faktor $g(\Theta_1, \dots, \Theta_{N_s})$ berücksichtigt, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten auch noch vom Bedeckungszustand der Oberfläche abhängen können. So können Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen zur Enthalpieänderung der adsorbierten Spezies führen. Dies bewirkt bei repulsiver (attraktiver) Wechselwirkung i. allg. eine Verringerung (Vergrößerung) der Desorptionsenergie. Zur Modellierung der Bedeckungsabhängigkeiten wird die folgende funktionale Form gewählt

$$g(\Theta_1, \dots, \Theta_{N_s}) = \prod_{i=1}^{N_s} \Theta_i^{\mu_{i_k}} \exp \left[\frac{\epsilon_{i_k} \Theta_i}{RT} \right] \quad (8.4)$$

In diesem Ausdruck dient μ_{i_k} als Parameter für veränderte Reaktionsordnungen und ϵ_{i_k} zur Beschreibung bedeckungsabhängiger Aktivierungsenergien. ϵ_{i_k} ist der Wert, um den sich die Aktivierungsenergie E_{a_k} bei vollständiger Bedeckung mit Spezies i ändert. In den in

diesem Projekt verwendeten Mechanismen sind die Parameter μ_{i_k} , ϵ_{i_k} und β_k , wenn nicht anders angegeben, gleich null.

Der Geschwindigkeitskoeffizient für die Rückreaktion wird entweder direkt in der Form von Gleichung 8.3 angegeben oder aus der Gleichgewichtskonstanten berechnet. Die Gleichgewichtskonstante K_{c_k} leitet sich aus der Änderung der molaren freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G_k^0$ bei einem Druck von $p_{atm} = 1$ atm und den belegten Oberflächenplätzen σ_i ab [50]

$$K_{c_k} = \exp \left[\frac{\Delta_R G_k^0}{RT} \right] \left(\frac{p_{atm}}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^{N_g} \nu_{ik}} \prod_{i=1}^{N_g+N_s} \Gamma^{\sum_{i=N_g+1}^{N_g+N_s} \nu_{ik}} \prod_{i=N_g+1}^{N_g+N_s} \frac{\sigma_i^{\nu'_{ik}}}{\sigma_i^{\nu''_{ik}}} \quad (8.5)$$

Adsorptionsprozesse werden häufig durch Haftkoeffizienten S_i beschrieben. Sie geben die Wahrscheinlichkeit ($0 \leq S_i \leq 1$) an, mit der ein Teilchen, das mit der Oberfläche kollidiert adsorbiert wird. Haftkoeffizienten sind i. allg. temperatur- und bedeckungsabhängig. Den Haftkoeffizienten bei freier Oberfläche bezeichnet man als Anfangshaftkoeffizienten S_i^0 . Die einfachste Form der Bedeckungsabhängigkeit des Adsorptionskoeffizienten ist die sogenannte Langmuirsche [51]

$$S_i = S_i^0 \Theta_{frei}^\tau \quad (8.6)$$

Hier ist Θ_{frei} der Anteil der freien Plätze auf der Oberfläche und τ die Anzahl der bei der Adsorption belegten Oberflächenplätze

$$\tau = \sum_{i=N_g+1}^{N_g+N_s} \nu'_{ik} \sigma_i \quad (8.7)$$

Der Haftkoeffizient kann mit Hilfe der kinetischen Gastheorie in einen Geschwindigkeitskoeffizienten transformiert werden

$$k_{fk}^{ads} = \frac{S_i^0}{1 - S_i^0 \Theta_{frei}^\tau / 2} \frac{1}{\Gamma^\tau} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}} \quad (8.8)$$

Der Term $1 - S_i^0 \Theta_{frei}^\tau / 2$ ist eine Korrektur aufgrund der nicht-Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung nahe der Oberfläche [53]

8.2.3 Oberflächenbedeckung

Der chemische Zustand der Oberfläche ist durch das Ensemble der Bedeckungsgrade Θ_i gegeben. Θ_i ist definiert als der Bruchteil der Oberfläche, der mit der Oberflächenspezies i bedeckt ist. Offensichtlich muß dann immer die Bedingung

$$\sum_{i=1} \Theta_i = 1 \quad (8.9)$$

erfüllt sein.

Da die Oberfläche nulldimensional modelliert wird, stellen die Bedeckungsgrade Mittelwerte über die gesamte reaktive Oberfläche dar. Die zeitliche Änderung der Bedeckungsgrade ergibt sich zu

$$\frac{\partial \Theta_i}{\partial t} = \frac{\dot{s}_i \sigma_i}{\Gamma} \quad (8.10)$$

Hierbei ist σ_i die Anzahl der bei der Bindung von Spezies i benötigten Oberflächenplätze.

8.2.4 Reaktionsmechanismen an Oberflächen

Adsorption Bei der Adsorption chemischer Spezies auf Oberflächen unterscheidet man zwischen Physisorption und Chemisorption.

Bei der Physisorption bleibt das adsorbierte Molekül als solches erhalten, die Adsorption kommt lediglich durch die schwachen aber weitreichenden Van-der-Waals-Kräfte zustande. Die Adsorptionenthalpien sind gering (8-30 kJ/mol), weshalb man physisorbierte Spezies nur bei tiefen Temperaturen (< 200 K) beobachtet.

Bei der Chemisorption kommt es zur chemischen Bindung (meist kovalent) zwischen adsorbiertem Molekül und Adsorbens. Aufgrund der hohen Adsorptionenthalpien (40-800 kJ/mol) kann es zur Bindungsspaltung im adsorbierten Molekül kommen (z. B. Adsorption von O_2 auf Platin). In diesem Fall spricht man von dissoziativer Adsorption.

Die Adsorption besitzt meist eine geringe Aktivierungsenergie, so daß sie näherungsweise als unaktiviert betrachtet werden kann. Die Haftkoeffizienten können sich, je nach adsorbiertem Molekül und Adsorbens, um mehrere Größenordnungen unterscheiden [51].

Desorption Bei der Desorption wird zwischen assoziativer und einfacher Desorption unterschieden. Bei der einfachen thermisch aktivierten Desorption kann der präexponentielle Faktor A_k in grober Näherung als Schwingungsfrequenz des adsorbierten Teilchens gegen die Festkörper gedeutet werden und liegt damit bei $10^{13} s^{-1}$. Ist für die Adsorption keine Aktivierung notwendig, so ist aufgrund der Mikroreversibilität die Aktivierungsenergie für die Desorption genau gleich der häufig experimentell bestimmten Desorptionsenergie.

Die assoziative Desorption entspricht der Umkehrung der dissoziativen Adsorption. Die obige grobe Näherung für den präexponentiellen Faktor führt zu dem Wert $A_k = 10^{13} s^{-1} / \Gamma$, der für Platin bei $3.7 \cdot 10^{21} cm^2 mol^{-1} s^{-1}$ liegt. Unter Vernachlässigung eines intermediären Adsorptionszustandes des rekombinierten Moleküls kann die Aktivierungsenergie aus der Desorptionsenergie und der Aktivierungsenergie der Adsorption bestimmt werden.

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus werden neben den Experimenten des ICT Literaturdaten verwendet. Die kinetischen Daten für die Elementarreaktionen wurden aus der Literatur entnommen. Eine ausführliche Übersicht über die experimentellen Untersuchungsmethoden zur Bestimmung elementarkinetischer Daten und zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen wird durch Christmann gegeben [51].

8.3 Modellierung eines Monolithkanals

Die Modellierung des Monolithen erfolgt durch Betrachtung eines Einzelkanals, siehe Abbildung 8.2. Dieses Vorgehen ist gerechtfertigt, wenn, wie bei den Experimenten am ICT, keine radialen Konzentrations-, Geschwindigkeits- oder Temperaturgradienten am Monolitheingang vorliegen. Im allgemeinen Fall müßte zumindest eine repräsentative Anzahl von Kanälen berechnet und eine Ensemblemittlung durchgeführt werden [52].

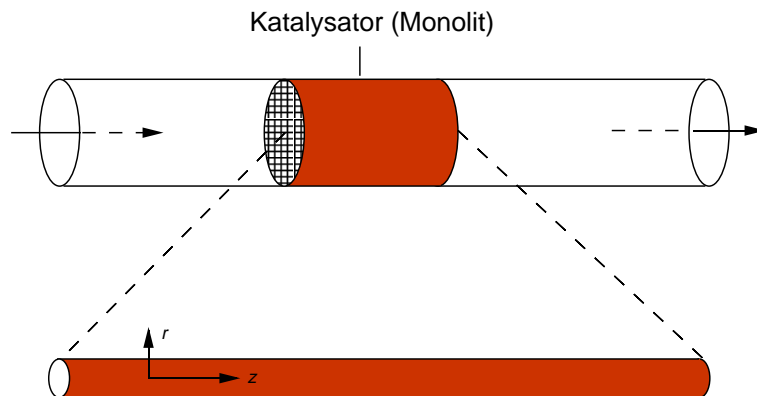


Abb. 8.2: Modellierung des Monolithen durch Betrachtung eines Einzelkanals

Aufgrund der Auskleidung der Ecken der Wabenkanäle mit Al_2O_3 kann von einem zylindersymmetrischen Strömungsfeld ausgegangen werden. Desweiteren werden nur stationäre Prozesse betrachtet. Reaktionstechnisch entspricht der Einzelkanal einem Strömungsrohr. Ein einfaches Modell ist das *ideale Strömungsrohr*. In diesem Modell wird die axiale Diffusion vernachlässigt, die radiale Diffusion als unendlich schnell angenommen und ein rechteckiges Strömungsprofil (Propfenströmung) im Kanal vorausgesetzt. Dieses Modell ist eine grobe Vereinfachung des in der Realität vorkommenden Strömungsfeldes in einem Monolithkanal, welches ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil aufweist. Die Annahme des unendlich schnellen radialen Massentransports ist nur erfüllt, wenn die Oberflächenreaktionen sehr langsam sind, man spricht dann auch von kinetisch kontrolliertem Verhalten.

Das einfache Modell des idealen Strömungsrohres ist für die Modellierung eines Monolithen in einem Abgaskonverter nicht ausreichend, da je nach Betriebszustand (Temperatur, Eingangsgeschwindigkeit, Katalysatorlänge etc.) auch Zustände erreicht werden bei denen Massentransportlimitierungen vorliegen. Massentransporteffekte können nur mit dem wesentlich detaillierteren, aber auch komplexeren Modell des *realen Strömungsrohres* erfaßt werden. Dieses Modell beschreibt durch die Navier-Stokes Gleichungen [54] und einem Multikomponenten-Transportmodell detailliert die Transport- und Strömungsprozesse in einem Monolithkanal. Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten kann der axiale diffusive Transport gegenüber dem axialen konvektiven Transport vernachlässigt werden, was zu einer Vereinfachung des zu lösenden Gleichungssystems führt. Diese Vereinfachung wird Grenzschicht Ansatz (engl. boundary layer) genannt und in Abschnitt 8.3.2 genauer beschrieben.

Wird der Monolith in einem Kreislaufreaktor plaziert, so kann das Modell des *kontinuierlich betriebenen idealen Rührkessels* verwendet werden. In diesem Modell wird aufgrund der Gradientenfreiheit von einer völlig homogenen Temperatur- und Konzentrationsverteilung ausgegangen. Das Modell des *kontinuierlich betriebenen idealen Rührkessels* kann als Spezialfall des *ideale Strömungsrohrs* betrachtet werden, weshalb es zusammen mit diesem in Abschnitt 8.3.3 vorgestellt wird.

Das Modell des realen Strömungsrohrs ermöglicht die Simulation von kinetisch- und massentransportkontrollierterer Betriebszuständen. Durch Vergleich zwischen realem und idealem Strömungsrohr kann ermittelt werden wie stark der Einfluß des Massentransports bzw. der Kinetik auf das Umsatzverhalten des Monolithkanals ist. Im Verlaufe des Projektes zeigte sich, daß die Massentransportlimitierung durch Porendiffusion nicht vernachlässigt werden kann, weshalb zusätzlich in die Programme ein Porendiffusionsmodell implementiert wurde.

Im folgenden werden die den Programmen zugrunde liegenden mathematischen Gleichungen und ihre Implementierung vorgestellt.

8.3.1 Reales Strömungsrohr

Im Modell des *realen Strömungsrohres* erfolgt die Modellierung des Speziestransports und der Strömung im Monolithkanal durch die zweidimensionale Navier-Stokes Gleichungen. Bei diesen Gleichungen handelt es sich um Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls, Spezies und Energie. In Zylinderkoordinaten formuliert ergeben sich die folgenden Differentialgleichungen.

Massenerhaltung:

$$\frac{\partial \rho u}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial (r \rho v)}{\partial r} = 0 \quad (8.11)$$

Axiale Impulserhaltung:

$$\begin{aligned} \rho u \frac{\partial u}{\partial z} + \rho v \frac{\partial u}{\partial r} = \\ -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left[2\mu \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{2}{3}\mu \nabla \cdot V \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\mu r \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right] \end{aligned} \quad (8.12)$$

Radiale Impulserhaltung:

$$\begin{aligned} \rho u \frac{\partial v}{\partial z} + \rho v \frac{\partial v}{\partial r} = \\ -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial r} \left[2\mu \frac{\partial v}{\partial z} - \frac{2}{3}\mu \nabla \cdot V \right] + \frac{2\mu}{r} \left[\frac{\partial v}{\partial r} - \frac{v}{r} \right] \end{aligned} \quad (8.13)$$

Spezies:

$$\rho u \frac{\partial Y_i}{\partial z} + \rho v \frac{\partial Y_i}{\partial r} = \left(\frac{\partial j_{i,z}}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial (r j_{i,r})}{\partial r} \right) + \omega_i M_i \quad (i = 1, N_g) \quad (8.14)$$

mit der Diffusionsstromdichte:

$$\begin{aligned} j_{i,r} &= -\rho D_{i,m} \frac{\partial Y_i}{\partial r} \\ j_{i,z} &= -\rho D_{i,m} \frac{\partial Y_i}{\partial z} \end{aligned} \quad (8.15)$$

Energieerhaltung:

$$\begin{aligned} \rho c_p \left(u \frac{\partial T}{\partial z} + v \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \\ \left(u \frac{\partial p}{\partial z} + v \frac{\partial p}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) \\ - \sum_{i=1}^{N_g} c_{pi} \left(j_{iz} \frac{\partial T}{\partial z} + j_{ir} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \sum_{i=1}^{N_g} h_i R_i \end{aligned} \quad (8.16)$$

Hier ist ρ = Dichte, r = radiale Koordinate, z = axiale Koordinate, u = axiale Geschwindigkeit, v = radiale Geschwindigkeit, p = Druck, Y_i = Massenbruch der Spezies i , ω_i = Bildungsrate von Spezies i in der Gasphase, M_i = Molmasse von Spezies i , $D_{i,m}$ = Diffusionskoeffizient von Spezies i in der Mischung, T = Temperatur, h_i = Enthalpie von Spezies i , $c_p = \sum_{i=1}^{N_g} Y_i \frac{\partial h_i}{\partial T}$

Die Dichte wird über das ideale Gasgesetz berechnet. Die Viskosität μ , die thermische Leitfähigkeit λ der Mischung und der Diffusionskoeffizient $D_{i,m}$ hängen von der lokalen Zusammensetzung und der der Tempatur ab. Die Berechnung erfolgt mithilfe der kinetischen Theorie. Die spezifische Wärmekapazität $c_{p,i}$ bei konstantem Druck wird durch einen Polynomansatz als Funktion der Temperatur modelliert.

Die Ankopplung der Oberflächenreaktionen an die Gasphase erfolgt durch die Randbedingungen an der Kanalwand. An der Wand muß der durch die Oberflächenreaktionen erzeugte Spezies-Massenfluß in die Gasphase gleich dem diffusiven Massenfluß auf die Oberfläche sein,

$$\dot{s}_i M_i F_{cat/geom} = j_{i,r} + \rho Y_i v_{st} \quad (i = 1, N_g) . \quad (8.17)$$

Der Faktor $F_{cat/geom}$ ist das Verhältnis aus katalytisch aktiver Oberfläche zu geometrischer Oberfläche. Gleichung 8.17 ist eine weitere Erhaltungsgleichung, aus der die Massenbrüche

Y_i an der Kanalwand bestimmt werden. Die Stefan-Geschwindigkeit v_{st} ist die Strömungsgeschwindigkeit normal zur Oberfläche, welche aus dem Netto-Massenstrom an einer reaktiven Oberfläche resultiert. Für stationäre Prozesse verschwindet die Stefan-Geschwindigkeit. Die anderen Randbedingungen an der Kanalwand sind $u = 0$ und $T = T_w$, wobei T_w die Wandtemperatur bezeichnet.

Implementierung: Die Umsetzung des Modells des *realen Strömungsrohres* in ein Computerprogramm erfolgt durch den kommerziellen CFD-Code FLUENT. Mit diesem werden die Navier-Stokes Gleichungen 8.11 - 8.16 gelöst und so die Strömung im Kanal berechnet. Das in Abschnitt 8.2.2 vorgestellte Modell für die Modellierung der heterogener Reaktionen an der Kanalwand wurde in externen Unterprogrammen implementiert und im Modul DETCHEMS [55] zusammengefaßt.

DETCHEMS löst das Gleichungssystem 8.10, um die Oberflächenbedeckungen und Oberflächenmassenflüsse zu bestimmen. Diese Berechnungen erfolgen bei jeder "globalen" FLUENT Iteration, wobei die lokalen Konzentrationen und Temperaturen konstant gehalten werden. Die Integration von Gleichung 8.10 erfolgt so lange bis ein stationärer Zustand erreicht ist. Für die Zeitintegration wird eine implizite Methode basierend auf dem Solver LIMEX [56] verwendet.

8.3.2 Reales Strömungsrohr (Boundary-layer Ansatz)

In einem Abgaskatalysator bewegen sich die axialen Strömungsgeschwindigkeiten typischerweise in einem Bereich von 0.5 bis 25 m/s [57]. Die Diffusionskoeffizienten im Abgas liegen in der Größenordnung von 10^{-5} m²/s. Dies führt auf Peclet-Zahlen von 50 bis 2500. Es ist somit gerechtfertigt, den axialen diffusiven Transport gegenüber dem konvektiven Transport zu vernachlässigen. Unter diesen Umständen kann zur Modellierung des *realen Strömungsrohres* der Grenzschicht Ansatz (engl. **B**oundary-**L**ayer, deshalb BL-Modell) verwendet [58] werden. In den Navier-Stokes-Gleichungen fallen dann alle zweiten Ableitungen in axialer Richtung weg, und die Erhaltungsgleichung für den radialen Impuls reduziert sich zu der einfachen Aussage, daß der Druck in radialer Richtung konstant ist. Mathematisch wird aus einem System von elliptischen Differentialgleichungen ein System von parabolischen Differentialgleichungen, was eine schnellere Berechnung der Lösung erlaubt [59]. In Zylinderkoordinaten formuliert ergeben sich die folgenden Differentialgleichungen für Impuls, Spezies und Temperatur:

Axiale Impulserhaltung:

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial z} + \rho v \frac{\partial u}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\mu^r \frac{\partial u}{\partial r} \right), \quad (8.18)$$

Radiale Impulserhaltung:

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial r}, \quad (8.19)$$

Spezies:

$$\rho u \frac{\partial Y_i}{\partial z} + \rho v \frac{\partial Y_i}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial(rj_{i,r})}{\partial r} + \dot{\omega}_i M_i \quad (i = 1, N_g) \quad (8.20)$$

Energieerhaltung:

$$\rho c_p \left(u \frac{\partial T}{\partial z} + v \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \sum_{i=1}^{N_g} c_{pi} j_{i,r} \frac{\partial T}{\partial r} - \sum_{i=1}^{N_g} h_i \dot{\omega}_i M_i. \quad (8.21)$$

Hierbei ist wiederum ρ = Dichte, r = radiale Koordinate, z = axiale Koordinate, u = axiale Geschwindigkeit, v = radiale Geschwindigkeit, p = Druck, Y_i = Massenbruch der Spezies i , $\dot{\omega}_i$ = Bildungsgeschwindigkeit von Spezies i in der Gasphase, M_i = molare Masse von Spezies i , D_i^M = Diffusionskoeffizient von Spezies i in der Mischung, T = Temperatur, h_i = Enthalpie von Spezies i , $c_p = \sum_{i=1}^{N_g} Y_i \left(\frac{\partial h_i}{\partial T} \right)$. Die Dichte wird über das ideale Gasgesetz berechnet. Die Viskosität μ , die thermische Leitfähigkeit λ der Mischung und der Diffusionskoeffizient D_i^M hängen von der lokalen Zusammensetzung und der Temperatur ab. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der kinetischen Theorie. Die Ankopplung der Oberflächenreaktionen erfolgt analog zu Ankopplung der Reaktionen im realen Strömungsrohr (siehe 8.17).

Implementierung: Die Umsetzung des Modells des *realen Strömungsrohres* (BL-Ansatz) in ein Computerprogramm stellt das Programmpaket DETCHEM^{CHANNEL} [60] dar, welches in der Arbeitsgruppe Reaktive Strömung am IWR entwickelt worden ist. Das bereits im letzten Abschlussbericht vorgestellte Modell für die Beschreibung der heterogenen Reaktionen sind separat im Modul DETCHEMS [60] zusammengefaßt. Dieses Modul kann auch unabhängig von DETCHEM^{CHANNEL} verwendet werden.

8.3.3 Ideales Strömungsrohr

Beim *idealen Strömungsrohr* wird angenommen, daß Konzentration, Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur über den gesamten Reaktorquerschnitt konstant sind, also keine radialen Gradienten auftreten. Man spricht in diesem Fall von einer Propfenströmung bzw. von einem PFTR-Modell (**P**lug-**F**low-**T**ubular-**R**eactor). Massentransporteffekte werden mit diesem Modell nicht berücksichtigt. Die Annahmen des PFTR-Modells führen zu einer erheblichen Vereinfachung der Erhaltungsgleichungen (8.11 – 8.16):

Massenerhaltung:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} = 0, \quad (8.22)$$

Spezies:

$$\rho u A_c \frac{\partial Y_i}{\partial z} = -Y_i A_s \sum_{j=1}^{N_g} \dot{s}_j M_j + M_i (A_s \dot{s}_i + A_c \dot{\omega}_i) \quad (i = 1, N_g), \quad (8.23)$$

Energie:

$$\rho u A_c \frac{\partial (c_p T)}{\partial z} = - \sum_{i=1}^{N_g} \dot{\omega}_i h_i M_i A_c - \sum_{i=1}^{N_g} \dot{s}_i h_i M_i A_s + k_w (T_w - T) A_s. \quad (8.24)$$

Hierbei ist A_c = Querschnittsfläche des Kanals, A_s = die Kanaloberfläche pro Einheitslänge, k_w = Wärmedurchgangskoeffizient durch die Kanalwand und T_w = Wandtemperatur. Für die Wände müssen keine separaten Randbedingungen spezifiziert werden, da sie im Bilanzraum enthalten sind. Ersetzt man die Terme auf der linken Seite von Gleichung 8.22-8.24 durch die Differenz der jeweiligen in den Kanal ein- und austretenden Flüsse, so ergeben sich die Gleichungen des *idealen Rührkessels*. Das ideale Strömungsrohr kann somit als eine Hintereinanderschaltung vieler infinitesimal kleiner kontinuierlich betriebener idealer Rührkessel betrachtet werden. Die Gleichung 8.23 läßt sich auch für die Spezieskonzentrationen c_i formulieren, wenn man $\rho Y_i = M_i c_i$ einsetzt.

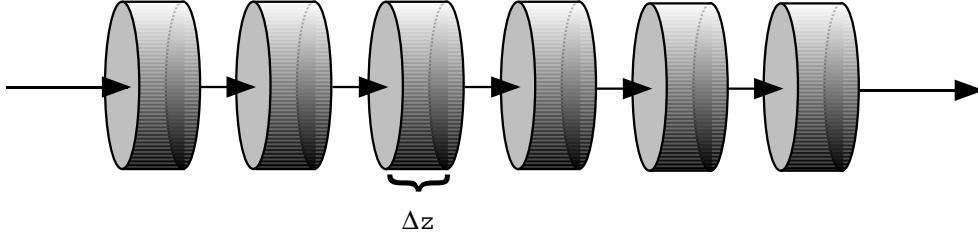


Abb. 8.3: Aufteilung des Strömungsrohres in mehrere kontinuierlich betriebene ideale Rührkessel

Implementierung: Die Umsetzung des Modells des idealen Strömungsrohres in eine Computerprogramm erfolgt, wie in Abbildung 8.3 gezeigt, durch die Aufteilung des Strömungsrohres in viele kontinuierlich betriebene ideale Rührkessel. Somit reduziert sich das Problem auf die Lösung der Erhaltungsgleichungen des idealen Rührkessels.

Spezies:

$$\begin{aligned} \rho V_{\Delta z} \frac{\partial Y_i}{\partial t} = & \dot{m}^0 (Y_i^0 - Y_i) - Y_i A_{\Delta z} \sum_{j=1}^{N_g} \dot{s}_j M_j \\ & + M_i (A_{\Delta z} \dot{s}_i + V_{\Delta z} \dot{\omega}_i) \quad (i = 1, N_g) \end{aligned} \quad (8.25)$$

Energie:

$$\begin{aligned} \rho V_{\Delta z} c_p \frac{\partial T}{\partial t} = & \dot{m}^0 \sum_{i=1}^{N_g} Y_i^0 (h_i^0 - h_i) - \sum_{i=1}^{N_g} \dot{\omega}_i h_i M_i V_{\Delta z} \\ & - \sum_{i=1}^{N_g} \dot{s}_i h_i M_i A_{\Delta z} + k_w (T_w - T) A_{\Delta z} \end{aligned} \quad (8.26)$$

Hier ist \dot{m}^0 = einströmender Massenfluß, h_i^0 = spezifische Enthalpie der Spezies i im einströmenden Gemisch, Y_i^0 = Massenbruch der Spezies i im einströmenden Gemisch, $V_{\Delta z}$ = Volumen des Rührkessелеlements und $A_{\Delta z}$ = Oberfläche des Rührkessелеlements.

Obwohl nur stationäre Zustände simuliert werden, sind die Gleichungen 8.25 - 8.26 aus numerischen Gründen in zeitabhängiger Form formuliert. Für die Zeitintegration der Gleichungen wird der Solver LIMEX [56] verwendet. Nachdem eine stationäre Lösung für eine Rührkessелеlement gefunden wurde, wird das Ausgangsgemisch als Eingangsgemisch für das nächste Rührkessелеlement verwendet. Es ist sicherzustellen, daß das Strömungsrohr in genügend viele Rührkessel unterteilt ist, um Fehler durch eine zu grobe Unterteilung zu vermeiden. Das erstellte Programm erlaubt es, auch nur einen einzelnen kontinuierlich betriebenen Rührkessel zu simulieren, und damit auch den Kreislaufreaktor des ICT zu modellieren.

8.4 Porendiffusionsmodelle

Sollen Washcoat-Katalysatoren modelliert werden, kann für einen quantitativen Vergleich zwischen Experiment und Simulation auf die Einbeziehung der Porendiffusion in das Gesamtmodell oft nicht verzichtet werden. Bei der Betrachtung der Diffusion im porösen Medium ist des weiteren zu unterscheiden, ob es sich um molekulare oder Knudsen-Diffusion handelt.

8.4.1 Molekulare Diffusion

Ist die mittlere freie Weglänge der Teilchen im Gas kleiner als der Porendurchmesser, so wird der Transport in der Pore durch Molekül-Molekül-Stöße bestimmt. Der Diffusionsmechanismus folgt damit dem Fickschen Gesetz, und der Diffusionskoeffizient für den Transport der Spezies i im porösen Medium $D_{\text{mol},i}$ ist:

$$D_{\text{mol},i} = D_i^{\text{M}}. \quad (8.27)$$

8.4.2 Knudsen-Diffusion

Bei kleineren Porendurchmessern oder kleineren Gasdrücken kann die mittlere freie Weglänge der Teilchen im Gas größer als der Porendurchmesser werden. Die diffundierenden Moleküle stoßen dann weit häufiger gegen die Porenwand als gegeneinander. Dieses bezeichnet man als Knudsen-Diffusion. Der Knudsen-Diffusionsstrom der Spezies i durch eine zylindrische Pore führt mit der kinetischen Gastheorie und dem idealen Gasgesetz zu einem dem Fickschen Diffusions Gesetz analogen Ausdruck. Der Diffusionskoeffizient der Knudsen-Diffusion $D_{\text{knud},i}$ ergibt sich dabei zu:

$$D_{\text{knud},i} = \frac{d_{\text{P}}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}. \quad (8.28)$$

Dabei bezeichnet d_p den Porendurchmesser, und der Wurzelausdruck entspricht der mittleren Molekülgeschwindigkeit. Die Bedingung für Knudsen-Diffusion bei 298K läßt sich näherungsweise wie folgt abschätzen [61]:

$d_p[nm]$	< 1000	< 100	< 10	< 2
$p[bar]$	0.1	1	10	50

8.4.3 Modellierung

Die verschiedenen Ansätze zur Modellierung der Porendiffusion im Washcoat unterscheiden sich in ihrer Komplexität und damit im Rechenzeitbedarf. Ein sehr detaillierter Ansatz findet sich bei Keil et al. [62, 63]. In diesen Arbeiten wird der Washcoat durch ein zufälliges, dreidimensionales Porennetzwerk repräsentiert und ein Multikomponenten-Diffusionsmodell zur Beschreibung des Massentransportes in den Poren verwendet. Der Vorteil bei diesem Modell ist, daß jede beliebige Porengrößenverteilung verwendet werden kann und der Verzweigungsgrad zwischen Makro- und Mikroporen berücksichtigt wird. Dafür sind allerdings die Rechenzeiten sehr lang.

Ein weiterer Ansatz ist die Lösung einer Reaktions-Diffusionsgleichung [64] im Washcoat. Bei diesem Ansatz sind die Washcoatparameter (Porösität, Porendurchmesser, etc.) in den verwendeten Diffusionskoeffizienten enthalten. In diesem Modell lassen sich Verzweigungsgrad und beliebige Porengrößenverteilungen nicht mehr ohne weiteres berücksichtigen, jedoch sind die Rechenzeiten dieses einfacheren Modelles wesentlich kürzer.

Werden weitere vereinfachende Annahmen (z. B. feste globale Reaktionsordnung) gemacht, läßt sich eine analytische Lösung der Reaktions-Diffusionsgleichung finden. Dies führt auf das Konzept der Effektivitätskoeffizienten [64, 61]. Dieser Ansatz erfordert im Vergleich zu den oben genannten Modellen fast keine zusätzliche Rechenzeit. Der Gültigkeitsbereich ist aufgrund der vereinfachenden Annahmen aber eingeschränkt.

In dieser Arbeit werden zur Modellierung der Porendiffusion das Effektivitätskoeffizienten- und Reaktions-Diffusionsgleichungs-Modell verwendet. Das Porennetzwerkmodell ist zu rechenzeitaufwendig, um es in das Gesamtmodell eines idealen bzw. realen Strömungsrohres zu implementieren. Außerdem standen die notwendigen Daten, wie z. B. Konnektivität, bei den untersuchten Katalysatoren nicht zur Verfügung

8.4.4 Reaktions-Diffusions-Gleichung (detailliertes Modell)

Durch die Diffusion und die chemischen Reaktionen kommt es zu Konzentrationsgradienten im porösen Medium. Die räumliche Konzentrationsvariation bewirkt eine lokale Variation der Bildungsgeschwindigkeit \dot{s}_i . Die Konzentrationsgradienten weisen im Washcoat an den Kanalwänden im wesentlichen in radiale Richtung, so daß man das Problem eindimensional behandeln kann. Zur Bestimmung der Konzentrationsprofile und Reaktionsgeschwindigkei-

ten im Washcoat wird für jede Spezies i eine Reaktions-Diffusionsgleichung gelöst:

$$\frac{\partial j_{r,i}^{\text{W}}}{\partial r} - \gamma \dot{s}_i = 0, \quad (8.29)$$

$$j_{r,i}^{\text{W}} = -D_{\text{eff},i} \frac{\partial c_{i,\text{w}}}{\partial r}. \quad (8.30)$$

Hier bezeichnet $j_{r,i}^{\text{W}}$ die diffusive Flußdichte im Washcoat in radialer Richtung, $c_{i,\text{w}}$ die Konzentration der Spezies i im Washcoat, γ das Verhältnis aus katalytisch aktiver Oberfläche und Washcoatvolumen und $D_{\text{eff},i}$ den effektiven Diffusionskoeffizienten der Spezies i (siehe Abschnitt 8.4.6).

Implementierung: Zur Lösung von Gleichung (8.29) wird eine eindimensionale Ortsdiskretisierung im Washcoat durchgeführt und gemäß der *Methode der finiten Differenzen* n Stützstellen eingeführt. Der Abstand der Stützstellen muß nicht äquidistant sein. Damit lassen sich Bereiche im Washcoat, an denen starke Gradienten auftreten, rechnerisch besser auflösen. Die Lösung der Differentialgleichung wird danach durch die Lösung des diskreten Problems genähert. Für die Differenzenapproximation der Ableitung wird ein parabolischer Ansatz verwendet, so daß an der Stützstelle l nur die Werte am Punkt l und die unmittelbar benachbarten Punkte $(l - 1)$ und $(l + 1)$ eingehen.

Zusammen mit Gleichung (8.29) werden die Bestimmungsgleichungen der Bedeckungsgrade nach Gleichung (nachsehen) gelöst. Die Reaktionsgeschwindigkeit an der Kanalwand \dot{s}_i^{b} entspricht der Diffusionsstromdichte aus dem Washcoat in die Gasphase.

Das Washcoatmodell basierend auf der Lösung der Reaktions-Diffusionsgleichung wird im folgenden als *detailliertes Washcoatmodell* bezeichnet.

Beide Konzepte sind im Modul DETCHEM^{WASHCOAT} enthalten (siehe Abschnitt 9.2).

8.4.5 Effektivitätskoeffizienten

Das einfachere Porendiffusionsmodell basiert auf dem Konzept der Effektivitätskoeffizienten η_i [64]. Berechnet man die über das poröse Medium gemittelten Bildungsgeschwindigkeiten $\bar{\dot{s}}_i$, so sind die Effektivitätskoeffizienten η_i definiert durch

$$\eta_i = \frac{\bar{\dot{s}}_i}{\dot{s}_i}. \quad (8.31)$$

Unter der Annahme eines homogenen porösen Mediums, zeitlich konstanter Konzentrationsverhältnisse und einem Bildungsgeschwindigkeitsgesetz erster Ordnung läßt sich der Effektivitätskoeffizient analytisch berechnen [64]:

$$\eta_i = \frac{\tan \Phi_i}{\Phi_i} \quad (8.32)$$

Der Effektivitätskoeffizient hängt dabei nur vom Thiele-Modul ab:

$$\Phi_i = L \sqrt{\frac{\dot{s}_i \gamma}{D_{\text{eff},i} c_{i,0}}} \quad (8.33)$$

Dabei ist L = Dicke des porösen Mediums (Washcoat), γ = Verhältnis aus katalytisch aktiver Oberfläche und Volumen des Washcoats, $c_{i,0}$ = Spezieskonzentration an der Oberfläche und $D_{\text{eff},i}$ = effektiver Diffusionskoeffizient.

Der Thiele-Modul ist eine dimensionslose Größe. Unter der Wurzel in Gleichung 8.33 steht das Verhältnis aus der intrinsischen Bildungsgeschwindigkeit zum diffusiven Stofftransport im porösen Medium.

Implementierung: Bei Verwendung des Porendiffusionsmodells im PFTR-Programm oder im Programmpaket DETCHEMS^{CHANNEL} erfolgt bei jeder Iteration eine Berechnung der Effektivitätskoeffizienten. Die Reaktionsgeschwindigkeiten an der Kanalwand \dot{s}_i^b ergeben sich aus den intrinsischen Bildungsgeschwindigkeit \dot{s}_i mit dem folgenden Ausdruck:

$$\dot{s}_i^b = \eta \dot{s}_i. \quad (8.34)$$

Aufgrund der Massenerhaltung muss für alle Bildungsgeschwindigkeiten der gleiche Effektivitätskoeffizient verwendet werden. D. h., dieses Modell ist nur für Reaktionssysteme bzw. Bedingungen anwendbar, bei denen eine Bildungs- bzw. Abbaugeschwindigkeit das gesamte Reaktionsgeschehen bestimmt. Darüber hinaus wird die unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit der einzelnen Spezies nicht berücksichtigt.

8.4.6 Effektiver Diffusionskoeffizient

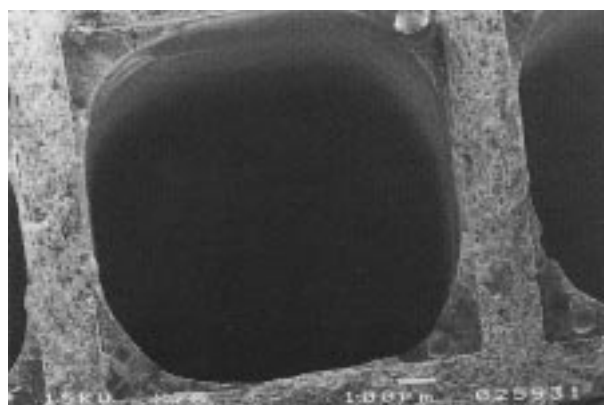


Abb. 8.4: Vergrößerte Ansicht der Washcoatschicht an der Kanalwand

Abbildung 8.4 zeigt eine vergrößerte Abbildung der Washcoatschicht eines Abgaskatalysators. Als Washcoat wird hauptsächlich Al_2O_3 verwendet. Bei 3-Wege-Katalysatoren enthält

der Washcoat zusätzlich Cerium- und Zirkoniumoxid als Sauerstoffspeicherkomponenten. Die als aktive Materialien verwendeten Edelmetalle befinden sich in der porösen Struktur des Washcoats. Die den Washcoat im Modell charakterisierenden Parameter sind die Porosität ε_P als das Verhältnis aus Washcoatleerraum zu Washcoatgesamtvolumen (inkl. Leerraum) und der Porendurchmesser d_P . Diese Größen müssen durch Messungen ermittelt werden. Ein weiterer Parameter ist der Tortuositätsfaktor τ . Der Tortuositätsfaktor ist eine empirische Größe, welche die Abweichung der Porengeometrie von der idealen Zylinderform und die labyrinthartige Verknüpfung der Poren untereinander berücksichtigt. Aufgrund der im allgemeinen sehr komplexen Porenstruktur, ist es nicht möglich τ a priori zu berechnen, so daß dieser Wert aus der Messung des effektiven Diffusionskoeffizienten bestimmt werden muß. Soweit nicht experimentell bestimmt, wird üblicherweise ein Wert von 3 oder 4 als Näherung verwendet [61], was mit den Literaturangaben für Al_2O_3 übereinstimmt [65].

Wie im Abschnitt 8.4 diskutiert, hängt der Diffusionsmechanismus vom Porendurchmesser ab. Liegt molekulare Diffusion in den Poren vor, so berechnet sich der effektive Diffusionskoeffizient nach dem Ausdruck

$$D_{\text{eff},i} = \frac{\varepsilon_P}{\tau} D_i^{\text{M}}. \quad (8.35)$$

Im Falle von Knudsen-Diffusion ergibt sich mit Gleichung 8.28 der Ausdruck zur Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten als

$$D_{\text{eff},i} = \frac{\varepsilon_P}{\tau} \frac{d_P}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}. \quad (8.36)$$

Um beide Diffusionsvorgänge zu berücksichtigen, kann mit der Bosanquet-Formel [63, 64] ein kombinierter Diffusionskoeffizient \overline{D}_i berechnet werden:

$$\frac{1}{\overline{D}_i} = \frac{1}{D_{\text{mol},i}} + \frac{1}{D_{\text{knud},i}}. \quad (8.37)$$

Analog zu den obigen Ausdrücken ist der effektive Diffusionskoeffizient dann

$$D_{\text{eff},i} = \frac{\varepsilon_P}{\tau} \overline{D}_i. \quad (8.38)$$

Bei der Bestimmung des Porendurchmessers d_P ist zu beachten, daß der Washcoat im allgemeinen eine Porenradialverteilung besitzt. Ist die Porenradialverteilung nicht zu breit, kann ein mittlerer Porenradius verwendet werden.

Oft zerfällt die Porenradialverteilung in zwei Regionen. Es kann dann, getrennt für die Makroporen und die Meso- bzw. Mikroporen, ein mittlerer Porendurchmesser und eine Porosität ermittelt werden. Um solche bidispersen Washcoats zu beschreiben, haben Wakao und Smith [66] das sogenannte *Random-Pore-Modell* entwickelt. In diesem Modell wird der effektive Diffusionskoeffizient aus den jeweiligen Diffusionskoeffizienten der Makroporen (Porosität $\varepsilon_{P,\text{macro}}$) und Mikroporen (Porosität $\varepsilon_{P,\text{micro}}$) berechnet,

$$D_{\text{eff},i} = \overline{D}_{\text{macro},i} \varepsilon_{P,\text{macro}}^2 + \frac{\varepsilon_{P,\text{micro}}^2 (1 + 3\varepsilon_{P,\text{macro}})}{1 - \varepsilon_{P,\text{macro}}} \overline{D}_{\text{micro},i}. \quad (8.39)$$

Die kombinierten Diffusionskoeffizienten werden gemäß der Bosanquet-Formel (8.37) bestimmt:

Makroporen:

$$\frac{1}{\overline{D}_{\text{macro},i}} = \frac{1}{D_{\text{mol},i}} + \frac{1}{(D_{\text{knud},i})_{\text{macro}}}, \quad (8.40)$$

Mikroporen:

$$\frac{1}{\overline{D}_{\text{micro},i}} = \frac{1}{D_{\text{mol},i}} + \frac{1}{(D_{\text{knud},i})_{\text{micro}}}. \quad (8.41)$$

Das Besondere des Wakao-Smith-Modells besteht darin, daß kein anpaßbarer Parameter benutzt werden muß.

Die Wahl des jeweiligen Modells zur Simulation des Washcoats hängt von den experimentell ermittelten Washcoatparametern ab. Eine Unsicherheit besteht bezüglich der Vernetzung des Porennetzwerkes, da diese häufig nicht bestimmt wird. So kann es sein, daß trotz genügend vieler Makroporen die Mikroporen diffusionslimitierend sind. Dies ist der Fall, wenn die Makroporen nur ungenügend vernetzt sind, so daß die Spezies immer wieder durch Mikroporen diffundieren müssen, um in alle Bereiche des Washcoats vorzudringen. Diese Diffusionslimitierung durch die Mikroporen kann unabhängig davon auftreten ob sich in den Mikroporen katalytisch aktives Material befindet oder nicht; letzteres tritt bei Mikroporen auf.

8.5 Lösungsverfahren

Die numerische Lösung der nach der Diskretisierung erhaltenen Systeme aus gewöhnlichen Differentialgleichungen und algebraischen Gleichungen erfolgt mit einem *semi-impliziten Extrapolationsverfahren*, das von Deuffhardt, Hairer, Nowak und Zugk entwickelt und im Programmpaket LIMEX realisiert wurde [56], siehe auch [60].

8.6 Sensitivitätsanalyse

Ein wichtiges Hilfsmittel bei der Untersuchung chemischer Reaktionssysteme ist die Sensitivitätsanalyse [54]. Bei einer Sensitivitätsanalyse wird die Abhängigkeit der Lösung eines Differentialgleichungssystems von den verwendeten Parametern untersucht. Dies ist insbesondere dann von Interesse, wenn das System Parameter enthält, die nicht genau bekannt sind, oder wenn ermittelt werden soll, welches die bestimmenden Parameter sind.

Reaktionsmechanismen können eine Vielzahl von Reaktionen enthalten. In Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen sind aber meist nur eine geringe Anzahl von Reaktionen geschwindigkeitsbestimmend. Die Untersuchung der Sensitivität der Konzentrationen auf

Änderungen der Geschwindigkeitskoeffizienten ermöglicht das Auffinden der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritte. Diese Information kann einerseits zur Verbesserung des Reaktionsmechanismus verwendet werden und ist andererseits auch ein Hinweis darauf, welches die umsatzlimitierenden Reaktionsschritte sind.

Die Geschwindigkeitsgleichungen zur Bildung der Spezies i , lassen sich in der folgenden Form angeben:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = F_i(c_1, \dots, c_{N_g+N_s}, k_1, \dots, k_{K_g+K_s}) \quad i = 1, 2, 3, \dots, N_g + N_s. \quad (8.42)$$

In diesem Gleichungssystem sind die Spezieskonzentrationen c_i die abhängige Variablen und die Geschwindigkeitskoeffizienten k_r sind die Parameter des Systems. Als Maß für die Sensitivität der Spezieskonzentration c_i bezüglich des Geschwindigkeitskoeffizienten k_r wird der sogenannte Sensitivitätskoeffizient $S_{i,r}$ oder der relative Sensitivitätskoeffizient $S_{i,r}^{\text{rel}}$ angegeben:

$$S_{i,r} = \frac{\partial c_i}{\partial k_r}, \quad S_{i,r}^{\text{rel}} = \frac{k_r}{c_i} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial k_r}. \quad (8.43)$$

Die Bestimmungsgleichungen der Sensitivitätskoeffizienten erhält man durch partielle Differentiation von Gleichung (8.42) nach den Geschwindigkeitskoeffizienten k_r ,

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{i,r} = \frac{\partial F_i}{\partial k_r} + \sum_{j=1}^S \frac{\partial F_i}{\partial c_j} S_{j,r}. \quad (8.44)$$

Die in dieser Gleichung auftretende Jacobi-Matrix $\frac{\partial F_i}{\partial c_j}$ wird bereits bei der Lösung von Gleichung (8.42) benötigt, so daß Gleichung (8.44) mit einem vertretbaren zusätzlichen Rechenaufwand gelöst werden kann. Die Sensitivitätsanalysen in dieser Arbeit wurden mit einer erweiterten Version des in der Arbeitsgruppe reaktive Strömung entwickelten Programm SIMPL [68] durchgeführt.

8.7 HC-SCR

8.7.1 Reaktionsmechanismus auf Platin

Zur Modellierung der in diesem Projekt betrachteten HC-SCR Reaktion auf Pt/Al₂O₃ Katalysatoren wurde bereits im Projekt "DeNOxI" ein Reaktionsmechanismus entwickelt der aus 71 Elementarreaktionen besteht und 24 Oberflächenspezies beinhaltet. In der Gasphase werden die Spezies NO, NO₂, N₂O, N₂, CO, CO₂, C₃H₆ und O₂ betrachtet. Die verwendeten kinetischen Daten stammen aus Untersuchungen an Einkristalloberflächen, polykristallinen Folien und Pt/Al₂O₃. Da Platin bei den untersuchten Pt/Al₂O₃ Katalysatoren in disperser Form vorliegt besitzt es keine einheitliche Oberflächenstruktur. Untersuchungen mit TEM

und Röntgenbeugung zeigen, daß die meisten Platinpartikel auf Al_2O_3 und SiO_2 als Kubo-Oktaeder und Tetraeder [69] [70] vorliegen und hauptsächlich (111) und (100) Facetten zeigen [71] [70]. Daneben besitzen die Partikel, in Abhängigkeit ihrer Größe, Stufen, Ecken und andere Fehlstellen. Die quantitativen Anteile der einzelnen Flächen und Fehlstellen an der Gesamtoberfläche hängt u. a. von der Beladung und Präparation ab. Es ist deshalb nicht möglich a priori die genaue Oberflächenstruktur der Platinpartikel auf einen solchen Supportkatalysator anzugeben.

Die im Rahmen des Projektes "DeNOxI" gemachten Versuche zeigen, daß bei der hier untersuchten HC-SCR Reaktion auf $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, das Al_2O_3 als chemisch inert angesehen werden kann. Angaben über die katalytischen Oberfläche beziehen sich deshalb immer auf die Platinoberfläche. Der Mechanismus der NO-Reduktion folgt dem von Reaktionsschema von Burch [71] (siehe auch [41]), d. h. C_3H_6 reagiert nicht direkt mit NO sondern sorgt, durch die Reaktion mit dem an der Platinoberfläche adsorbierten O(s), für freie Oberflächenplätze auf denen NO dissoziieren kann. Das globale Reaktionsschema gliedert sich in die folgenden Teile:

- C_3H_6 -Oxidation
- NO-Oxidation
- NO-Reduktion zu N_2 und N_2O

Die genauen Reaktionsmechanismen inklusive kinetischen Parametern finden sich in Anhang A (siehe auch [72]). Im Folgeprojekt wurden die Einflüsse der Strömungssimulation (BL-Modell vs. PFTR-Modell) sowie die Einflüsse der Diffusion im porösen Medium auf die HC-SCR untersucht.

8.7.2 NO-Oxidation

Als erste Teilreaktion der HC-SCR-Reaktion wurde die NO-Oxidation auf Platin betrachtet. Der im Projekt "DeNOxI" entwickelte Mechanismus zur NO-Oxidation wurde schon durch Vergleich zwischen experimentellen Daten und simulierten Werten bestätigt. Diese Modelle wurden um eine detaillierte Betrachtung der Diffusion im Washcoat verfeinert.

In Experiment und Simulation wurden Eingangsgasgemische von 500 ppm NO und 1 Vol-% bzw. 10 Vol-% O_2 in N_2 -Verdünnung verwendet. Der Volumenstrom beträgt 3 l/min (STP), was einer Eintrittsgeschwindigkeit von 0,317 m/s (STP) entspricht. Als Katalysator wurde ein mit einer Länge von 3 cm verwendet. In der Simulation wurde das BL-Modell mit detailliertem Washcoatmodell verwendet. Der berechnete und gemessene NO-Umsatz ist für 10 Vol-% O_2 in Abbildung 8.5 und für 1 Vol-% O_2 in Abbildung 8.6 als Funktion der Eingangs- bzw. Katalysatortemperatur aufgetragen. Der Vergleich zeigt, daß die Simulation den Umsatzverlauf (NO zu NO_2) gut vorhersagt. Insbesondere zeigen die Ergebnisse trotz des immer im Überschuß vorhandenen Sauerstoffs eine Zunahme des Umsatzes mit

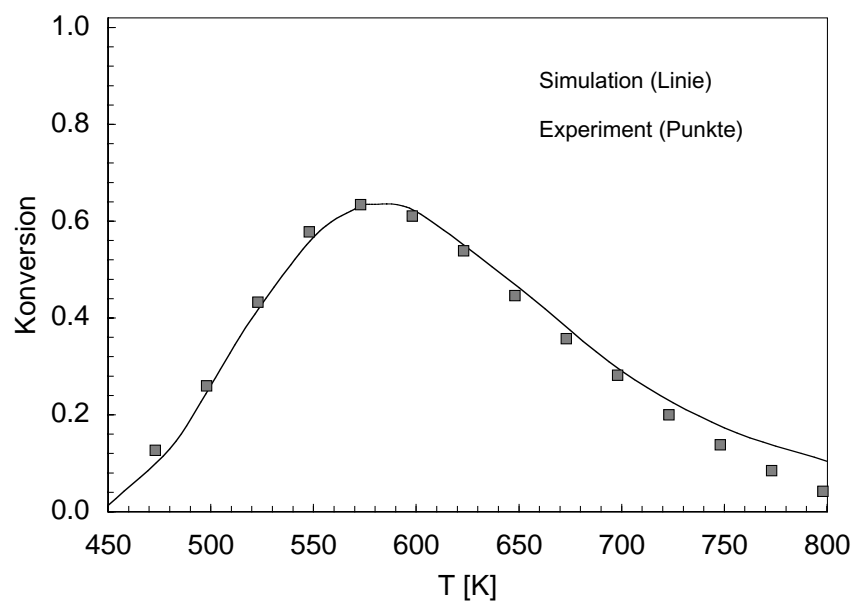


Abb. 8.5: NO-Umsatz mit 10 Vol-% O₂ im Integralreaktor bei der NO-Oxidation auf Pt/Al₂O₃

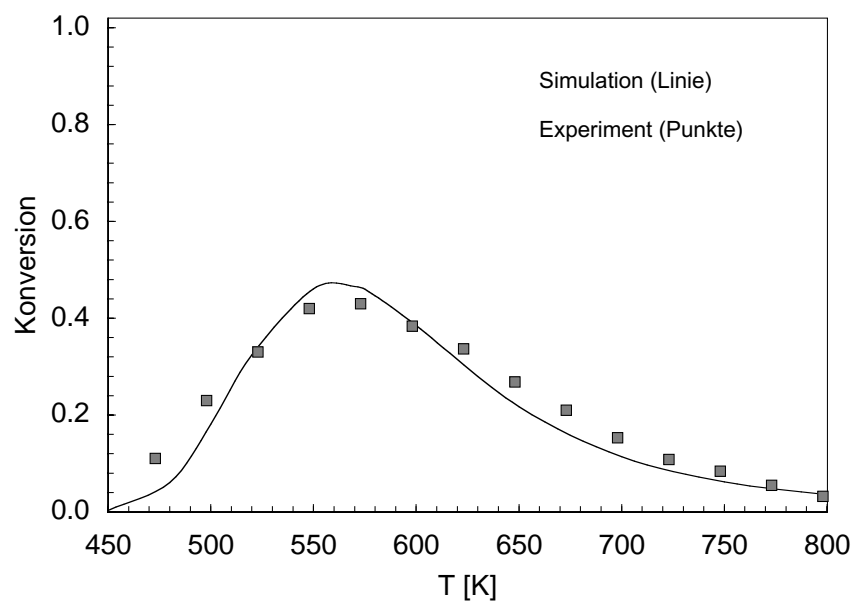


Abb. 8.6: NO-Umsatz mit 1 Vol-% O₂ im Integralreaktor bei der NO-Oxidation auf Pt/Al₂O₃

steigender Sauerstoff-Konzentration. Eine Inhibierung der Reaktion durch den Sauerstoff tritt also nicht auf, was den angenommenen Eley-Rideal Mechanismus bestätigt.

Im gesamten Temperaturbereich tritt als einzig relevantes Reaktionsprodukt NO₂ auf.

Der Umsatz beginnt bei 450 K und steigt bis ca. 560 K–580 K kontinuierlich an. Danach nimmt der Umsatz wieder ab. Thermodynamisch wäre für Temperaturen bis ca. 600 K ein vollständiger Umsatz möglich. Die Simulationsergebnisse und experimentellen Daten in Abbildung 8.5 und 8.6 zeigen, daß dieser aber nicht erreicht wird. Diese Tatsache erklärt sich aus der kinetisch- und transportbedingten Hemmung der Reaktion. Im folgenden Abschnitt wird dieses Thema noch näher diskutiert. Für Temperaturen über 600 K ist der Umsatz durch das thermodynamische Gleichgewicht der NO-Oxidationsreaktion limitiert.

8.7.3 Transporteinfluß auf die NO-Oxidation

Der Transporteinfluß auf die NO-Oxidation im Integralreaktor soll durch den Vergleich von Simulationen mit unterschiedlichen Transportmodellen untersucht werden. Zuerst wird der Einfluß der Porendiffusion im Washcoat betrachtet. Hierzu werden in Abbildung 8.7 zwei BL-Modell-Simulationen verglichen, bei denen einmal ohne Washcoatmodell und einmal mit detailliertem Washcoatmodell gerechnet wurde. Die Simulationsbedingungen sind die gleichen wie im vorangehenden Abschnitt.

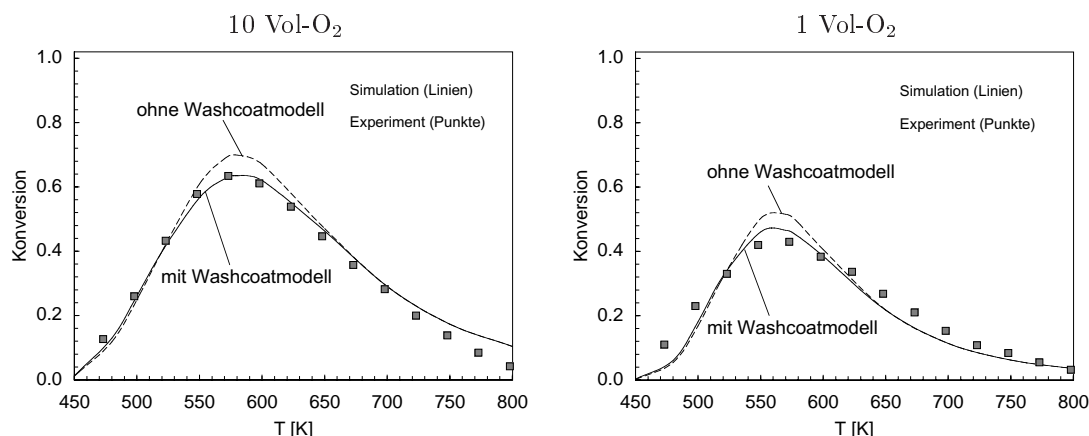


Abb. 8.7: Einfluß der Porendiffusion auf den NO-Umsatz

Die Simulation ohne Washcoatmodell zeigt im Temperaturbereich von 490 K bis 610 K einen höheren Umsatz als das Experiment und die Simulation mit Washcoatmodell. Ansonsten ergeben beide Simulationen den gleichen Umsatz. Dies zeigt, daß die NO₂-Bildungsrate im Niedertemperaturbereich durch die intrinsische Kinetik auf der Platinoberfläche bestimmt wird. Der Temperaturbereich von 490 K bis 610 K ist gekennzeichnet durch eine zusätzliche Limitierung durch die Porendiffusion im Washcoat. Für höhere Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Thermodynamik limitiert. Jedoch zeigt Abbildung 8.8, daß bis zum Erreichen des Gleichgewichts im Kanal eine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Porendiffusion gegeben ist. Der näherungsweise gleiche Verlauf des NO-Umsatzes im Kanal in der PFTR-Rechnung und in der BL-Rechnung (jeweils ohne Washcoatmodell) bestätigt die Aussage, daß die wesentliche Transportlimitierung durch

die Porendiffusion im Washcoat gegeben ist. Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten kann allerdings der Einfluß des radialen Transportes in der Gasphase zunehmen.

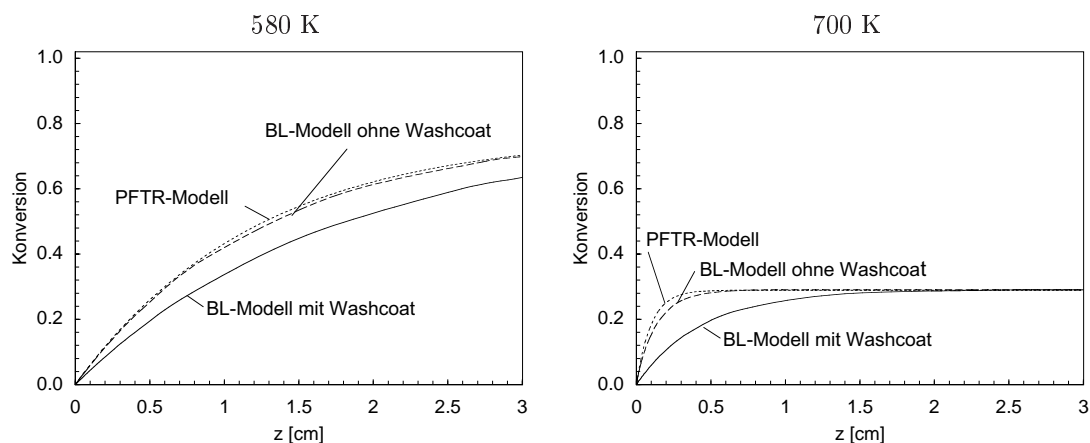


Abb. 8.8: Einfluß der Transportprozesse auf den NO-Umsatz im Kanal bei 10 Vol-% O₂

8.7.4 Vergleich der Washcoatmodelle

Vergleichende Rechnungen zwischen dem BL-Modell mit detailliertem Washcoatmodell und dem BL-Modell mit dem auf Effektivitätskoeffizienten basierendem Washcoatmodell zeigen nur kleine Unterschiede bei der Berechnung des Gesamtumsatzes (Abbildung 8.9). Lediglich bei höheren Temperaturen, kommt es bis zum Erreichen des Gleichgewichts im Kanal zu Abweichungen. In der BL-Rechnung mit dem Effektivitätskoeffizienten-Modell wurde der sich aus der NO-Abbaurrate ergebende Effektivitätskoeffizient verwendet. Die Abbaugeschwindigkeit ist aufgrund der 100%-igen Selektivität zu NO₂ gleich der NO₂-Bildungsgeschwindigkeit. Die Annahme einer konstanten Reaktionsordnung der NO₂-Bildung, wie sie das Effektivitätskoeffizienten-Modell macht, ist wegen der hohen O₂-Konzentration und der daraus resultierenden nahezu kompletten Sauerstoffbedeckung der Oberfläche näherungsweise erfüllt. Jedoch kann das einfache Modell der Effektivitätskoeffizienten z. B. nicht berücksichtigen, daß die einzelnen Spezies unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten haben. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß leichte Abweichungen auftreten, die sich aber auf den Gesamtumsatz nicht sehr stark auswirken.

8.7.5 C₃H₆-Oxidation

C₃H₆-Oxidation im Kreislaufreaktor Wie in [41] gezeigt wird, ist der Beginn der NO-Reduktion durch die Zündung der C₃H₆-Oxidation bestimmt. Deshalb ist die C₃H₆-Oxidation von zentraler Bedeutung für die HC-SCR-Reaktion. Um das prinzipielle Verhalten aufzuzeigen, wurde der Kreislaufreaktor (ohne Washcoatmodell) betrachtet. Abbildungen 8.10 und 8.11 zeigen den berechneten Umsatz und die Bedeckungsgrade der wichtigsten

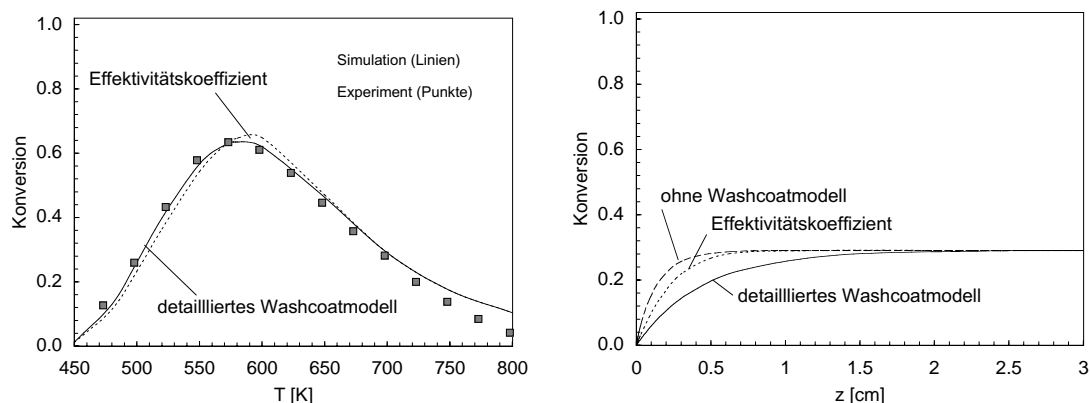


Abb. 8.9: Vergleich der Washcoatmodelle bei 10 Vol-% O_2 : Gesamtumsatz (links) und NO -Umsatzverlauf im Kanal bei 700 K (rechts)

Spezies bei der C_3H_6 -Oxidation im Kreislaufreaktor. Die Ergebnisse spiegeln das kinetische Verhalten des Reaktionssystems wieder, da die Simulation keinerlei Transporteffekte berücksichtigt. Mit C_3H_6 -Umsatz wird dabei der Bruchteil von abgebautem C_3H_6 bezeichnet. Die Katalysatorlänge beträgt 6 cm, die restlichen Daten sind die gleichen wie bei der NO -Oxidation. Das Gasgemisch strömt mit 6 l/min (STP) durch den Reaktor und besteht aus 5 Vol-% O_2 , 500 ppm C_3H_6 in einer N_2 -Verdünnung.

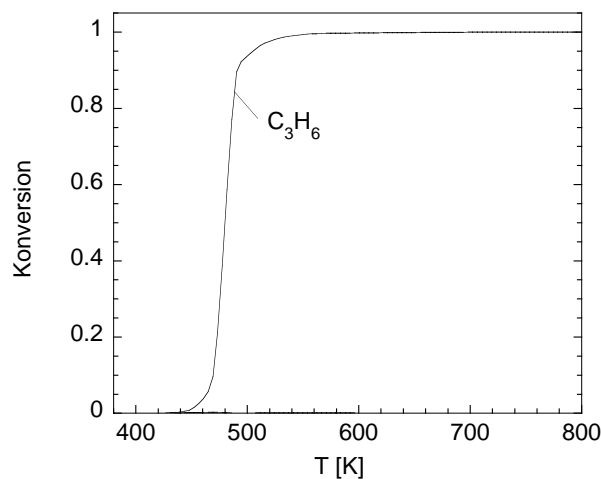


Abb. 8.10: C_3H_6 -Umsatz im Kreislaufreaktor als Funktion der Temperatur

Der in Abbildung 8.10 abgebildete C_3H_6 -Umsatz zeigt ein ausgeprägtes Zündverhalten [36]. Nach Reaktionsbeginn bei ca. 460 K steigt der Umsatz innerhalb eines kleinen Temperaturbereichs auf 100% an. Dieser schnelle Umsatzzanstieg wird durch den Verlauf der Bedeckungsgrade in Abbildung 8.11 verständlich. Bei niedrigen Temperaturen (vor der Zündung) ist die Oberfläche mit Kohlenwasserstoffen und $CO(s)$ vergiftet. Die Konzentration von Sauerstoff auf der Oberfläche ist so gering, daß kein nennenswerter C_3H_6 -Umsatz

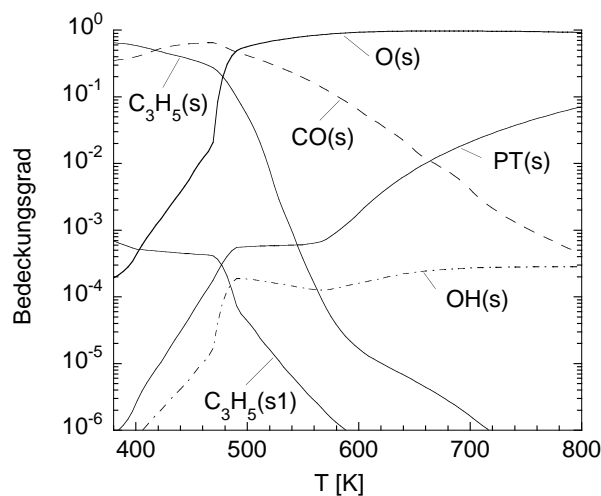


Abb. 8.11: Bedeckungsgrad der Platinoberfläche als Funktion der Temperatur bei der C_3H_6 -Oxidation im Kreislaufreaktor

stattfinden kann. Wie an der Zunahme der $CO(s)$ -Bedeckung erkennbar, beschleunigt sich mit steigender Temperatur der oxidative Abbau der $C_xH_y(s)$ -Spezies. Die dabei freiwerdenden Oberflächenplätze erlauben eine verstärkte O_2 -Adsorption. Die daraus resultierende zunehmende Sauerstoffkonzentration auf der Oberfläche beschleunigt den $C_xH_y(s)$ -Abbau weiter, bis die Oberfläche in einen sauerstoffbedeckten Zustand übergegangen ist.

Der Abfall der CO -Bedeckung mit höherer Temperatur erklärt sich ebenfalls aus der Bedeckungsänderung bei der Zündung. Durch die erhöhte Sauerstoffkonzentration auf der Oberfläche mit Beginn der Zündung kommt es zu einer verstärkten Oxidation von CO zu CO_2 , welches aufgrund der geringen Desorptionsenergie schnell die Oberfläche verläßt. Die Desorption von CO spielt eine untergeordnete Rolle, wie die nahezu 100%-ige Selektivität zu CO_2 zeigt. Untersuchungen in der Literatur [74, 75, 76] bestätigen ebenfalls die Vergiftung der Platin-Oberfläche mit C_3H_6 -Reaktionsprodukten vor der Zündung der Reaktion.

Aus der Änderung der Anzahl der freien Oberflächenplätze und der Zunahme der Sauerstoffbedeckung mit der Temperatur wird klar, wie die C_3H_6 -Oxidation die NO -Reduktion und NO -Oxidation beeinflussen kann. Für die NO -Reduktion müssen freie Oberflächenplätze vorhanden sein, damit NO dissoziieren kann und die NO -Oxidation erfordert ausreichend Sauerstoff auf der Oberfläche. Beide Bedingungen stellen sich erst nach der Zündung der C_3H_6 -Oxidation auf der Oberfläche ein.

8.7.6 Sensitivitätsanalyse

Die Sensitivitätsanalyse in Abbildung 8.12 zeigt den Einfluß verschiedener Reaktionen auf die C_3H_6 -Konzentration im Kreislaufreaktor für zwei verschiedene Temperaturen. Es sind nur die jeweils sensitivsten Reaktionen aufgetragen. Die Sensitivitätsanalysen wurden im stationären Zustand des Reaktionssystems durchgeführt. Dabei wurden die Sensitivitätsko-

effizienten einer Reaktionstemperatur auf den jeweils größten Wert normiert. Die Simulationsparameter sind die gleichen wie im vorhergehenden Abschnitt.

Bei der niedrigeren der beiden in Abbildung 8.12 gezeigten Reaktionstemperaturen (470 K) erfolgt gerade die Zündung der C_3H_6 -Oxidation (Abbildung 8.10). Die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen sind die Adsorption von O_2 , die Adsorption- und Desorptionen von C_3H_6 , die $CO(s)$ -Oxidation, die Bildung von Propylidin ($C_3H_5(s)$) und insbesondere die Aufspaltung von $C_3H_5(s)$ in $C_2H_3(s)$ und $CH_2(s)$.

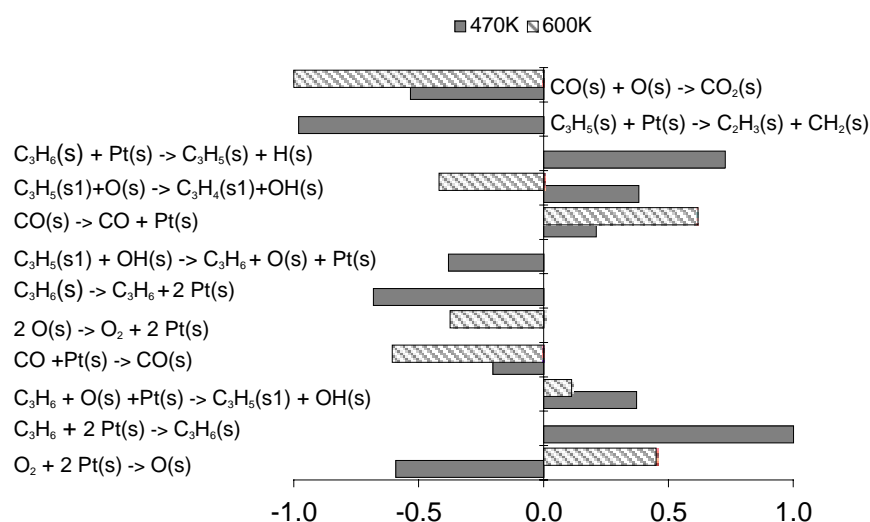


Abb. 8.12: Sensitivitätsanalyse der C_3H_6 -Oxidation im Kreislaufreaktor bei 470 K und 600 K

Interessant ist, daß die C_3H_6 -Adsorptionsreaktionen und die $C_3H_5(s)$ -Bildungsreaktion einen positiven Sensitivitätskoeffizienten aufweisen. Ein höherer Geschwindigkeitskoeffizient dieser Reaktionen würde somit zu einer Verringerung des C_3H_6 -Umsatzes führen. Dies erklärt sich aus der Tatsache, daß die C_3H_6 -Adsorption als $C_3H_6(s)$ und die anschließende $C_3H_5(s)$ -Bildung zur Verdrängung des Sauerstoffs von der Oberfläche führen (Abbildung 8.11). Die Adsorption von C_3H_6 als $C_3H_5(s1)$ mit der sich anschließenden schnellen Oxidation führt zwar zunächst zu einem schnellen Abbau von C_3H_6 , die dabei vom verbrauchten Sauerstoff auf der Oberfläche freigegebenen Plätze werden aber hauptsächlich von $C_3H_6(s)$ und den daraus resultierenden Reaktionsprodukten belegt. Somit unterstützt der $C_3H_5(s1)$ -Oxidationspfad letztendlich die Verdrängung des Sauerstoffs von der Oberfläche. Die niedrige $O(s)$ -Bedeckung zusammen mit der geringen Anzahl von freien Adsorptionsplätzen verhindern die schnelle Oxidation von C_3H_6 . Der Abbau von $C_3H_5(s)$ durch die C-C-Bindungsspaltung verringert den Verdrängungseffekt und besitzt deshalb einen negativen Sensitivitätskoeffizienten.

Wenn die Reaktionstemperatur über der Zündtemperatur liegt, so kehren sich die Vorzeichen einiger Sensitivitätskoeffizienten um. Abbildung 8.12 zeigt als Beispiel die Sensitivitätskoeffizienten für eine Reaktionstemperatur von 600 K. Geschwindigkeitsbestimmend

für den C_3H_6 -Abbau ist jetzt hauptsächlich die Oxidation von $CO(s)$. Da die Zerlegung von $C_3H_5(s)$ bei 600 K schnell ist, spielt der Reaktionspfad über $C_3H_5(s)$ keine geschwindigkeitsbestimmende Rolle mehr und es findet keine Verdrängung des Sauerstoffs mehr statt. Die Oberfläche ist bei 600 K nahezu vollständig mit Sauerstoff belegt (Abbildung 8.11), weshalb der Abbau von C_3H_6 hauptsächlich über den $C_3H_5(s1)$ -Oxidationspfad erfolgt. Dementsprechend besitzt die $C_3H_5(s1)$ -Oxidationsreaktion einen negativen Sensitivitätskoeffizient. Bei sauerstoffbedeckter Oberfläche wird die Zahl der freien Adsorptionsplätze eine limitierende Größe bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies erklärt den positiven Sensitivitätskoeffizienten der Sauerstoffadsorption. Die hohe Sensitivität gegenüber der Adsorption und Desorption von CO hängt ebenfalls mit der Anzahl der freien Plätze zusammen. Einerseits konkurriert CO mit C_3H_6 um die Adsorptionsplätze, was sich ungünstig auf den C_3H_6 -Umsatz auswirkt, und andererseits ermöglicht eine große Adsorptionsgeschwindigkeit bzw. eine kleine Desorptionsgeschwindigkeit von CO eine schnelle Oxidation zu CO_2 . Aufgrund des niedrigen Haftkoeffizienten und der geringen Desorptionsenergie adsorbiert CO_2 kaum und bildet somit keine Konkurrenz zu C_3H_6 . Eine Erhöhung des Haftkoeffizienten bzw. eine Verringerung der Desorptionsgeschwindigkeit führt also letztendlich zu einem höheren C_3H_6 -Umsatz.

8.7.7 C_3H_6 -Oxidation im Integralreaktor

Um das Modell unter Bedingungen zu testen, die der Betriebsweise eines Abgaskatalysators entsprechen, wird die C_3H_6 -Oxidation im Integralreaktor simuliert und mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Das einströmende Gasgemisch enthält 500 ppm C_3H_6 mit 0.5 Vol-% O_2 bzw. 6 Vol-% O_2 in N_2 -Verdünnung. Die niedrige Sauerstoffkonzentration von 0.5 Vol-% ist für mageres Abgas eher untypisch (0.5 Vol-% O_2 tritt eventuell bei Vollast im herkömmlichen Otto-Motor auf), zeigt aber den Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Zündtemperatur auf. Das Reaktionsgemisch strömt mit 6 l/min (STP) durch den Reaktor, was einer Kanalgeschwindigkeit von 0.633 m/s entspricht. Der verwendete Katalysator hat eine Länge von 6 cm.

Der Vergleich zwischen BL-Simulation (mit detailliertem Washcoatmodell) und Experiment in Abbildung 8.13 zeigt, daß die Simulation das Umsatzverhalten der C_3H_6 -Oxidation im Integralreaktor richtig wiedergibt. Wie schon bei der Simulation des Kreislaufreaktors (Abbildung 8.10) gesehen, erfolgt nach Reaktionsbeginn der Umsatzanstieg auf 100 % innerhalb eines schmalen Temperaturfensters. Quantitativ wird dieses für das Reaktionsgemisch mit 6 Vol-% O_2 richtig wiedergegeben. Das Modell sagt die Erhöhung der Zündtemperatur, mit abnehmender Sauerstoffkonzentration, richtig vorher. Der Umsatzanstieg mit der Reaktionstemperatur, erfolgt bei 0.5 Vol-% O_2 in der Simulation jedoch etwas zu schnell. Der Grund hierfür liegt vermutlich in der größeren Anzahl von Oberflächenspezies bei niedriger Sauerstoffkonzentration (z. B. partiell oxidierte Reaktionsprodukte von C_3H_6) und der dadurch bedingten Blockierung der Oberfläche. Im erstellten Reaktionsmechanismus konnten jedoch nur eine begrenzte Anzahl von Oberflächenspezies und Oberflächenreaktionen berücksichtigt werden, weshalb zur Verbesserung der Vorhersagequalität bei niedrigen

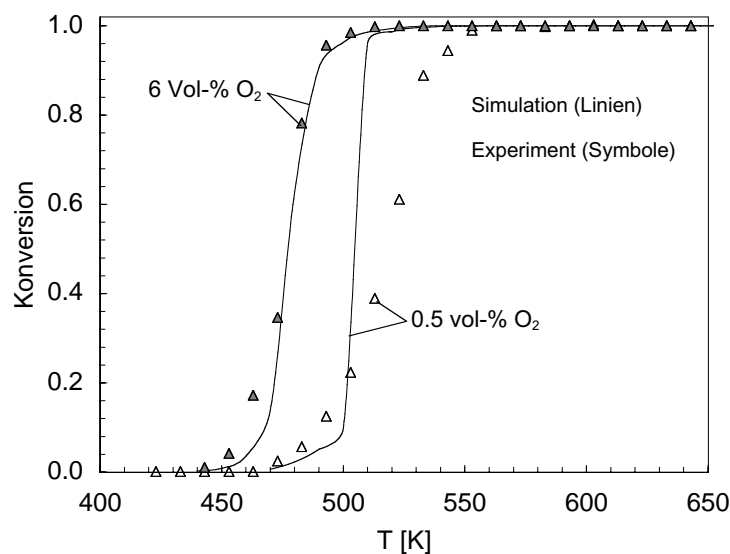


Abb. 8.13: C₃H₆-Umsatz im Integralreaktor als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen

O₂-Konzentrationen weitere Spezies und Oberflächenreaktionen hinzugenommen werden sollten.

Der Umsatzverlauf im Wabenkanal läßt sich anhand der Massenbruchverteilung von CO₂ bzw. CO im Wabenkanal nachvollziehen. Wie das Ergebnis der BL-Rechnung (mit detailliertem Washcoatmodell) in Abbildung 8.14 zeigt, ist C₃H₆ bei einer Reaktionstemperatur von 600 K und 6 Vol-% O₂ ab ca. 2 cm nahezu vollständig zu CO₂ umgesetzt. Am Eingang des Kanals entsteht als Reaktionsprodukt neben CO₂ auch etwas CO. Dieses wird aber im hinteren Teil des Kanals weiter zu CO₂ oxidiert.

Der Verlauf der Platinbedeckungsgrade einiger Spezies im Washcoat in Abbildung 8.15 zeigt einen Übergang von einer CO(s)-bedeckten Oberfläche zu einer fast vollständig mit O(s)-bedeckten Oberfläche. Der Übergang wird durch die Verringerung des C₃H₆/O₂-Verhältnisses in der Gasphase initiiert. Interessant ist, daß dieser Übergang nicht nur in axialer Richtung auftritt, sondern auch in radialer Richtung innerhalb des Washcoats erfolgt. Dies zeigt, daß die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit des C₃H₆-Abbaus im Verhältnis zu den Diffusionsgeschwindigkeiten im Washcoat so groß ist, daß es zu einer Verarmung an C₃H₆ in den tieferen Schichten des Washcoats kommen kann.

8.7.8 Transporteinfluß auf die C₃H₆-Oxidation

Zur Abschätzung der verschiedenen Transportprozesse werden Simulationsergebnisse verschiedener Modelle miteinander verglichen (Abbildung 8.16). Bei allen Rechnungen wurden die gleichen Simulationsbedingungen wie im vorangehenden Abschnitt verwendet.

Bemerkenswert ist, daß die Vernachlässigung des Washcoats bei niedrigen Temperatu-

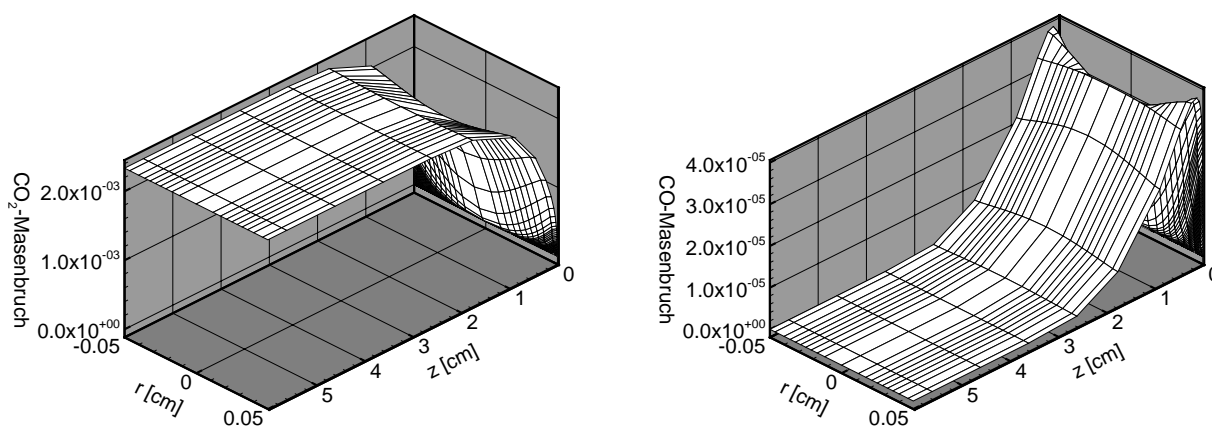


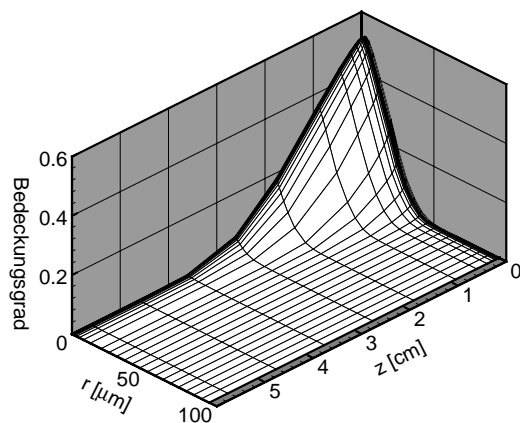
Abb. 8.14: Massenbruchverteilung von CO_2 und CO im Wabenkanal bei der C_3H_6 -Oxidation im Integralreaktor (6 Vol-% O_2 , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP), $T = 600$ K). Die radiale Koordinate läuft von $-r$ bis r

ren (470 K) zu einem leichten Umsatzrückgang gegenüber der Rechnung mit Washcoat führt (in beiden Simulationen wurde die gleiche katalytisch aktive Oberfläche verwendet). Dieser Effekt erklärt sich aus der zunehmenden Sauerstoffbedeckung des Platins in den tieferen Schichten des Washcoats (Abbildung 8.15). Dementsprechend nimmt die C_3H_6 -Oxidationsgeschwindigkeit in tieferen Washcoatschichten zu. Es ergeben sich somit zwei konkurrierende Effekte des Washcoats. Zum einen besteht eine Transporthemmung der Reaktion durch die Porendiffusion im Washcoat und zum anderen findet eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit in tieferen Schichten statt. Die Simulation belegt, daß der letztgenannte Effekt, unter den Versuchsbedingungen, bei Temperaturen im Zündbereich überwiegt. Wie die Ergebnisse für 550 K zeigen, ergibt sich erst bei höheren Temperaturen das erwartete Bild, daß der Washcoat zu einer Transporthemmung und somit zu einem langsameren Umsatz führt.

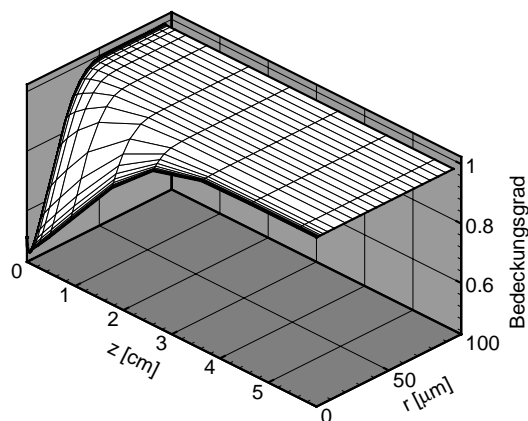
Der Vergleich zwischen PFTR- und BL-Rechnung (ohne Washcoat) in Abbildung 8.16 zeigt, daß bei höheren Temperaturen ein zusätzlicher Transporeinfluß durch den Massentransport in der Gasphase besteht.

8.7.9 Vergleich der Transportmodelle

Die Berücksichtigung des Washcoats durch Effektivitätskoeffizienten bringt eine leichte Überschätzung der Transporthemmung mit sich. Die mit diesem Modell berechneten Umsatzverläufe für 470 K und 550 K sind in Abbildung 8.17 aufgetragen. In den Simulationen wurde der sich aus der C_3H_6 -Abbaugeschwindigkeit ergebende Effektivitätskoeffizient verwendet. Im Vergleich zur Rechnung mit detailliertem Washcoatmodell ergibt sich ein



(a) CO(s)



(b) O(s)

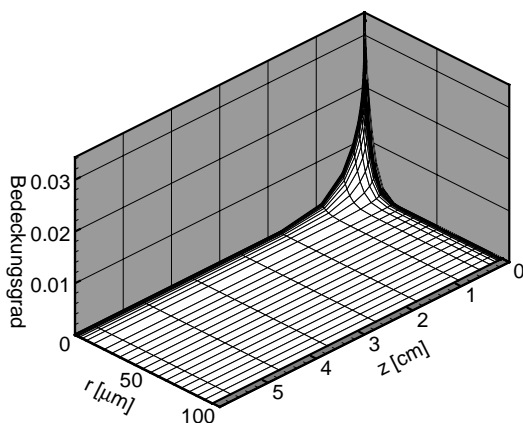
(c) C₃H₅(s)

Abb. 8.15: Bedeckungsgrade auf Platin innerhalb des Washcoats bei der C₃H₆-Oxidation im Integralreaktor (Gas-Washcoat Grenzfläche bei $r = 0 \mu\text{m}$, 6 Vol-% O₂, $u_{\text{ein}} = 0,633 \text{ m/s}$ (STP), $T = 600 \text{ K}$)

langsamerer Umsatz. Dies ist verständlich, da das Effektivitätskoeffizienten-Modell nicht die Zunahme der Sauerstoffbedeckung des Platins in tieferen Washcoatschichten berücksichtigt und so den umsatzsteigernden Effekt des Washcoats vernachlässigt.

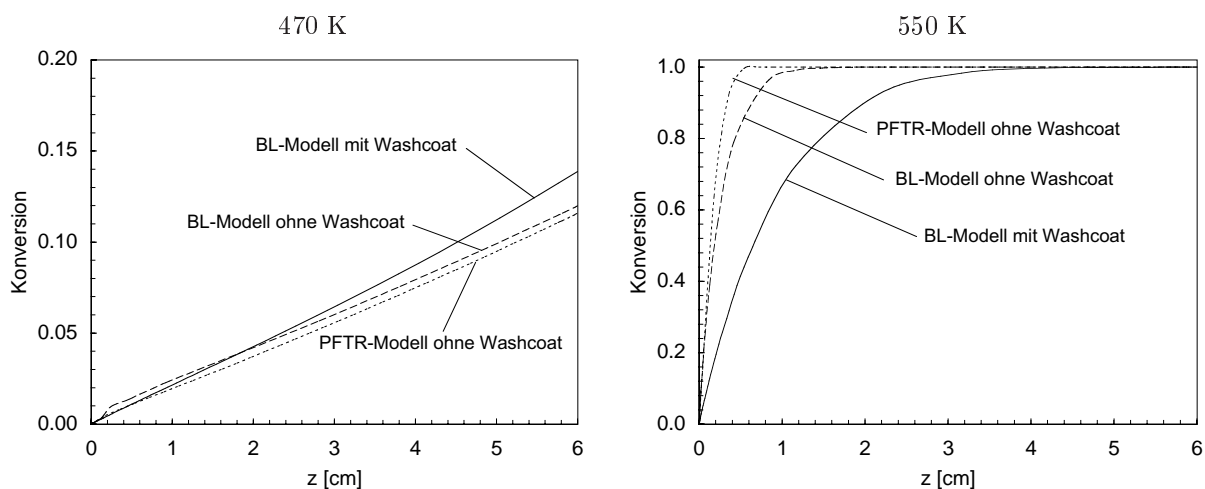


Abb. 8.16: Einfluß der Transportprozesse auf den C_3H_6 -Umsatz im Kanal bei 6 Vol-% O_2 , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP)

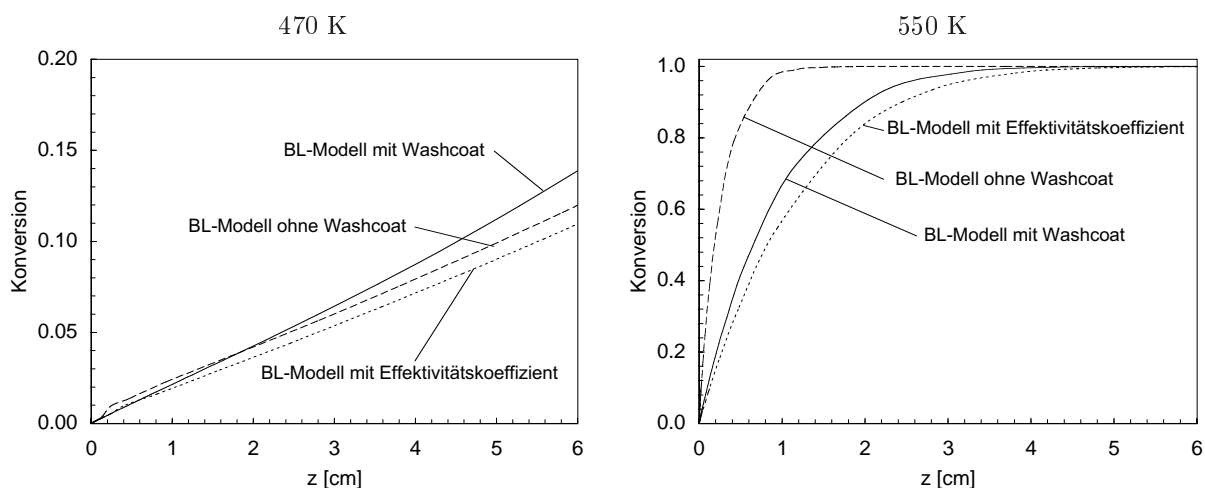


Abb. 8.17: Vergleich der Washcoatmodelle bei 6 Vol-% O_2 : C_3H_6 -Umsatzverlauf im Kanal bei 470 K (links) und 550 K (rechts), 6 Vol-% O_2 , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP)

Die geringen Konzentrationsgradienten in den Wabenkanälen begünstigen die Verwendung von Massentransportkoeffizienten zur Berücksichtigung des Speziestransports in der Gasphase. Dieser Ansatz führt auf wesentlich kürzere Rechenzeiten. Es ist jedoch notwendig, sich von der Anwendbarkeit des Ansatzes zu überzeugen. Ein Vergleich von BL-Rechnung und PFTR-Rechnung mit Massentransferkoeffizienten (beide Rechnungen mit detailliertem Washcoatmodell) ist in Abbildung 8.18 gezeigt. Die Übereinstimmung der Umsatzverläufe im Kanal in beiden Rechnungen bestätigt, daß unter den gewählten Versuchs- bzw. Simulationsbedingungen das PFTR-Modell mit Massentransferkoeffizienten die gleichen Resultate wie das BL-Modell erzielt und somit das PFTR-Modell mit Massentransferkoeffizienten an-

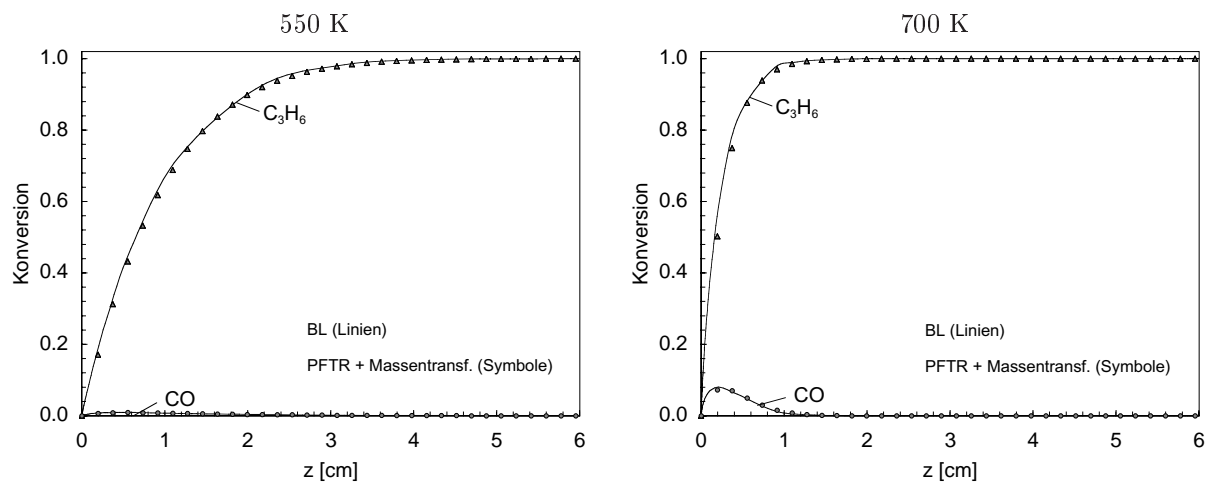


Abb. 8.18: Vergleich von BL-Modell und PFTR-Modell mit Massentransferkoeffizienten (beide Rechnungen mit detailliertem Washcoatmodell): C₃H₆- und CO-Umsatzverlauf im Kanal, 6 Vol-% O₂, $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP)

wendbar ist.

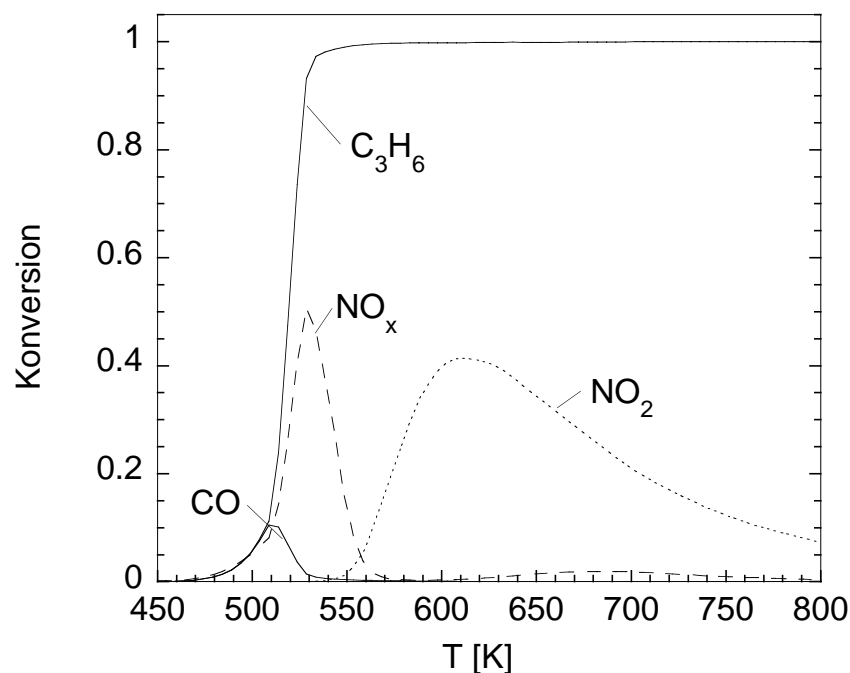


Abb. 8.19: Simulierte Umsätze bei der HC-SCR im Kreislaufreaktor als Funktion der Reaktionstemperatur (500 ppm C₃H₆, 500 ppm NO, 5 Vol-% O₂, 6 l/min (STP))

8.7.10 HC-SCR im Kreislaufreaktor

Abbildung 8.19 zeigt den berechneten Umsatzverlauf als Funktion der Temperatur im Kreislaufreaktor von C₃H₆, NO_x und NO₂ bei einem Eingangsgasgemisch von 500 ppm NO, 500 ppm C₃H₆, 5 Vol-% O₂ und einem Volumenfluß von 6 l/min. Der Katalysator hat eine Länge von 6 cm. Unter dem C₃H₆- und NO_x-Umsatz wird der abgebaute Bruchteil der jeweiligen Spezies verstanden. Im Gegensatz hierzu bezeichnet der CO- und NO₂-Umsatz den in die jeweilige Spezies umgesetzten Bruchteil von C₃H₆ bzw. NO.

Die NO-Reduktion beginnt zusammen mit der C₃H₆-Oxidation bei ca. 500 K und erreicht bei ca. 530 K ein Maximum. Mit zunehmender Temperatur dominiert die NO-Oxidation den NO-Abbau. Dieses Umsatzverhalten ist charakteristisch für die HC-SCR auf Platin, wie Untersuchungen in der Literatur [75, 77, 78] bestätigen. Die C₃H₆-Umsetzung erfolgt vollständig zu CO₂, außer im Zündbereich, wo eine partielle Umsetzung von C₃H₆ zu CO auftritt. Damit unterscheidet sich die Produktzusammensetzung gegenüber der C₃H₆-Oxidation ohne NO, bei der im ganzen Temperaturbereich keine nennenswerte CO-Bildung beobachtet wird (siehe Abschnitt 8.7.7).

Die Temperaturverläufe der NO-Reduktions- bzw. Oxidations-Umsätze in Abbildung 8.19 erklären sich aus dem Verhalten der Oberflächenbedeckung mit der Reaktionstemperatur. In Abbildung 8.20 sind die Oberflächenbedeckungen der wichtigsten Spezies aufgetragen. Der Zustand der Oberfläche wird im wesentlichen durch die Zündung der C₃H₆-Oxidation

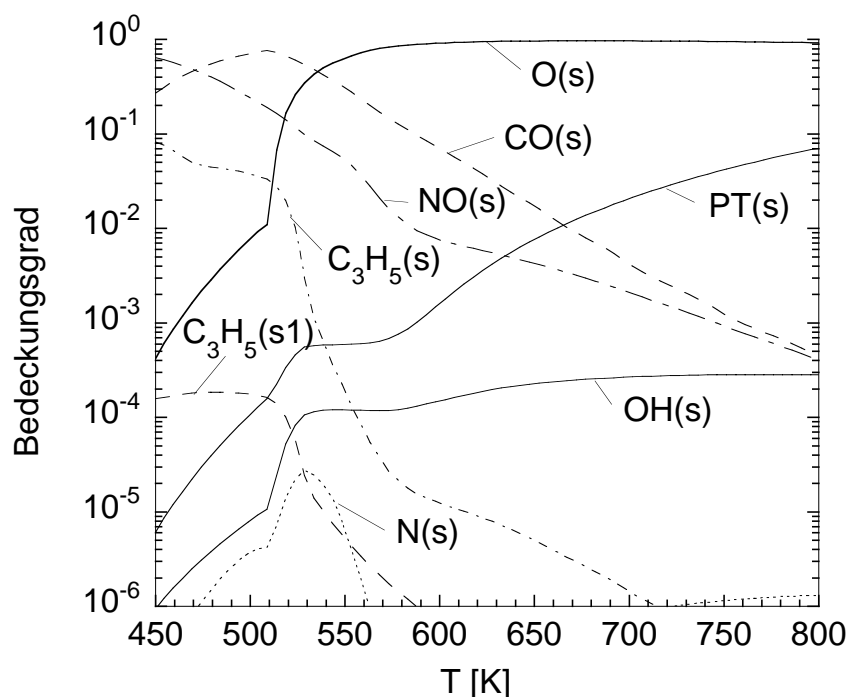


Abb. 8.20: Simulierte Bedeckungsgrade bei der HC-SCR im Kreislaufreaktor als Funktion der Reaktionstemperatur (500 ppm C_3H_6 , 500 ppm NO, 5 Vol-% O_2 , 6 l/min (STP))

bestimmt. Vor der Zündung ist die Oberfläche mit kohlenstoffhaltigen Spezies ($CO(s)$, $C_3H_5(s)$) und NO belegt. Eine nennenswerte Reduktion von NO erfolgt jedoch nicht, da die zur Dissoziation von adsorbiertem NO notwendigen freien Oberflächenplätze nur in geringer Anzahl vorhanden sind. Mit Beginn der C_3H_6 -Oxidation nimmt die Zahl der freien Oberflächenplätze zu. Dies ermöglicht, wie am Verlauf der Stickstoffbedeckung erkennbar, eine Zunahme der NO-Dissoziation. Mit zunehmender Temperatur beschleunigt sich die C_3H_6 -Oxidation und die Oberfläche geht in einen sauerstoffbedeckten Zustand über. Obwohl die Oberfläche in diesem Zustand genügend freie Oberflächenplätze aufweist, kommt es zu einem Rückgang der NO-Reduktion. Die Ursache ist die hohe Sauerstoffbedeckung, welche das Dissoziationsgleichgewicht in Richtung NO verschiebt und die jetzt bevorzugt ablaufende Konkurrenzreaktion von NO zu NO_2 begünstigt.

8.7.11 Einfluß von NO auf die C_3H_6 -Oxidation

Im vorangehenden Abschnitt wurde gezeigt, wie die C_3H_6 -Oxidation den Beginn und Verlauf der NO-Reduktion mit der Reaktionstemperatur bestimmt. Andererseits beeinflusst die Anwesenheit von NO die Zündtemperatur und die CO-Ausbeute der C_3H_6 -Oxidation. In Abbildung 8.21 sind die C_3H_6 - bzw. CO-Umsätze in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur mit und ohne NO verglichen. Die experimentellen Daten und die Simulation beziehen

sich auf einen Integralreaktor und ein einströmendes Reaktionsgemisch von 500 ppm C_3H_6 , 0 bzw. 500 ppm NO und 6 Vol-% O_2 in N_2 -Verdünnung. Der Katalysator hat eine Länge von 6 cm, was bei einem Volumenfluß von 6 l/min (STP) eine Kanalgeschwindigkeit von 0.633 m/s ergibt. Die Rechnungen wurden mit dem PFTR-Modell (mit Massentransferkoeffizienten und detailliertem Washcoatmodell) durchgeführt.

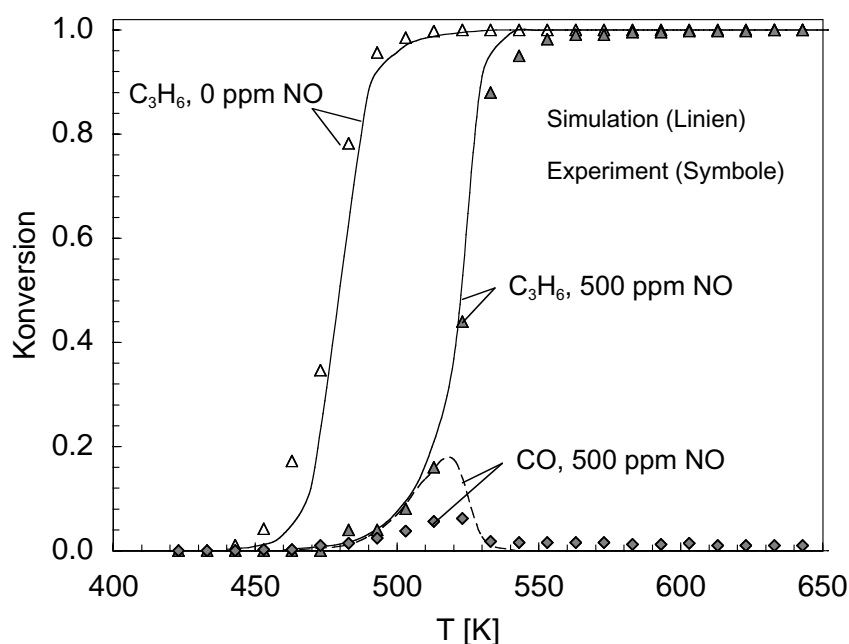


Abb. 8.21: Einfluß von NO auf die C_3H_6 -Oxidation im Integralreaktor (500 ppm C_3H_6 , 0 bzw. 500 ppm NO, 6 Vol-% O_2 , 6 l/min (STP))

Bei Anwesenheit von NO kommt es zu einer Erhöhung der Zündtemperatur der C_3H_6 -Oxidation um ca. 45 K. Des weiteren tritt nur bei Anwesenheit von NO eine partielle Konversion von C_3H_6 zu CO im Zündbereich auf. Die Simulationsergebnisse stimmen gut mit den experimentellen Resultaten überein. Lediglich die quantitative CO-Ausbeute wird um ca. 15 % überschätzt.

Offensichtlich führt NO zu einer Verlangsamung bzw. Inhibierung des C_3H_6 -Abbaus. Die Bedeckungsgrade in Abbildung 8.20 zeigen, daß für niedrige Temperaturen NO(s) ebenso wie CO(s) die Oberfläche blockiert und so die zur Oxidation notwendige Adsorption von O_2 verhindert. Aufgrund der höheren Zündtemperatur ist die Desorptionsgeschwindigkeit von CO größer (Anmerkung: Das Desorptionsmaximum von CO liegt auf Pt/ Al_2O_3 bei ca. 510 K [79]), was zusammen mit der im Mechanismus angenommenen Verlangsamung des CO(s)-Oxidationsschritts bei zunehmender NO(s)-Bedeckung den partiellen Umsatz zu CO erklärt.

Es mag zunächst überraschen, daß NO(s) in der Lage ist, O(s) von der Platinoberfläche zu verdrängen, obwohl Untersuchungen [80] zeigen, daß es bei der Koadsorption von NO und O_2 zur Verdrängung von NO(s) (insbesondere an den Fehlstellen) auf der Oberfläche

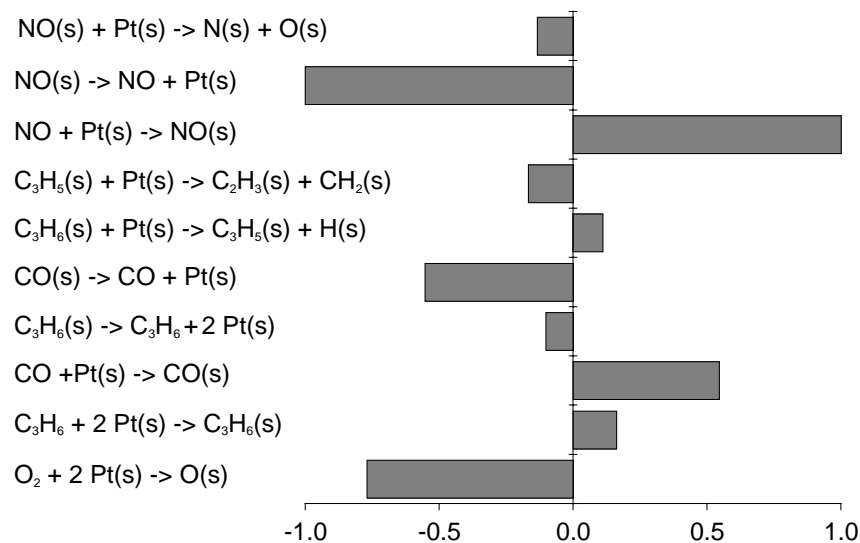


Abb. 8.22: Sensitivitätsanalyse bezüglich der C_3H_6 Konzentration im Kreislaufreaktor bei Anwesenheit von 500 ppm NO für 510 K

kommt. Diese Verdrängung ist das Resultat der viel größeren Desorptionsenergie von O(s) gegenüber NO(s) . Bei der HC-SCR wird die Sauerstoffbedeckung jedoch durch die Oxidationsreaktionen und die Bildung von CO(s) reduziert, was zur Folge hat, daß NO nicht direkt mit O_2 um die Oberflächenplätze konkurrieren muß.

Die Sensitivitätsanalyse bezüglich der C_3H_6 -Konzentration im Kreislaufreaktor bei 510 K in Abbildung 8.22 verdeutlicht noch einmal den Einfluß von NO auf die Zündung der C_3H_6 -Oxidation. Die Adsorptions-/Desorptionsreaktion von NO erweist sich hierbei sogar als sensitiver als die direkt am C_3H_6 -Abbau beteiligten Reaktionen.

8.7.12 HC-SCR im Integralreaktor

Nach den prinzipiellen Betrachtungen der HC-SCR Reaktion soll in diesem Abschnitt das Verhalten unter integraler Betriebsweise (wie sie im Abgaskatalysator vorliegt) untersucht werden. Hierzu wird die HC-SCR im Integralreaktor simuliert und experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt. Um einen experimentellen „Einblick“ in den Umsatzverlauf innerhalb der Wabenkanäle zu erhalten, werden Katalysatoren verschiedener Längen betrachtet. Anschließend wird der Einfluß von Transportprozessen aufgezeigt.

In Experiment und Simulation wird immer ein einströmendes Gasgemisch bestehend aus 500 ppm NO, 500 ppm C_3H_6 und 5 Vol-% O_2 in N_2 -Verdünnung verwendet mit einem konstanten Volumenstrom von 6 l/min. Dieser Volumenstrom entspricht, wie bereits erwähnt, einer Kanalgeschwindigkeit von 0,633 m/s. Die verwendeten Katalysatoren haben eine Länge von 5 mm, 15 mm, 30 mm und 60 mm. Die Rechnungen wurden mit dem PFTR-Modell unter Verwendung von Massentransportkoeffizienten und detailliertem Washcoatmodell durchgeführt.

Der Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Umsätzen für verschiedene Katalysatorlängen in den Abbildungen 8.23 und 8.24 zeigt, daß die Simulation die Umsatzverläufe von C_3H_6 , NO_x , N_2O und NO_2 richtig vorhersagt. Unter dem C_3H_6 - und NO_x -Umsatz wird dabei wieder der abgebaute Bruchteil dieser Spezies verstanden, während der N_2O - und NO_2 -Umsatz den gebildeten Bruchteil dieser Spezies bezeichnet. Bei den geringen quantitativen Abweichungen, wie sie z. B. in Abbildung 8.23(e) oder 8.24 auftreten, ist zu beachten, daß es sich bei den verwendeten Katalysatoren jeweils um verschiedene Proben handelte und sich so leichte Abweichungen in Washcoatdicke oder Platindispersion nicht ausschießen lassen. Eine Simulation mit größerer Washcoatdicke zeigt z. B. eine bessere Übereinstimmung mit der Umsatzmessung des 15 mm Katalysators. Gleichzeitig sagt diese Simulation aber geringere Umsätze für die längeren Katalysatoren voraus. Da keine Messwerte für die Washcoatdicke der einzelnen Katalysatoren vorlagen, wurde mit einer einheitlichen Washcoatdicke und Platindispersion bei allen Katalysatorlängen gerechnet.

Der hohe Anteil des N_2O -Umsatzes am NO_x -Umsatz zeigt das Problem der HC-SCR auf Platin auf. Obwohl eine NO_x -Reduktion unter mageren Bedingungen möglich ist, erfolgt diese mit 70-80% Selektivität zu N_2O . Lachgas (N_2O) ist keine vom Gesetzgeber limitierte Komponente, gilt jedoch auch als Treibhausgas. Die Ursache dieser schlechten Selektivität ist der Bedeckungszustand des Platins. Aufgrund der geringen Anzahl von freien Plätzen ist die Konzentration von $N(s)$ auf der Oberfläche nicht sehr hoch, was die Reaktion von $N(s)$ mit $NO(s)$ zu $N_2O(s)$ gegenüber der $N(s)$ -Rekombinationsreaktion zu N_2 begünstigt. Verstärkt wird die niedrige $N(s)$ -Konzentration durch die Verschiebung des NO -Dissoziationsgleichgewichtes bei hohen Sauerstoffkonzentrationen auf der Oberfläche. Eine bessere Selektivität wäre möglich, wenn es gelänge, z. B. durch Promotoren, die Aktivierungsenergie der N_2 -Desorption zu senken.

Die Korrelation zwischen Umsatz und Zustand der Platinoberfläche wird anhand der Speziesverteilung in einem Kanal und dem Bedeckungsgradverlauf entlang des Kanals deutlich. Abbildung 8.25 zeigt das Ergebnis einer Rechnung mit dem BL-Modell und dem detaillierten Washcoatmodell bei 570 K. Die C_3H_6 -Verteilung im Kanal zeigt, daß die gesamte Umsetzung innerhalb der ersten 2 cm des Kanals erfolgt. Die NO -Reduktion ist auf die ersten 1,5 cm des Kanals beschränkt; danach erfolgt nur noch die Umsetzung zu NO_2 . Dieses Umsatzverhalten kann durch die Oberflächenbedeckung des Platins entlang des Kanals erklärt werden. Der Verlauf der Bedeckungsgrade in 0,45 μm Washcoatattiefe entlang des Kanals (Abbildung 8.25(b)) zeigt, daß das Platin am Katalysatoreingang hauptsächlich mit $CO(s)$ bedeckt ist. In ca. 1,6 cm Abstand vom Kanaleingang kommt es zu einem Übergang von der $CO(s)$ -bedeckten Oberfläche zu einer $O(s)$ bedeckten Oberfläche. Wie bereits in Abschnitt 8.7.10 diskutiert, ist die mit $O(s)$ -bedeckte Oberfläche inaktiv bezüglich der NO -Reduktion, so daß nur noch der NO -Abbau über die Oxidation zu NO_2 stattfindet. Somit bestimmt die Breite der Reaktionszone, in der C_3H_6 abgebaut wird, den Bereich, in dem NO reduziert werden kann. Im hinteren Teil des Kanals findet aufgrund der hohen Sauerstoffbelegung ein schneller Abbau von $CO(s)$ und $C_3H_5(s)$ statt, was die Zunahme an freien Adsorptionsplätzen erklärt.

Der axiale Bedeckungsgradverlauf in 0,45 μm Washcoatattiefe gibt nur ein reduziertes Bild

der Verhältnisse wieder. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 8.26 und 8.27 die Bedeckungsgradverteilungen einiger Spezies im Washcoat angegeben. Der Verlauf der CO(s)- und O(s)-Bedeckung zeigt, daß der axiale Umschlagpunkt zur O(s) bedeckten Oberfläche von der betrachteten Washcoattiefe abhängt und daß bereits am Katalysatoreingang ab ca. 80 μm Washcoattiefe eine O(s)-belegte Oberfläche vorliegt. Der Variation der freien Oberflächenplätze Pt(s) und der OH(s)-Bedeckung bestätigen ebenfalls, daß innerhalb des Washcoats keine einheitliche Oberflächenbedeckung vorliegt.

8.7.13 Transporteinfluß auf die HC-SCR

Der radiale Massentransport in der Gasphase und im Washcoat wirkt sich besonders bei großen Raumeschwindigkeiten bzw. im Eingangsbereich des Kanals aus. Eine Vernachlässigung des Massentransports in der Simulation führt hier zu einer zu schnellen Umsetzung von C_3H_6 und NO_x bzw. Bildung von NO_2 . Der Einfluß des Massentransports läßt sich anhand eines Vergleichs zwischen einer reinen PFTR-Rechnung und einer PFTR-Rechnung mit Massentransportkoeffizienten und detailliertem Washcoatmodell aufzeigen (Abbildung 8.28). So ist C_3H_6 nach 5 mm Kanallänge (entspricht einer Raumeschwindigkeit von 216000 1/h) bei Vernachlässigung des radialen Massentransports bereits vollständig abgebaut. Auch die NO-Reduktion ist ohne radialen Massentransport bei 5 mm bereits beendet. Dies widerspricht den experimentellen Ergebnissen und Rechnungen mit radialem Massentransport in Abbildungen 8.23 und 8.24.

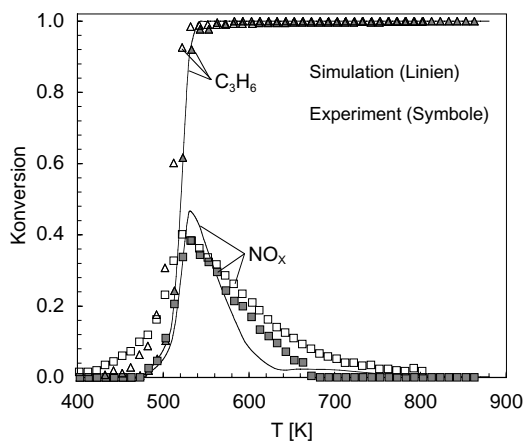
8.7.14 Vergleich der Transportmodelle

Die geringen Konzentrationsgradienten, wie sie bei den gewählten Versuchsbedingungen vorliegen (siehe Abbildung 8.25), lassen die Verwendung des PFTR-Modells mit Massentransferkoeffizient wie bei der C_3H_6 -Oxidation in Abschnitt 8.7.7 als ausreichend erscheinen. Bestätigt wird dies durch den Vergleich zwischen BL-Rechnung und PFTR-Modell mit Massentransferkoeffizient (beide Rechnungen mit detailliertem Washcoatmodell), welcher keine Unterschiede im Umsatzverlauf erkennen (Abbildung 8.29) läßt. Daß diese Übereinstimmung nicht auf der Vernachlässigbarkeit des radialen Massentransports im Kanal beruht, zeigt der Vergleich zwischen einer PFTR-Rechnung mit Massentransportkoeffizienten und einer PFTR-Rechnung ohne Massentransportkoeffizienten (beide Rechnungen mit detailliertem Washcoatmodell) in Abbildung 8.30. Die Rechnungen stellen heraus, daß die radiale Massentransporthemmung einen wesentlichen Beitrag zur Begrenzung des C_3H_6 -Umsatzes im Eingangsbereich leistet.

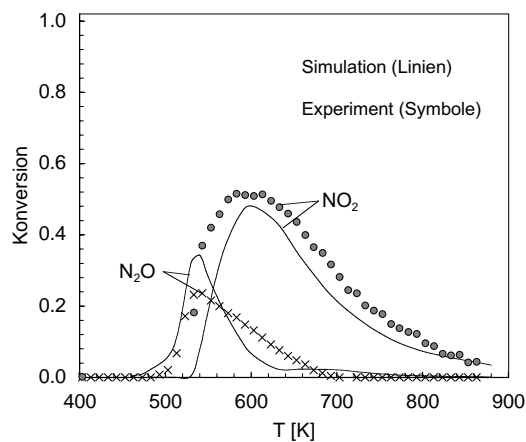
Die Verwendung von Effektivitätskoeffizienten zur Berücksichtigung der Porendiffusion im Washcoat bei der HC-SCR erweist sich als problematisch. Insbesondere ist das der Fall, wenn man nicht nur die NO-Reduktion, sondern auch die NO-Oxidation korrekt beschreiben will. Aufgrund der bereits geschilderten Bedeutung der C_3H_6 -Oxidation für das HC-SCR-Reaktionssystem muß der sich aus der C_3H_6 -Abbaugeschwindigkeit abgeleitete Effektivitätskoeffizient in den Simulationen verwendet werden. Die in Abbildung 8.31 dar-

gestellten PFTR-Rechnungen (mit Massentransferkoeffizienten) ergeben bei Verwendung von Effektivitätskoeffizienten eine deutlich zu niedrige NO_2 -Bildung. Dies zeigt das grundsätzliche Problem des Effektivitätskoeffizienten-Modells auf. Nach der Zündung der C_3H_6 -Oxidation ist diese hauptsächlich massentransportlimitiert, während die NO -Oxidation stark kinetisch kontrolliert ist (siehe Abschnitt 8.7.2). In dieser Situation versagt das Effektivitätskoeffizientenmodell. Der Umsatz von C_3H_6 und die Reduktion von NO wird vom Effektivitätskoeffizientenmodell langsamer als in der Rechnung mit dem detaillierten Washcoatmodell vorhergesagt (siehe hierzu Abschnitt 8.7.7). Der höhere NO_x -Umsatz gegenüber dem detaillierten Washcoatmodell ist eine Folge der verminderten NO_2 -Bildung.

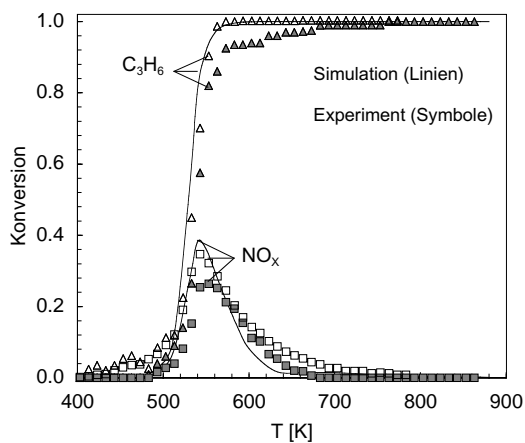
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Konzept der Effektivitätskoeffizienten an Grenzen stößt, wenn kinetisch und massentransportkontrollierte Prozesse gleichzeitig auftreten. Ebenso ist dieses Konzept nicht in der Lage, die individuellen Diffusionsgeschwindigkeiten einzelner Spezies gleichzeitig zu berücksichtigen, was z. B. bei Anwesenheit von H_2 im Reaktionsgemisch beachtet werden sollte.



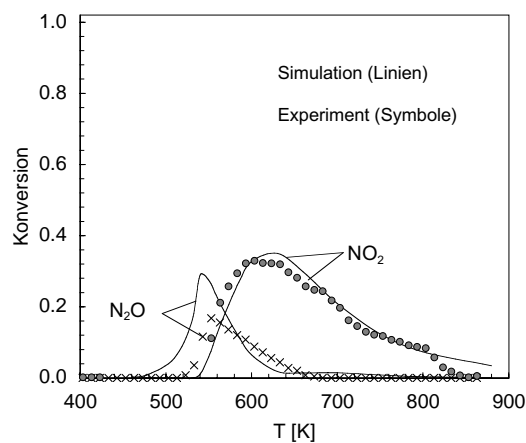
(a) 60 mm



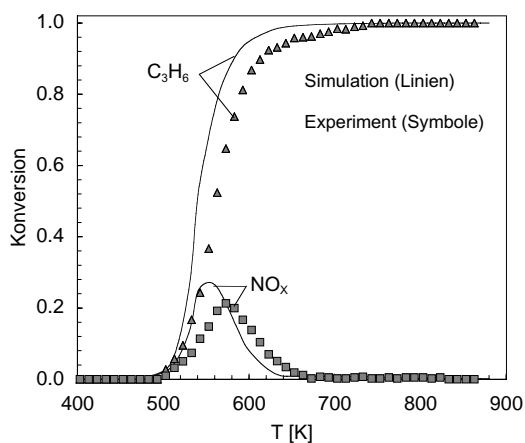
(b) 60 mm



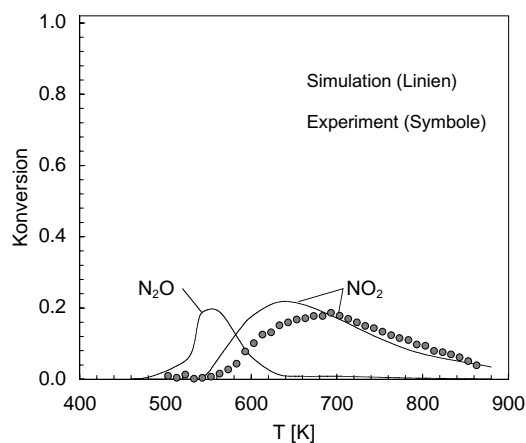
(c) 30 mm



(d) 30 mm



(e) 15 mm



(f) 15 mm

Abb. 8.23: Vergleich der Umsätze in Experiment und Simulation bei 60, 30, 15 mm Katalysatorlänge (500 ppm C_3H_6 , 500 ppm NO , 5 Vol-% O_2 , 6 l/min (STP), $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s)

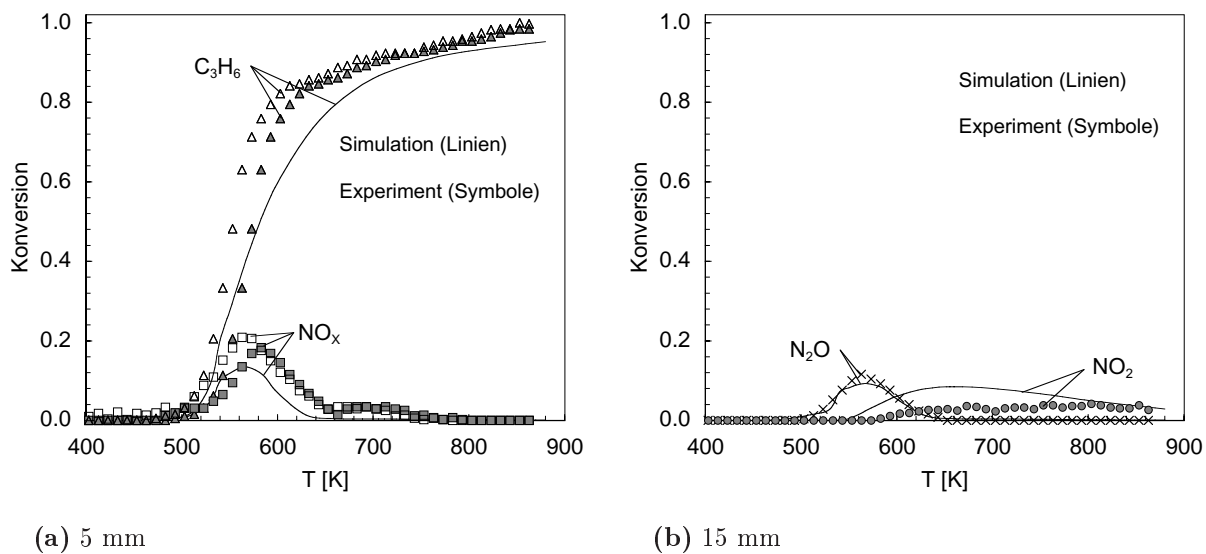
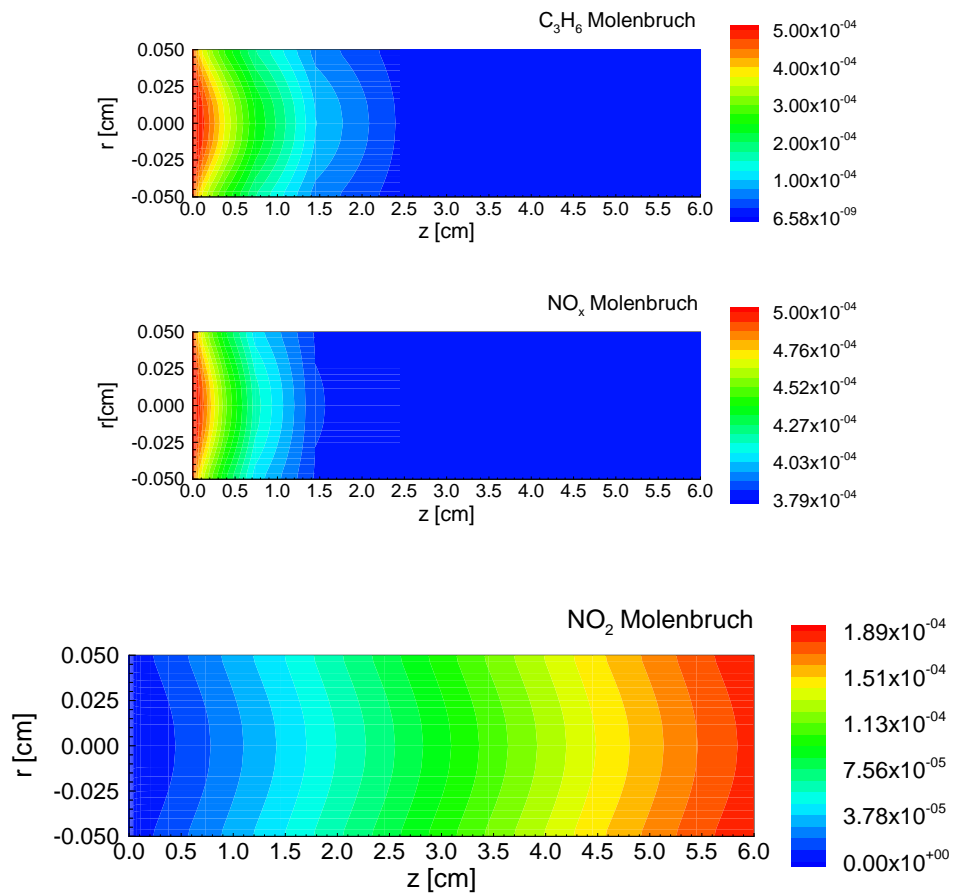


Abb. 8.24: Vergleich der Umsätze in Experiment und Simulation bei 5mm Katalysatorlänge (500 ppm C_3H_6 , 500 ppm NO , 5 Vol-% O_2 , 6 l/min (STP), $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s)



(a) Molenbruchverteilung im Kanal

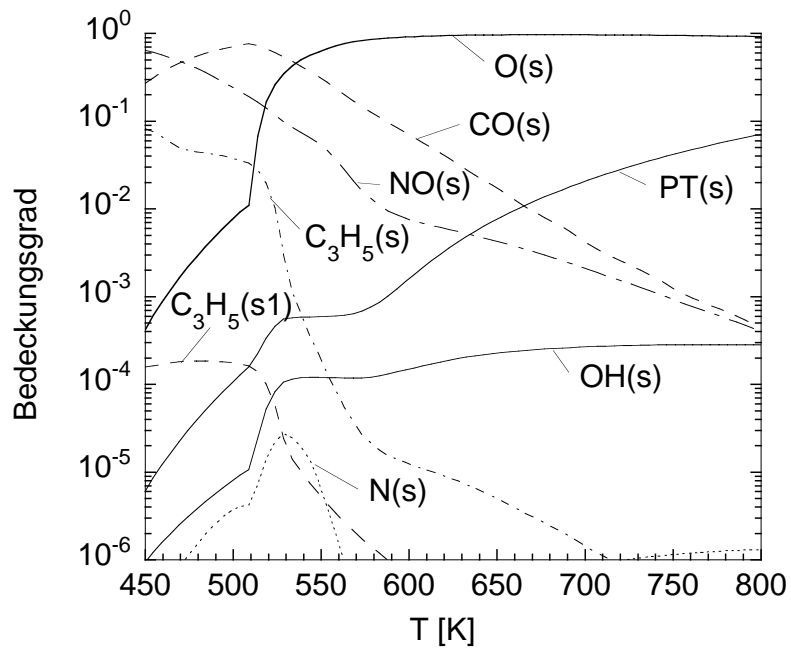
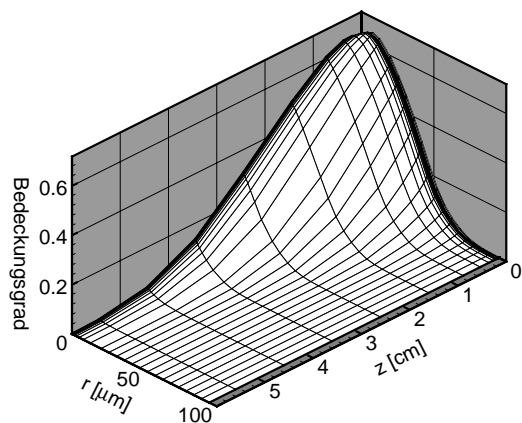
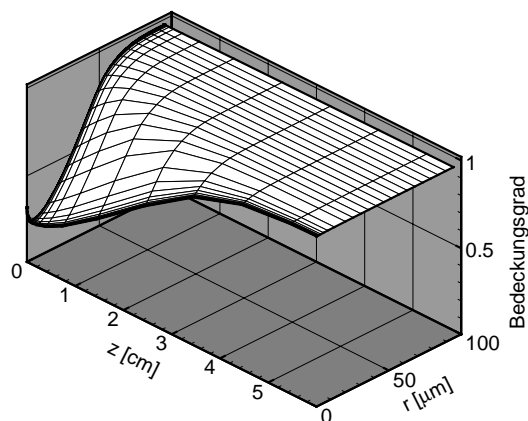


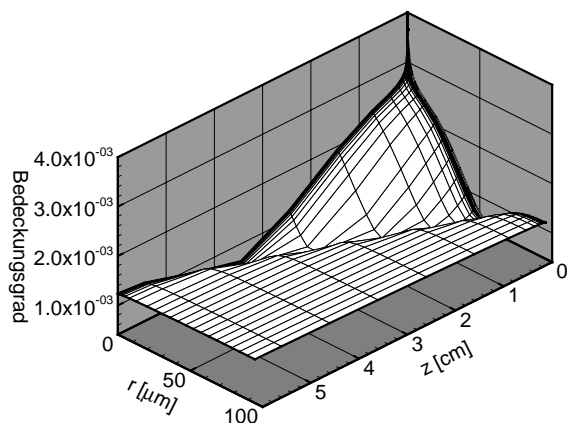
Abb. 8.25: Molenbruchverteilung im Wabenkanal und Bedeckungsgradverlauf (500 ppm C₃H₆, 500 ppm NO, 5 Vol-% O₂, $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s)



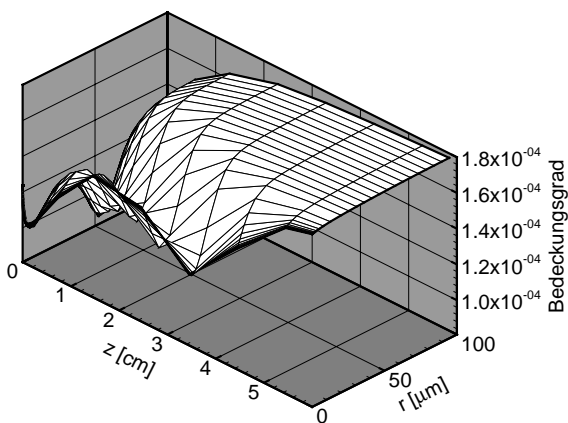
(a) CO(s)



(b) O(s)

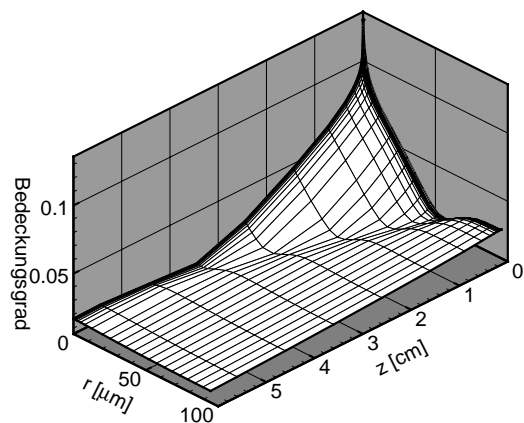


(c) Pt(s)

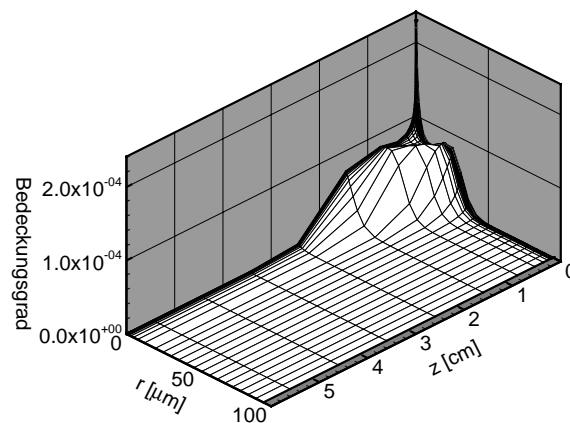


(d) OH(s)

Abb. 8.26: Bedeckungsgrade auf Platin innerhalb des Washcoats bei der HC-SCR im Integralreaktor (Gas-Washcoat Grenzfläche bei $r = 0 \mu\text{m}$, 500 ppm C_3H_6 , 500 ppm NO, 5 Vol-% O_2 , $u_{\text{ein}} = 0,633 \text{ m/s}$ (STP), $T = 570 \text{ K}$)



(a) NO(s)



(b) N(s)

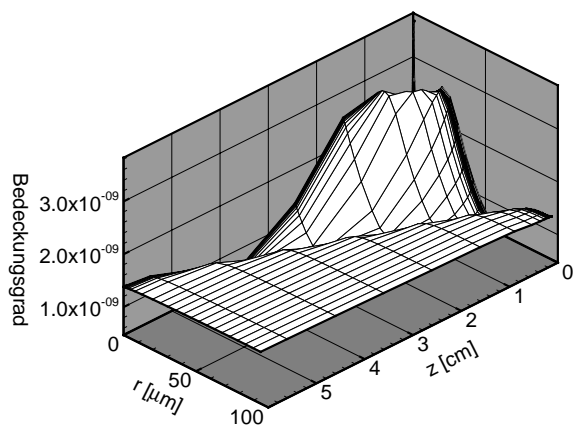
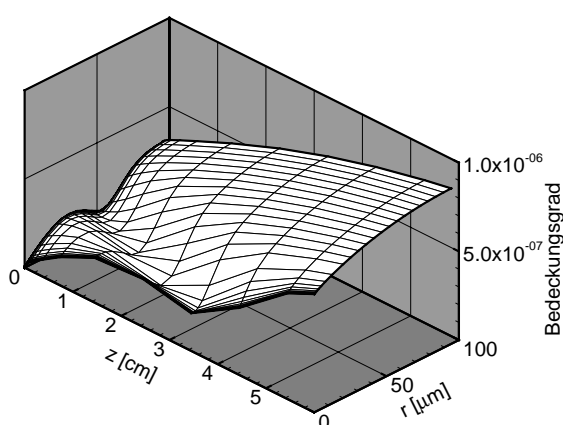
(c) N₂O(s)(d) NO₂(s)

Abb. 8.27: Bedeckungsgrade auf Platin innerhalb des Washcoats bei der HC-SCR im Integralreaktor (Gas-Washcoat Grenzfläche bei $r = 0 \mu\text{m}$, 500 ppm C₃H₆, 500 ppm NO, 5 Vol-% O₂, $u_{\text{ein}} = 0,633 \text{ m/s}$ (STP), $T = 570 \text{ K}$)

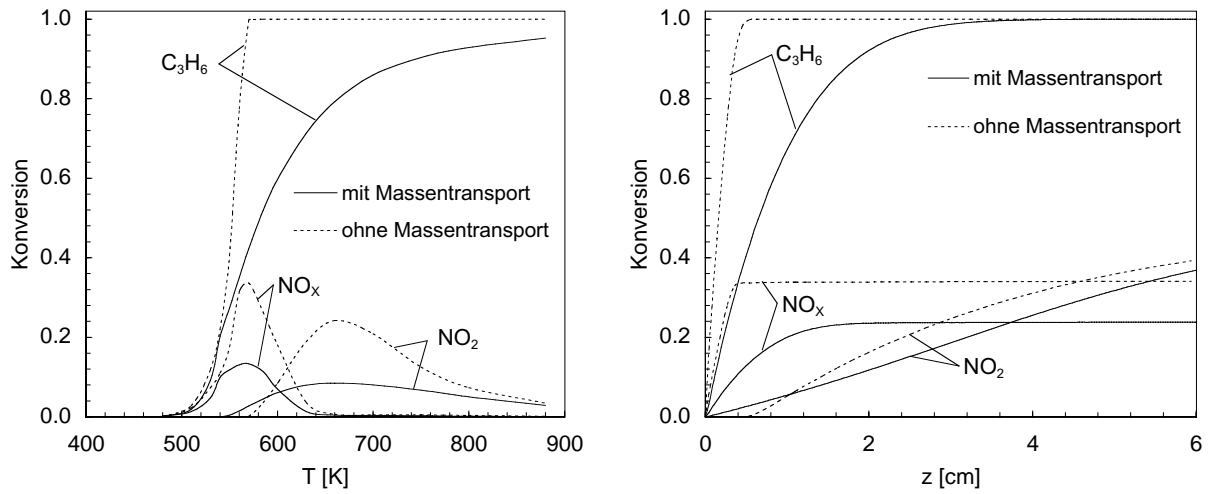
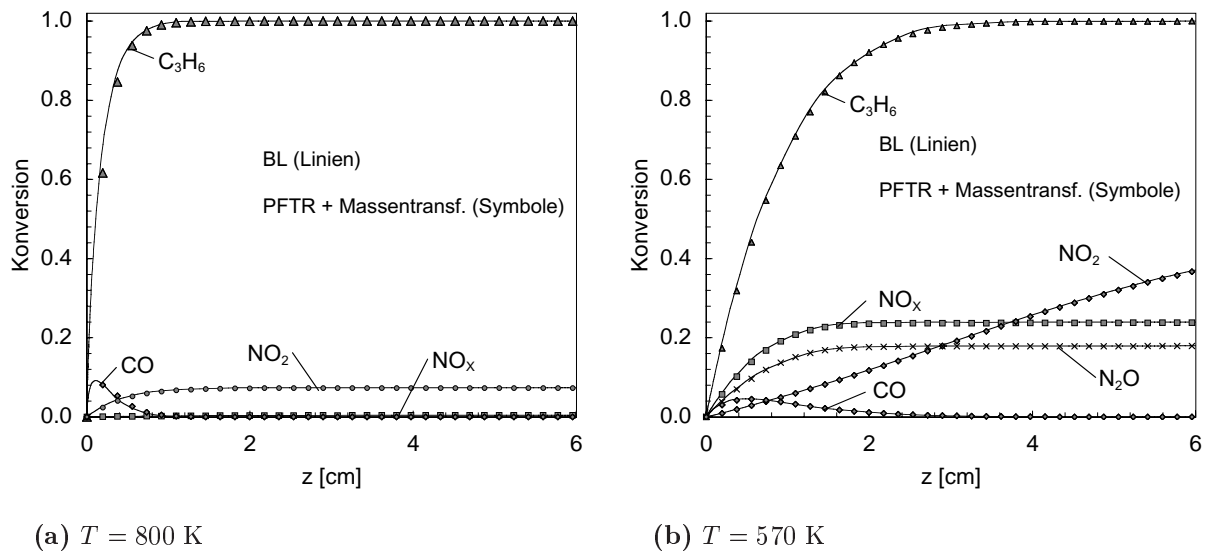


Abb. 8.28: Einfluß des radialen Massentransports auf den Umsatz bei einer Katalysatorlänge von 5 mm (links) und auf den Umsatzverlauf entlang des Kanals bei 570 K (500 ppm C₃H₆, 500 ppm NO, 5 Vol-% O₂, $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP))



(a) $T = 800$ K

(b) $T = 570$ K

Abb. 8.29: Vergleich von BL-Modell und PFTR-Modell mit Massentransferkoeffizienten (beide Rechnungen mit detailliertem Washcoatmodell): Umsatzverlauf im Kanal (500 ppm C₃H₆, 500 ppm NO, 5 Vol-% O₂, $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP))

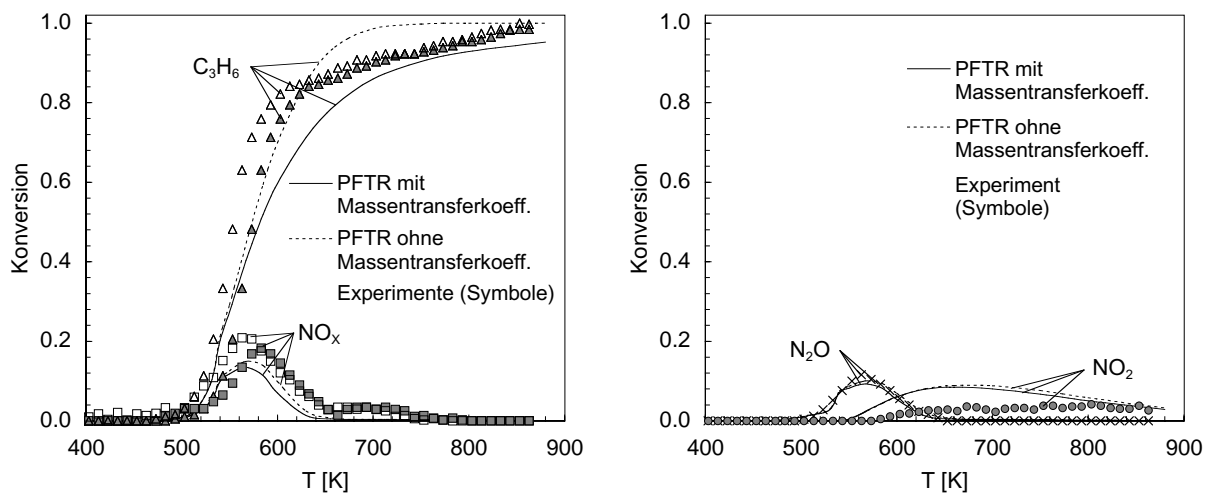


Abb. 8.30: Einfluß des radialen Massentransports im Kanal (Rechnungen mit detailliertem Washcoatmodell, 500 ppm C_3H_6 , 500 ppm NO , 5 Vol-% O_2 , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP))

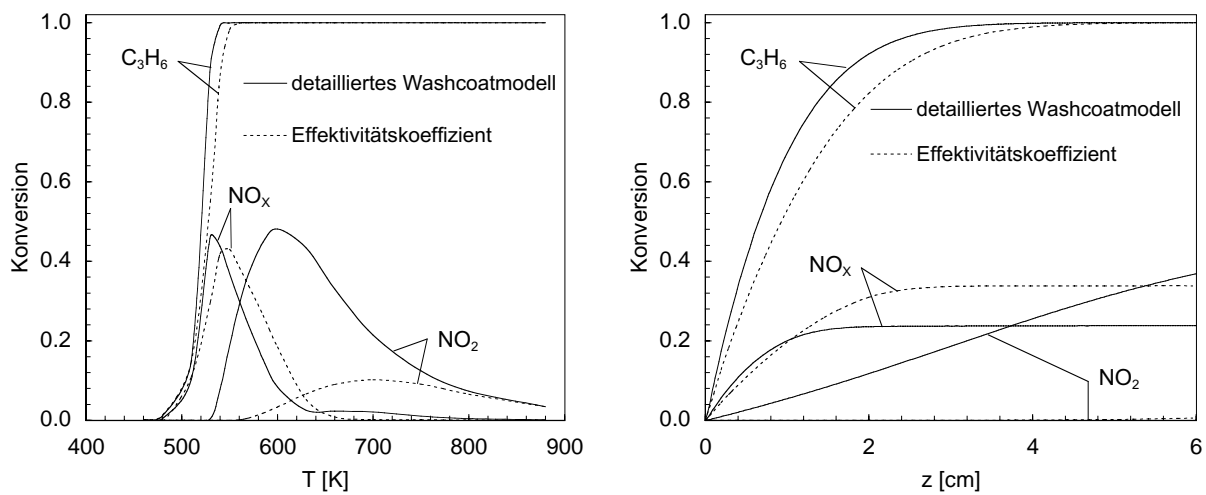


Abb. 8.31: Vergleich der Washcoatmodelle: Berechnete Umsätze bei 6 cm Katalysatorlänge (links) und Umsatzverhalten entlang des Kanals bei 570 K (rechts) (500 ppm C_3H_6 , 500 ppm NO , 5 Vol-% O_2 , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP))

8.8 Speicherkatalysatoren

Ein weiteres Konzept zur NO_x -Reduktion ist der Speicherkatalysator. Die Verwendung dieses Katalysatorprinzips erfordert es, daß der Motor abwechselnd mit magerem und mit stöchiometrischem bzw. fettem Gemisch betrieben wird. In der mageren Phase wird auf der Aktivkomponente (meist Platin) NO zu NO_2 oxidiert und mittels einer Speicherkomponente (z. B. La_2O_3 oder BaO) als Nitrat eingespeichert. Zur Regeneration des Speichers wird das dem Motor zugeführte Gemisch angefettet, was eine platin-katalysierte Reduktion des eingespeicherten NO_x durch die dann im Überschuß vorhandenen Abgaskomponenten HC und CO ermöglicht [81].

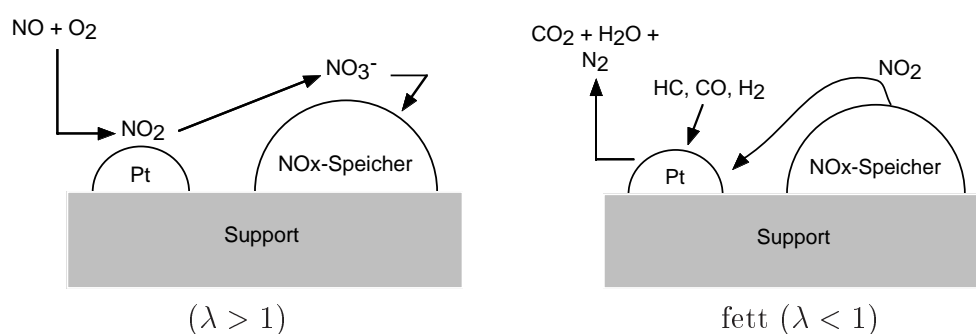


Abb. 8.32: Funktionsschema des NO_x -Speicher-Reduktions-Katalysators

Da Elementarreaktionen unabhängig von den Reaktionsbedingungen sind, ist der Mechanismus prinzipiell nicht an die Anwendung in der HC-SCR Simulation gebunden, sondern kann auch auf die Stickoxidreduktion unter stöchiometrischen bzw. fetten Bedingungen übertragen werden. Somit bilden die im Projekt “DeNOxI” entwickelten Reaktionsmechanismen gleichzeitig die Grundlage für die Simulation von Speicherkatalysatoren.

Zur Simulation von Speicherkatalysatoren muss der Reaktionsmechanismus allerdings noch um die Mechanismen der Speicherung sowie der Entladung der NO_x -Speicherstellen erweitert werden. Des Weiteren muss der bestehende CFD-Code DETCHEM^{CHANNEL} erweitert werden, so dass auch instationäre Prozesse simuliert werden können.

8.8.1 Modul zur Simulation instationärer Prozesse (DETCHEM^{RESERVOIR})

Im Rahmen des Projektes “DeNOxII” wurde ein Modul erstellt, welches das bestehende Softwarepaket DETCHEM so erweitert, dass auch instationäre Prozesse beschrieben werden können. Diese Erweiterung bildet die Grundlage für das Projekt “DeNOxIII”, in welchem die Untersuchung instationärer Speicherprozesse in Speicherkatalysatoren im Vordergrund stehen wird. Nach der Entwicklung eines detaillierten Reaktionsmechanismus mit den in 8.8.3 genannten Methoden, sollen transiente Prozesse im Speicherkatalysator, unter Zuhilfenahme von DETCHEM^{RESERVOIR} simuliert werden.

Die Aufgabe von $\text{DETCHEM}^{\text{RESERVOIR}}$ ist es, die instationären Prozesse an den Speicherstellen zu verwalten, so dass zeitabhängige Prozesse im Katalysator simuliert werden können. Des Weiteren muss $\text{DETCHEM}^{\text{RESERVOIR}}$ die Einlassgaszusammensetzung periodisch ändern, so dass der CFD-Code $\text{DETCHEM}^{\text{CHANNEL}}$ die zeitabhängigen Prozesse simulieren kann.

Implementierung Der Katalysator wird in Längsrichtung durch ein Gitter nach der Methode der finiten Volumen diskretisiert. Zu jedem Zeitpunkt werden die Kapazitäten in den Gitterzellen gespeichert. Die Schnittstellen zu den bereits vorhandenen Programmen $\text{DETCHEM}^{\text{CHANNEL}}$, das zur Simulation des katalytisch aktiven Kanals eingesetzt wird, sowie DETCHEM , das die chemischen Quellterme errechnet, bilden zwei Subroutinen, $\text{ADD}\partial\text{cap}$ und GetCap . GetCap ermöglicht $\text{DETCHEM}^{\text{CHANNEL}}$ und DETCHEM den Zugriff auf die Kapazitäten (siehe Abb. 8.33, II). Unter Angabe einer Kanalkoordinate liefert GetCap die Kapazität des Speichers an dieser Stelle. Umgekehrt werden die zeitlichen Änderungen der Kapazitäten durch das Unterprogramm $\text{ADD}\partial\text{cap}$ verwaltet (siehe Abb. 8.33, I). $\text{ADD}\partial\text{cap}$ interpoliert die Bereiche zwischen den berechneten Punkten und ordnet dann die verschiedenen Kapazitäten den jeweiligen Gitterzellen von $\text{DETCHEM}^{\text{RESERVOIR}}$ zu.

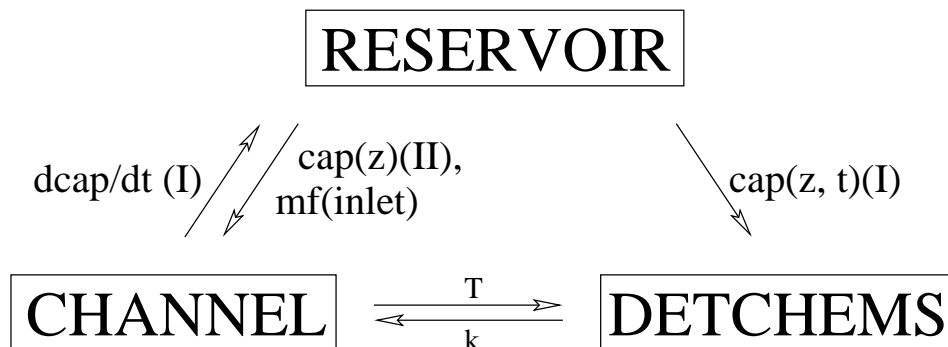


Abb. 8.33: Schema der Funktionsweise des Erweiterten CFD-Programmpaketes $\text{DETCHEM}^{\text{CHANNEL}}$

$\text{DETCHEM}^{\text{RESERVOIR}}$ aktualisiert die Kapazitäten folgens 8.45 sowie die Zeit folgens 8.46, wobei $\text{cap}_0(i)$ die Kapazitäten am Zeitpunkt t_0 beschreiben. Nach Berechnung bzw. Aktualisierung der Speicherbelegung fließen die aktualisierten Werte $(t, \text{cap}(i, t))$ in einen neuen Aufruf der Berechnung der Umsätze im katalytisch aktiven Kanals ein. Die zeitliche Integration unterliegt einer adaptiven Schrittweitensteuerung.

$$\text{cap}(i) = \text{cap}_0(i) + \frac{\partial \text{cap}(i)}{\partial t} dt \quad (8.45)$$

$$t = t_o + dt \quad (8.46)$$

8.8.2 Reaktionsmechanismen

Zur Modellierung der in diesem Projekt betrachteten Stickoxid-Speicher- und Reduktionsprozesse an Pt/BaO/Al₂O₃ Katalysatoren wurde ein Reaktionsmechanismus aus 71 Elementarreaktionen für die HC-SCR auf Platin (FVV-Projekt “DeNOx”I) sowie ein Reaktionsmechanismus aus 8 Elementarreaktionen für die Stickoxidspeicherung sowie deren Rückreaktionen (Bariumnitratzersetzung) verwendet. In der Gasphase werden die Spezies NO, NO₂, N₂O, N₂, CO, CO₂, C₃H₆ und O₂ betrachtet. Die verwendeten kinetischen Daten der Elementarreaktionen der Stickoxidreduktion stammen aus Untersuchungen an Einkristalloberflächen, polykristallinen Folien und Pt/Al₂O₃. Die kinetischen Daten der eines vorgeschlagenen Quasi-Elementarreaktionsmechanismus der Stickoxidspeicherung wurden der Literatur entnommen. Für die Bariumnitratzersetzung wurde eine globale Kinetik mittels Thermogravimetrie am ICT Karlsruhe bestimmt. Da sich Messungen an sich zersetzendem Bariumnitrat als äußerst schwierig erwiesen haben, wird in Erwägung gezogen, Übergangszustände und hiermit Aktivierungsenergien mittels molekularer Simulationen zu bestimmen.

Im Rahmen des Projektes wurde schon gezeigt, daß bei der Stickoxidreduktion an Pt/Al₂O₃ das Al₂O₃ als chemisch inert angesehen werden kann. Angaben über die katalytische Oberfläche beziehen sich deshalb immer auf die Platinoberfläche. Der Mechanismus der NO-Reduktion folgt dem Reaktionsschema von Burch [74], d. h. C₃H₆ reagiert nicht direkt mit NO sondern sorgt, durch die Reaktion mit dem an der Platinoberfläche adsorbierten O(s), für freie Oberflächenplätze, auf denen NO dissoziieren kann.

Im Falle der Stickoxidspeicherung sowie der Bariumnitratzersetzung ist der Reaktionsmechanismus noch nicht völlig geklärt, allerdings beschäftigen sich einige neuere Veröffentlichungen mit dieser Problematik [82]–[96]. Es wurden auch schon einige mögliche Reaktionswege vorgeschlagen [82, 83, 84, 92, 94] und auch teilweise kinetische Daten geschätzt [85].

Fridell und Mitarbeiter schlagen einen Quasi-Elementarreaktionsmechanismus für die Stickoxidspeicherung von Bariumoxid ausgehend über eine Bariumperoxidspezies vor [85]. Die kinetischen Parameter dieses Reaktionsmechanismus konnten so angepasst werden, dass die Ergebnisse der Simulation gut mit experimentell ermittelten Werten übereinstimmen. In einer späteren Publikation wurde der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus wieder relativiert und ein weiterer Mechanismus vorgeschlagen. Broquist et al. untersuchten die Adsorption von Stickoxiden sowie die Nitratbildung auf einer defektfreien Bariumoxid(100)-Oberfläche mittels DFT-Berechnungen. Hier kommt man zu dem Schluss, dass Bariumnitrat über molekulare Adsorption und darauffolgende Oxidation der adsorbierten Spezies mittels NO₂ gebildet wird [84]. Zu ähnlichen Schlüssen kommen Baird et al., welche XPS Spektren von nitrosen Gasen über Bariumoxid aufnahmen. Auch hier werden verschiedene Oberflächenspezies detektiert, welche sich in der Gegenwart von NO₂ zu Nitraten umformen.

Des Weiteren wird Bariumcarbonat als eigentliche Speicherstelle diskutiert, da Bariumoxid sich unter den im Katalysator herrschenden Bedingungen in Bariumcarbonat umformt. Ro-

driguez et al. konnten nachweisen, dass auch Bariumcarbonat sich in der Gegenwart von NO_x/O_2 teilweise in Bariumnitrat umformt [94]. Die Gegenwart von CO_2 verschiebt das Gleichgewicht wieder in Richtung von Bariumcarbonat. Balcon et al. wiesen nach, dass die Anwesenheit von CO_2 die Bariumnitratzersetzung -durch Bariumcarbonatbildung- fördert. Allerdings wurde ebenfalls nachgewiesen, dass Bariumnitrat sich auch in Abwesenheit von CO_2 zersetzt [95].

Ob Bariumcarbonat als eigentliche Speicherstelle anzusehen ist oder ob es sich eine kompetitive Speicherung von CO_2 und NO_x auf Bariumoxid handelt, ist nach Ansicht der Autoren momentan noch nicht abzusehen.

8.8.3 Untersuchung des Reaktionsmechanismus mittel molekularer Simulation

Zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus der NO_x -Speicherung wurden molekulare Modelle von NO_2 adsorbiert auf einer Bariumoxid(100)-Oberfläche mit dem Softwarepaket Spartan erstellt (dieses Programmpaket ist nicht auf die Forschungsgruppe "Reaktive Strömungen" am IWR Heidelberg lizenziert). Hier wurden Bindungslängen, Bindungswinkel und die elektronische Konfiguration von NO_2 während dessen Annäherung an eine defektfreie $\text{BaO}(100)$ -Oberfläche betrachtet.

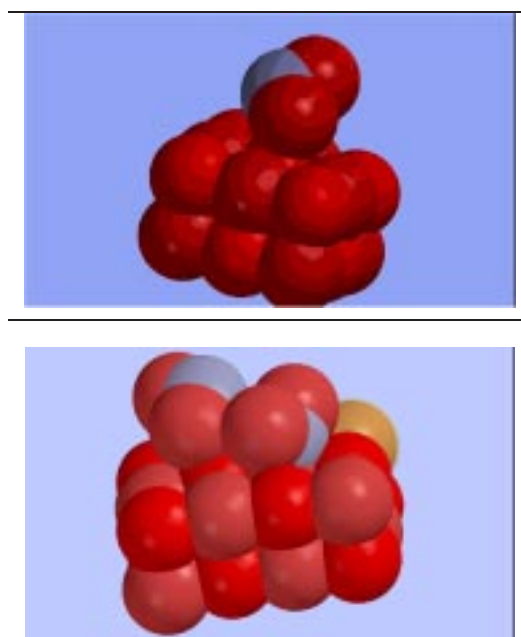


Abb. 8.34: NO_2 adsorbiert auf einer Bariumoxid(100)-Oberfläche ; Interaktion zweier NO_2 -Moleküle auf der Oberfläche

Es zeigte sich, dass NO_2 während der Annäherung via Stickstoff auf einen Sauerstoffoberflächenplatz in ein Nitrat umwandelt (siehe Abb. 8.34). Des weiteren zeigte sich, dass dieses

Nitrat mit weiteren nitrosen Gasen auf der Oberfläche energiestabilisierend wechselwirken kann und so die Adsorption eines weiteren NO_2 Moleküls zur Bildung einer $\text{Ba}(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)$ Spezies erleichtert wird (siehe Abb. 8.34).

Ähnliche Simulation mit dem Programmpaket CASTep der Firma Accelrys von Fridell und Mitarbeitern kamen zu den gleichen Ergebnissen [84]. Da der an der Universität Heidelberg etablierte SFB 359 das umfangreichere Softwarepaket Material Studio zur molekularen Simulation anschafft, werden weitere molekulare Modelle zur NO_x -Speicherung auf Bariumoxid resp. Bariumcarbonat sowie zur Bariumnitratzersetzung /Bariumcarbonatbildung im geplanten Folgeprojekt DeNOx III angefertigt. Des weiteren können mittels des neuen Programmpaketes auch IR-Spektren von möglichen Reaktionswegen simuliert werden. Die simulierten Spektren können dann mit Spektren des realen Systems verglichen werden, um den vorgeschlagenen Reaktionsweg zu verifizieren [97].

Diese Modelle sollen die mechanistische Aufklärung der NO_x -Speicherung/ Bariumnitrat-Zersetzung am ICT Karlsruhe unterstützen.

9 Transfer

9.1 Ausblick

Im geplanten Folgeprojekt „DeNOx-Modell II“ wird die Arbeit des laufenden Projekts fortgesetzt. Die Modellbildung wird vertieft, wobei sich die Arbeit am IWR auf die Entwicklung detaillierter Modelle der Speicherkomponenten konzentrieren wird. Am ICT wird durch die Anwendung moderner Analysengeräte wie etwa einem Mikrokalorimeter zur Ermittlung exakter kinetischer und thermodynamischer Daten der Speicherkomponenten die dafür notwendige Basis geschaffen. Mit der zusätzlichen Anwendung von quantenmechanischen Methoden am IWR könnte sich die Modellbildung auf einer strikt nicht-empirischen Ebene bewegen.

In den Projekten „DeNOx-Modell I“ sowie „DeNOx-Modell II“ wurden die Grundlagen zur Simulation von Speicherkatalysatoren gelegt (Mechanismus der HC-SCR, Porendiffusionsmodell sowie Modul zur Simulation instationärer Prozesse). Im Modell „DeNOx-Modell II“ soll durch Experimente am ICT Karlsruhe, unterstützt durch quantenmechanische Simulationen am IWR, Heidelberg, der Mechanismus der Stickoxidspeicherung resp. -freigabe untersucht werden. Nach Aufklärung des Mechanismus können dann zeitabhängige Prozesse in Speicherkatalysatoren simuliert werden.

9.2 Projekttransfer

Am IWR Heidelberg wurde zum Abschluss des FVV-Projektes „DeNOx-Modell II“ ein Workshop abgehalten. Inhalt des Workshops war die der Simulation am IWR zugrundeliegende Theorie sowie eine Einführung in die Bedienweise der Programmpakete. Zum Abschluss des Workshops wurden den Mitgliedern des Arbeitskreises „DeNOx“ die im Projekt „DeNOx-Modell II“ erstellten Programme (DETCHEM^{WASHCOAT} und DETCHEM^{RESERVOIR}) einschließlich am IWR erstellter Arbeiten zur Simulation reaktiver Strömungen in elektronischer Form übergeben.

Anhang A: Reaktionsmechanismen

Tabelle A.1: Oberflächenreaktionsmechanismus der C₃H₆-Oxidation auf Platin. Die Einheiten sind A [mol, cm², s], E_a [kJ/mol]. Θ_i beschreibt die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Bedeckungsgrad der Spezies i .

	Reaktion	A	β	E_a	S^0
I	Adsorption:				
1.	O ₂ + Pt(s) + Pt(s) → O(s) + O(s)		0.0	0.0	7.0 · 10 ⁻²
2.	C ₃ H ₆ + Pt(s) + Pt(s) → C ₃ H ₆ (s)		0.0	0.0	9.8 · 10 ⁻¹
3.	C ₃ H ₆ + O(s) + Pt(s) → C ₃ H ₅ (s1) + OH(s)		0.0	0.0	9.0 · 10 ⁻¹
4.	H ₂ + Pt(s) + Pt(s) → H(s) + H(s)		0.0	0.0	4.6 · 10 ⁻²
5.	H ₂ O + Pt(s) → H ₂ O(s)		0.0	0.0	7.5 · 10 ⁻¹
6.	OH + Pt(s) → OH(s)		0.0	0.0	1.0 · 10 ⁻⁰
7.	CO ₂ + Pt(s) → CO ₂ (s)		0.0	0.0	5.0 · 10 ⁻³
8.	CO + Pt(s) → CO(s)		0.0	0.0	8.4 · 10 ⁻¹
II	Desorption				
9.	O(s) + O(s) → O ₂ + Pt(s) + Pt(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	213.0	
	$\Theta_{O(s)}$			70.0	
10.	C ₃ H ₆ (s) → C ₃ H ₆ + Pt(s) + Pt(s)	1.00 · 10 ¹³	0.0	72.7	
11.	C ₃ H ₅ (s1) + OH(s) → C ₃ H ₆ + O(s) + Pt(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	41.0	
12.	H(s) + H(s) → H ₂ + Pt(s) + Pt(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	67.4	
	$\Theta_{H(s)}$			6.0	
13.	H ₂ O(s) → Pt(s) + H ₂ O	1.00 · 10 ¹³	0.0	40.3	
14.	OH(s) → Pt(s) + OH	1.00 · 10 ¹³	0.0	192.8	
15.	CO(s) → CO + Pt(s)	1.00 · 10 ¹³	0.0	146.4	
	$\Theta_{CO(s)}$			33.0	
16.	CO ₂ (s) → CO ₂ + Pt(s)	1.00 · 10 ¹³	0.0	27.1	
III	Oberflächenreaktionen				
IIIa	C ₃ H ₅ (s1)-Oxidation				
17.	C ₃ H ₅ (s1) + O(s) → C ₃ H ₄ (s1) + OH(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	95.0	
18.	C ₃ H ₄ (s1) + OH(s) → C ₃ H ₅ (s1) + O(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	601.7	
19.	C ₃ H ₄ (s1) + O(s) → C ₃ H ₃ (s1) + OH(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	0.0	
20.	C ₃ H ₃ (s1) + O(s) + Pt(s) → C ₂ H ₂ (s1) + OH(s) + C(s)	1.36 · 10 ³⁰	0.0	0.0	
21.	C ₂ H ₂ (s1) + O(s) + Pt(s) → CH(s1) + OH(s) + C(s)	1.36 · 10 ³⁰	0.0	0.0	
22.	CH(s1) + O(s) → OH(s) + C(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	0.0	
IIIb	C ₃ H ₆ (s)-Abbau				
23.	C ₃ H ₆ (s) → C ₃ H ₅ (s) + H(s)	1.00 · 10 ¹³	0.0	75.4	
24.	C ₃ H ₅ (s) + H(s) → C ₃ H ₆ (s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	48.8	
25.	C ₃ H ₅ (s) + Pt(s) → C ₂ H ₃ (s) + CH ₂ (s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	108.2	
26.	C ₂ H ₃ (s) + CH ₂ (s) → C ₃ H ₅ (s) + Pt(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	6.5	
27.	C ₂ H ₃ (s) + Pt(s) → CH ₃ (s) + C(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	46.0	
28.	CH ₃ (s) + C(s) → C ₂ H ₃ (s) + Pt(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	46.9	

Reaktion			A	β	E_a
IIIc	CH _x -Abbau				
29.	CH ₃ (s) + Pt(s)	→ CH ₂ (s) + H(s)	1.26 · 10 ²²	0.0	64.8
30.	CH ₂ (s) + H(s)	→ CH ₃ (s) + Pt(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	0.0
31.	CH ₂ (s) + Pt(s)	→ CH(s) + H(s)	7.00 · 10 ²²	0.0	61.2
32.	CH(s) + H(s)	→ CH ₂ (s) + Pt(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	0.0
33.	CH(s) + Pt(s)	→ C(s) + H(s)	3.00 · 10 ²²	0.0	0.0
34.	C(s) + H(s)	→ CH(s) + Pt(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	126.3
III d	C ₂ H _x -Oxidation				
35.	C ₂ H ₃ (s) + O(s)	→ CH ₃ CO(s) + Pt(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	0.0
36.	CH ₃ CO(s) + Pt(s)	→ C ₂ H ₃ (s) + O(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	196.7
37.	C ₂ H ₃ (s) + OH(s)	→ CH ₃ CO(s) + H(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	0.0
38.	CH ₃ CO(s) + H(s)	→ C ₂ H ₃ (s) + OH(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	217.7
39.	CH ₃ (s) + CO(s)	→ C ₃ CO(s) + Pt(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	67.0
40.	C ₃ CO(s) + Pt(s)	→ CH ₃ (s) + CO(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	4.2
III e	CH _x -Oxidation				
41.	CH ₃ (s) + O(s)	→ CH ₂ (s) + OH(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	27.2
42.	CH ₂ (s) + OH(s)	→ CH ₃ (s) + O(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	25.1
43.	CH ₂ (s) + O(s)	→ CH(s) + OH(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	25.1
44.	CH(s) + OH(s)	→ CH ₂ (s) + O(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	34.3
45.	CH(s) + O(s)	→ C(s) + OH(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	25.1
46.	C(s) + OH(s)	→ CH(s) + O(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	231.4
47.	CH ₃ (s) + OH(s)	→ CH ₂ (s) + H ₂ O(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	60.7
48.	CH ₂ (s) + H ₂ O(s)	→ CH ₃ (s) + OH(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	25.1
49.	CH ₂ (s) + OH(s)	→ CH(s) + H ₂ O(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	49.4
50.	CH(s) + H ₂ O(s)	→ CH ₂ (s) + OH(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	25.1
51.	CH(s) + OH(s)	→ C(s) + H ₂ O(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	25.1
52.	C(s) + H ₂ O(s)	→ CH(s) + OH(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	197.9
III f	H, OH, H ₂ O Reaktionen				
53.	O(s) + H(s)	⇌ OH(s) + Pt(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	11.5
54.	H(s) + OH(s)	⇌ H ₂ O(s) + Pt(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	17.4
55.	OH(s) + OH(s)	⇌ H ₂ O(s) + O(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	48.2
III g	CO-Oxidation				
56.	CO(s) + O(s)	→ CO ₂ (s) + Pt(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	118.0
		Θ _{CO(s)}			33.0
57.	CO ₂ (s) + Pt(s)	→ CO(s) + O(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	173.3
		Θ _{O(s)}			-94.1
58.	C(s) + O(s)	→ CO(s) + Pt(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	0.0
59.	CO(s) + Pt(s)	→ C(s) + O(s)	3.70 · 10 ²¹	0.0	236.9
		Θ _{O(s)}			-94.1

NO-Reduktion und -Oxidation NO-Reduktion und -Oxidation

Tabelle A.2:

Oberflächenreaktionsmechanismus der NO-Reduktion und -Oxidation auf Platin. Die Einheiten sind A [mol, cm², s], E_a [kJ/mol]. Θ_i beschreibt die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Bedeckung der Spezies i . Es sind nur die Reaktionen angegeben, die bei der HC-SCR zusätzlich zu den in Tabelle A.1 erwähnten notwendig sind. Die NO-Adsorption und NO-Dissoziation beziehen sich auf Terrassenplätze.

Reaktion		A	β	E_a	S^0
I	Adsorption				
60.	NO + Pt(s) → NO(s)		0.0	0.0	$8.5 \cdot 10^{-1}$
61.	NO ₂ + Pt(s) → NO ₂ (s)		0.0	0.0	$9.0 \cdot 10^{-1}$
62.	N ₂ O + Pt(s) → N ₂ O(s)		0.0	0.0	$2.5 \cdot 10^{-2}$
II	Desorption				
63.	NO(s) → NO + Pt(s)	$1.00 \cdot 10^{16}$	0.0	140.0	
64.	NO ₂ (s) → NO ₂ + Pt(s)	$1.00 \cdot 10^{13}$	0.0	60.0	
65.	N(s) + N(s) → N ₂ + Pt(s) + Pt(s)	$3.70 \cdot 10^{21}$	0.0	113.9	
66.	N ₂ O(s) → N ₂ O + Pt(s)	$1.00 \cdot 10^{13}$	0.0	54.4	
III	NO-Oberflächenreaktionen				
67.	NO ₂ (s) + Pt(s) → NO(s) + O(s)	$3.70 \cdot 10^{21}$	0.0	79.6	
68.	NO(s) + Pt(s) → N(s) + O(s)	$3.70 \cdot 10^{21}$	0.0	117.8	
69.	N(s) + O(s) → NO(s) + Pt(s)	$3.70 \cdot 10^{21}$	0.0	127.2	
70.	NO(s) + N(s) → N ₂ O(s) + Pt(s)	$3.70 \cdot 10^{22}$	0.0	87.9	
71.	N ₂ O(s) + Pt(s) → NO(s) + N(s)	$3.70 \cdot 10^{21}$	0.0	112.4	

NO-Adsorption an Fehlstellen

Tabelle A.3:

Oberflächenreaktionen bei NO-Adsorption an Fehlstellen. Die Einheiten sind A [mol, cm², s], E_a [kJ/mol]. Θ_i beschreibt die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Bedeckung der Spezies i . Es sind nur die Reaktionen angegeben, die im Mechanismus in Tabelle A.2 ersetzt werden.

Reaktion		A	β	E_a
I	Desorption			
63.	NO(s) → NO + Pt(s)	$1.00 \cdot 10^{16}$	0.0	140.0
III	NO-Dissoziation			
68.	NO(s) + Pt(s) → N(s) + O(s)	$3.70 \cdot 10^{21}$	0.0	117.8
69.	N(s) + O(s) → NO(s) + Pt(s)	$3.70 \cdot 10^{21}$	0.0	127.2
	$\Theta_{O(s)}$			-45.0

Tabelle A.4: Reaktionsmechanismus auf Speicherkomponenten, vorgeschlagen von Fridell und Mitarbeitern (J. Phys. Chem. B 2001, 105(29), 6895)

Reaktion	A	Einheit (A)	E_a [kJ/mol]
Barium nitratbildung			
70. $\text{BaO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{BaONO}_2$	0.29	$\text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{kg})$	27.9
71. $\text{BaONO}_2 \rightarrow \text{BaO}_2 + \text{NO}$	$1.1 \cdot 10^{12}$	$\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{kg})$	186.4
72. $\text{BaO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{BaONO}_2$	$6.6 \cdot 10^3$	$\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{kg})$	0
73. $\text{BaO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{BaONO}_3$	$3.7 \cdot 10^3$	$\text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{kg})$	0
74. $\text{BaONO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0.15	$\text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{kg})$	19.1
Bariumoxidbildung			
75. $\text{BaONO}_2 \rightarrow \text{BaO} + \text{NO}_2$	$1.1 \cdot 10^{12}$	$\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{kg})$	152.7
76. $\text{BaONO}_3 \rightarrow \text{BaO}_2 + \text{NO}_2$	$1.1 \cdot 10^{12}$	$\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{kg})$	130.4
77. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{BaONO}_3 + \text{NO}_2$	$1.1 \cdot 10^{12}$	$\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{kg})$	250.5
78. $2 \text{BaO}_2 \rightarrow 2 \text{BaO} + \text{O}_2$	$1.1 \cdot 10^{12}$	$\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{kg})$	196.9

Literaturverzeichnis

- [1] R. Jahn , D. Snita, M. Kubicek, M. Marek *3-D modelling of monolith reactors*. Catal. Today, **38** 39-46 (1997) .
- [2] R. Wunsch. *Entwicklung eines Katalysator-Reduktionsmittel-Systems zur Stickoxid-Minderung in Abgasen aus Dieselmotoren*. Dissertation, Universität Karlsruhe (1996).
- [3] B. Maurer, W. Weisweiler. *NO_x-Verminderung im Abgas von Dieselmotoren durch selektive katalytische Reduktion mit Harnstoff: Laborversuche*. FVV-Informationstagung Motoren, Heft **R 484**, Nürnberg (1995).
- [4] D. Stieger, W. Weisweiler. *Verfahrenstechnische Optimierung eines Ammoniak-Generators zur Bereitstellung von NH₃ für die katalysierte Stickoxid-Minderung in Diesel- Motorabgasen*. 15. Statuskolloquium des PEF im Mai 1999 am Forschungszentrum Karlsruhe, Projekt Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung. FZKA-BWPLUS, **16** (1999).
- [5] D. Stieger, W. Weisweiler. *Ammoniak-Generator für die NO_x-Minderung in Dieselabgasen*. Chemie Ingenieur Technik **73** 3, 557–561 (2001).
- [6] H. Lörch, R. Wunsch, W. Weisweiler. *N₂O-Entfernung bei der edelmetallkatalysierten NO_x-Reduktion aus sauerstoffhaltigen Motorabgasen*. Berichte Umweltforschung Baden- Württemberg, PEF-Projekt Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung. FZKA-PEF **157**. Forschungszentrum Karlsruhe (1997).
- [7] C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng, M. S. Dresselhaus. *Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature*. Science **286** 1127–1129 (1999).
- [8] W. Weisweiler, K. Hisbullah, S. Kureti. *Reinigung von Dieselabgasen durch katalysierte Simultanumsetzung von Stickstoffoxiden mit Ruß zu Stickstoff und Kohlendioxid*. Chemie Ingenieur Technik **73** 5, 557–561 (2001).
- [9] M. Schneider, W. Weisweiler. *NO_x-Speicher-Reduktions-Katalysatoren zur katalysierten Reinigung von Abgasen mager betriebener Verbrennungsmotoren*. Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim (1999).

- [10] M. Iwamoto, H. Takeda. *Pulse study on reactivity of ethene adsorbed on Cu-MFI with nitrogen oxides and oxygen*. Catalysis Today **27**, 71 (1996).
- [11] W. Held, A. König, T. Richter, L. Puppe. SAE Paper 900496 (1990).
- [12] M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Yu-u, S. Shundo, N. Mizuno. Shokubai **32**, 430 (1990).
- [13] R. Burch, Millington. *Selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons under lean-burn conditions using supported platinum group metal catalysts*. Catalysis Today **26**, 185 (1995).
- [14] R. Burch, D. Ottery. *The selective reduction of nitrogen oxides by higher hydrocarbons on Pt catalysts under lean-burn conditions*. Applied Catalysis B: Environmental **13** **2**, 105 (1997).
- [15] M.D. Amiridis. *The selective catalytic reduction of nitric oxide by propylene over Pt/SiO₂*. Catalysis Today **42**, 93 (1998).
- [16] R. Burch, T.C. Waitling. *The effect of promoters on Pt/Al₂O₃ catalysts for the reduction of NO by C₃H₆ under lean-burn conditions*. Applied Catalysis B: Environmental **11** **2**, 207 (1997).
- [17] S. Naito, T. Tanimoto. Chemistry Letters **19**, 1935 (1993).
- [18] I.V. Yenetakis, M. Konsolakis, R.M. Lambert, N. Macleod, L. Nalbantian. *Extraordinarily effective promotion by sodium in emission control catalysis: NO reduction by propene over Na-promoted Pt/Al₂O₃*. Applied Catalysis B: Environmental **22** **2**, 123 (1999).
- [19] A. Obuchi, A. Ohi, M. Nakamura, A. Ogato, K. Mizuno, H. Ohuchi. Applied Catalysis B: Environmental **2**, 71 (1993).
- [20] K.A. Bethke, D. Alt, M.C. Kung. *NO reduction by hydrocarbons in an oxidizing atmosphere over transition metal-zirconium mixed oxides*. Catalysis Letters **25**, 37 (1994).
- [21] H.-Y. Chen, W. M. H. Sachtler. *Promoted Fe/ZSM-5 catalysts prepared by sublimation: de-NO_x activity and durability in H₂O-rich streams*. Catalysis Letters **50**, 125–130 (1998).
- [22] M. Ikeda, S. Takemisha, T. Tago, M. Kishida, K. Wakabayashi. *Preparation of size-controlled Pt catalysts supported on alumina*. Catalysis Letters **58**, 4 (1999).
- [23] F. Jayat, C. Lembacher, U. Schubert, J.A. Martens. *Catalytic NO_x reduction in lean burn exhaust over Pt/silica catalysts with controlled Pt particle size*. Applied Catalysis B: Environmental **21** **3**, 221 (1999).

- [24] T. Nakatsuji, R. Yasukawa, K. Tabata, K. Ueda, M. Niwa. *A highly durable catalytic NO_x reduction in the presence of SO_x using periodic two steps, an operation in oxidizing conditions and a relatively short operation in reducing conditions*. Applied Catalysis B: Environmental **21**, 2, 121 (1999).
- [25] C.G. Vayenas, S. Bebelis. *Elektrochemical promotion of heterogeneous catalysis*. Catalysis Today **51**, 581 (1999).
- [26] G. C. Koltsakis, P. A. Konstantinidis, A. M. Stamatelos. *Development and application range of mathematical model for 3-way catalytic converters*. Appl. Catal. B **12**, 161 (1997).
- [27] C. N. Montreuil, S. C. Williams, A. A. Adamczyk. *Modeling Current Generation Catalytic Converters: Laboratory Experiments and Kinetic Parameter Optimization-Steady State Kinetics*. SAE Technical Paper **920096** (1992).
- [28] T. Kirchner, G. Eigenberger. *On the dynamic behavior of automotive catalysts*. Catal. Today **38**, 3 (1997).
- [29] P. A. Bui, D. G. Vlachos, P. R. Westmorland. *Modeling Ignition of Catalytic Reactors with Detailed Surface Kinetics and Transport: Oxidation of H₂/Air Mixtures over Platinum*. Ind. Eng. Chem. Res. **36**, 2558 (1997).
- [30] E. Meeks, R. J. Kee, D. S. Dandy, M. E. Coltrin. *Computational Simulation of Diamond Chemical Vapor Deposition in Premixed C₂H₂/O₂/H₂ and CH₄/O₂ - Strained Flames*. Combust. Flame **92**, 144 (1993).
- [31] J. Warnatz, M. D. Allendorf, R. J. Kee, M. E. Coltrin. *A Model of Hydrogen-Oxygen Combustion on Flat-Plate Platinum Catalyst*. Combust. Flame **96**, 393 (1994).
- [32] O. Deutschmann, F. Behrendt, J. Warnatz. *Modelling and Simulation of Heterogeneous Oxidation of Methane on a Platinum Foil*. Catalysis Today **21**, 461 (1994).
- [33] F. Behrendt, O. Deutschmann, U. Maas, J. Warnatz. *Simulation and Sensitivity Analysis of the Heterogeneous Oxidation of Methane on a Platinum Foil*. J. Vac. Sci. Tech. A **13**, 1373 (1995).
- [34] O. Deutschmann, L. D. Schmidt. *Modelling the Partial Oxidation of Methane in a Short-Contact-Time Reactor*. AIChE J. **44**, 2465 (1998).
- [35] G. P. Ansell, P. S. Bennett, J. P. Cox, J. C. Frost, P. G. Gray, A. M. Jones, R. R. Rajaram, A. P. Walker, M. Litorell, G. Smedler. *The development of a model capable of predicting diesel lean NO_x catalyst performance under transient conditions*. Appl. Catal. B **10**, 183 (1996).

- [36] G. D. Lionta, S. C. Christoforou, E. A. Efthimiadis, I. A. Vasalos. *Selective Catalytic Reduction of NO with Hydrocarbons: Experimental and Simulation Results*. Ind. Eng. Chem. Res. **35**, 2508 (1996).
- [37] R. Burch, P.J. Millington, A.P. Walker. *Mechanism of the selective reduction of nitrogen monoxide on platinum-based catalysts in the presence of excess oxygen*. Applied Catalysis B: Environmental **4**, 65 (1994).
- [38] R. Burch, P. Foenaserio, T.C. Watling. *Kinetics and mechanism of the reduction of NO by n-octane over Pt/Al₂O₃ under lean-burn conditions*. Journal of Catalysis **176**, 204 (1998).
- [39] R. Burch, J.A. Sullivan, T.C. Watling. *Mechanistic considerations for the reduction of NO_x over Pt/Al₂O₃ and Al₂O₃ catalysts under lean-burn conditions*. Catalysis Today **42**, 13–23 (1998).
- [40] R. Burch. *Mechanistic considerations for the reduction of NO_x over Pt/Al₂O₃ and Al₂O₃ catalysts under lean-burn conditions*. Catalysis Today **42**, 13 (1998).
- [41] D. Chatterjee, E. Frank, J. Warnatz, W. Weisweiler. *DeNO_x-Modell: Modellierung der selektiven katalysierten NO_x-Reduktion, Abschlussbericht*. FVV Frankfurt/M. Technical Report, Heft 703, 2001.
- [42] H. E. Kissinger. Anal. Chem. **29**, 1702–1706 (1957).
- [43] P. N. Clough, B. A. Thrush. *Mechanism of chemiluminescent reaction between nitric oxide and ozone*. Trans. Faraday Soc. **63** 4, 915–925 (1967).
- [44] M. Ascherfeld, W. Fabinski, R. Vogt. *Erweiterte Möglichkeiten und Anwendungen mit dem NDIR-Fotometer Uras 10E*. Technisches Messen **57**, 1 (1990).
- [45] *FEMLAB 2.1: Reference manual*. Fa. Mathworks, Stockholm, 2000.
- [46] E. S. Lox, B. H. Engler. *Environmental Catalysis*. Handbook of Heterogeneous Catalysis, Volume 4. Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- [47] M. Schneider. *Katalysierte Schadstoffminderung in Abgasen moderner Verbrennungsmotoren mittels NO_x-Speicher-Reduktions-Katalysatoren*. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1999.
- [48] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. *Surface area and pore texture of catalysts*. Catalysis Today **41**(1–3), 207–219 (1998).
- [49] J. Seifert, G. Emig. *Mikrostrukturuntersuchungen an porösen Feststoffen durch Physisorptionsmessungen*. Chem.-Ing.-Tech. **59**(6), 475–484 (1987).
- [50] O. Deutschmann, Dissertation, 1996, Ruprecht-Karls Universität Heidelberg

-
- [51] K. Christmann, Introduction to Surface Physical Chemistry, Springer New York, 1991
- [52] H. Többen, J. Windmann, P. Zacke, D. Chatterjee, C. Correa, O. Deutschmann, S. Tischer, J. Warnatz, SAE technical paper 2002-01-0065, 2002
- [53] H. Motz, J. Wise, J. Phys. Chem. 1960, 32, 1893
- [54] J. Warnatz, Combustion, Springer-Verlag New York, Berlin Heidelberg, 1991
- [55] O. Deutschmann, L.D. Schmidt, AIChE J. 1998, 44, 2465
- [56] P. Deufelhard, E. Hairer, J. Zugk, Num. Math. 1987, 51, 501
- [57] E.S. Lox, B. H. Engler, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Kapitel Environmental Catalysis, VCH, Weinheim, 1997
- [58] H. Schlichting, Boundary Layer Theory, McGraw-Hill New York, 6. Ausgabe 1968
- [59] L.L. Raja, R.J. Kee, O. Deutschmann, J. Warnatz, Catal. Today 2000, 59, 47
- [60] D. Chatterjee, O. Deutschmann, J. Warnatz, Faraday Discussions 2001, 119, 371-384
- [61] M. Baerns, M. Hofmann, A. Renken, Chemische Reaktionstechnik, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2. Ausgabe 1992
- [62] F.J. Keil, Catal. Today, 1999, 53, 245
- [63] C. Rieckmann, F.J. Keil, Chem. Eng. Sci 1999, 54, 3485
- [64] R.E. Hayes, S.T. Kolaczkowski, Introduction to Catalytic Combustion, Gron and Breach Science Publishers, 1997
- [65] C.N. Satterfield, Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis, Robert E. Krieger Publishing Company Inc. Malabar, Florida, 1981
- [66] N. Wakao, J.M. Smith, Diffusion in Catalyst Pellets, Chem. Eng. Sci. 1962, 17, 825
- [67] O. Deutschmann, Habilitationsschrift 2001, Ruprecht-Karls Universität Heidelberg
- [68] P. Ahlrichs, Diplomarbeit 1997, Ruprecht-Karls Universität Heidelberg
- [69] A.F. Lee, K. Wilson, R.M. Lambert, C.P. Hubbard, R.G. Hurley, R.W. McCabe, H.S. Ghandi, J. Catal. 1999, 184, 491
- [70] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, VCH Weinheim, 1997
- [71] R. Burch, M.J. Hayes, J. Mol. Catal. A 1995, 100, 13

- [72] D. Chatterjee, E. Frank, J. Warnatz, W. Weisweiler, DeNOx-Modell, Modellierung der selektiven katalysierten NOx-Reduktion
- [73] G.D. Lionta, S.C. Christoforou, E.A. Efthimiadis, I.A. Vasalos, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 2508
- [74] R. Burch, D.J. Cittel, M.J. Hayes, *Catal. Today* 1999, 47, 229
- [75] R. Burch, J.A. Sullivan, T.C. Watling, *Catal. Today* 1998, 42, 13
- [76] G. Veser, L.D. Schmidt, *AIChE J.* 1969, 42, 1077
- [77] R. Burch, T.C. Watling, *Catal. Lett.* 1996, 43, 19
- [78] F. Jayat, C. Lembacher, U. Schuber, J.A. Marten, *Appl. Catal. B* 1999, 21, 221
- [79] E.I. Altmann, R.J. Gorte, *J. Catal.* 1988, 110, 191
- [80] V.K. Agarawal, M. Trenary, *Surf. Sci.* 1991, 259, 116
- [81] A. Fritz, V. Pichon, *Appl. Catal.* 1997, 13, 1
- [82] E. Fridell, M. Skoglundh, B. Westerberg, S. Johanson, G. Smedler; *J. Catal.* 1999, 183, 196
- [83] E. Fridell, H. Persson, B. Westerberg, L. Olsson, M. Skoglundh, *Catal. Lett.* 2000, 66, 71-74
- [84] P. Broquist, I. Panas, E. Fridell, H. Persson; *J. Phys. Chem. B* 2002, 106 (1), 137-145
- [85] L. Olsson, H. Persson, E. Fridell, M. Skoglundh, B. Anderson; *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 6895
- [86] H. Mahzoul, J.F. Brilhac, P. Gilot *Appl. Catal. B* 1999, 20, 47-55
- [87] P.J. Schmitz, R.J. Baird, *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 4172-4180
- [88] S. Salsac, M. Skoglundh, E. Fridell, *Appl. Catal. B* 2002, 36, 145-160
- [89] K. Yamazaki, T. Suzuki, N. Takahashi, K. Yokota, M. Sugiura, *Appl. Catal. B* 2001, 30, 459-468
- [90] F. Prinetto, G. Ghiotti, I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, *J. Phys. Chem. B* 1997, 105(51), 12732-12745
- [91] S. Xie, G. Mestl, M.P. Rosynek, J.H. Lundsford, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 10186-10191
- [92] G. Mestl, M.P. Rosynek, J.H. Lundsford, *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 9329-9334

- [93] G. Mestl, M.P. Rosynek, J.H. Lundsford, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 101, 9321-932
- [94] F. Rodrigues, L. Juste, C. Potvin, J.F. Tempere, G. Blanchard, G. Djéga-Mariadassou, *Catal. Lett.* 2001, 72, 59
- [95] S. Balcon, C. Potvin, L. Salin, J.F. Tempere, G. Djéga-Mariadassou, *Catal. Lett.* 1999, 60, 39-43
- [96] D. Uy, K.A. Wiegand, A.E. O'Neill, M.A. Dearth, W.H. Weber *J. Phys. Chem. B* 2002, 106(2), 387-394
- [97] E.L. Meijer, R.A. van Santen, A.P.J. Jansen, *J. Phys. Chem. A* 1996, 100 (22), 9282-9291

Abbildungsverzeichnis

1.1	Vereinfachtes Schema zur Atmosphärenchemie von Stickstoffoxiden aus [2]	1
4.1	Schematischer Aufbau der eingesetzten Meßanlage	16
4.2	Simulationsergebnis der Gasströmung eines Wabenkatalysators im verwendeten Laborreaktor	20
4.3	Detailausschnitt aus dem Simulationsergebnis der Gasströmung eines Wabenkatalysators im verwendeten Laborreaktor	21
4.4	Ausgewählte Strömungsprofile am Einlaß eines Kanals aus dem Simulationsergebnis der Gasströmung eines Wabenkatalysators im verwendeten Laborreaktor. Die Werte in der Legende bedeuten Abstände vom Kanaleinlaß.	21
4.5	Schematische Darstellung der Versuchsanordnung der in-situ-Temperaturmessung innerhalb eines Wabenkanals als Längsschnitt	23
4.6	Schematische Darstellung des Aufbaus des Thermoelementreaktors	24
5.1	Porenradienverteilung der Modellkatalysatoren, ermittelt durch Hg-Porosimetrie	31
5.2	Porenradienverteilung der Modellkatalysatoren, ermittelt durch N ₂ -Sorptometrie	31
5.3	Lichtmikroskopische Aufnahme (Aufsicht) der Beschichtung in der Ecke eines Wabenkanals des Modellkatalysators Pt/Al ₂ O ₃ bei 100-facher Vergrößerung	34
6.1	Einfluß der Anwesenheit von NO _x auf das Umsatzverhalten der Propen-Oxidation im Integralreaktor	37
6.2	Einfluß der Anwesenheit von NO _x auf das Umsatzverhalten der Propen-Oxidation im Integralreaktor	38
6.3	Einfluß der Beschichtungsdicke von Pt/Al ₂ O ₃ auf das Umsatzverhalten der HC-SCR im Integralreaktor	39
6.4	Abhängigkeit der Temperaturprofile im stationären Zustand vom Volumenstrom	41
6.5	Abhängigkeit der Temperaturprofile im stationären Zustand von der Gastemperatur am Katalysatoreingang	42
6.6	Instationäre Temperaturprofile entlang eines Wabenkanals bei konstanten Eingangsbedingungen (Werte in der Legende sind abgelaufene Sekunden) .	42

6.7	Schematische Darstellung der Wabenkanäle des Modellkatalysators als Aufsicht mit der durchnummerierten 2D-Anordnung der Thermoelemente . . .	43
6.8	Darstellung der 2D-Temperaturmessung in den Wabenkanälen des Modellkatalysators bei einem Gasstrom von $\dot{V} = 31/\text{min}$ als axialer Querschnitt durch den Monolithen. Werte in der Legende sind die lokalen Temperaturen in °C.	44
6.9	Darstellung der 2D-Temperaturmessung in den Wabenkanälen des Modellkatalysators bei einem Gasstrom von $\dot{V} = 61/\text{min}$ als axialer Querschnitt durch den Monolithen. Werte in der Legende sind die lokalen Temperaturen in °C.	45
7.1	Bestimmung der Aktivierungsenergie der Zersetzung von Bariumnitrat . . .	47
7.2	Bestimmung der kinetischen Parameter der Zersetzung von Bariumnitrat durch Parameterschätzung	47
7.3	Bestimmung der Aktivierungsenergie der Zersetzung von Bariumcarbonat .	49
7.4	Bestimmung der kinetischen Parameter der Zersetzung von Bariumcarbonat durch Parameterschätzung	49
7.5	Mit dem Massenspektrometer gemessene Konzentrationsprofile am Modellkatalysator Ba/Pt/Al ₂ O ₃ bei T = 300°C mit 120 s Einspeicherung und 10 s Reduktion mit Wasser	50
7.6	Mit dem Massenspektrometer gemessene Konzentrationsprofile am Modellkatalysator Ba/Pt/Al ₂ O ₃ bei T = 300°C mit 60 s Einspeicherung und 10 s Reduktion ohne Wasser	51
7.7	Mit dem Massenspektrometer gemessene Konzentrationsprofile am Modellkatalysator Ba/Pt/Al ₂ O ₃ bei T = 350°C mit 120 s Einspeicherung und 10 s Reduktion mit Wasser	51
8.1	Physikalische und chemische Prozesse in einem katalytischen Kanal	54
8.2	Modellierung des Monolithen durch Betrachtung eines Einzelkanals	58
8.3	Aufteilung des Strömungsrohres in mehrere kontinuierlich betriebene ideale Rührkessel	63
8.4	Vergrößerte Ansicht der Washcoatschicht an der Kanalwand	67
8.5	NO-Umsatz mit 10 Vol-% O ₂ im Integralreaktor bei der NO-Oxidation auf Pt/Al ₂ O ₃	72
8.6	NO-Umsatz mit 1 Vol-% O ₂ im Integralreaktor bei der NO-Oxidation auf Pt/Al ₂ O ₃	72
8.7	Einfluß der Porendiffusion auf den NO-Umsatz	73
8.8	Einfluß der Transportprozesse auf den NO-Umsatz im Kanal bei 10 Vol-% O ₂	74
8.9	Vergleich der Washcoatmodelle bei 10 Vol-% O ₂ : Gesamtumsatz (links) und NO-Umsatzverlauf im Kanal bei 700 K (rechts)	75
8.10	C ₃ H ₆ -Umsatz im Kreislaufreaktor als Funktion der Temperatur	75
8.11	Bedeckungsgrad der Platinoberfläche als Funktion der Temperatur bei der C ₃ H ₆ -Oxidation im Kreislaufreaktor	76

8.12	Sensitivitätsanalyse der C ₃ H ₆ -Oxidation im Kreislaufreaktor bei 470 K und 600 K	77
8.13	C ₃ H ₆ -Umsatz im Integralreaktor als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen	79
8.14	Massenbruchverteilung von CO ₂ und CO im Wabenkanal bei der C ₃ H ₆ -Oxidation im Integralreaktor (6 Vol-% O ₂ , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP), $T = 600$ K). Die radiale Koordinate läuft von $-r$ bis r	80
8.15	Bedeckungsgrade auf Platin innerhalb des Washcoats bei der C ₃ H ₆ -Oxidation im Integralreaktor (Gas-Washcoat Grenzfläche bei $r = 0$ μm , 6 Vol-% O ₂ , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP), $T = 600$ K)	81
8.16	Einfluß der Transportprozesse auf den C ₃ H ₆ -Umsatz im Kanal bei 6 Vol-% O ₂ , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP)	82
8.17	Vergleich der Washcoatmodelle bei 6 Vol-% O ₂ : C ₃ H ₆ -Umsatzverlauf im Kanal bei 470 K (links) und 550 K (rechts), 6 Vol-% O ₂ , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP)	82
8.18	Vergleich von BL-Modell und PFTR-Modell mit Massentransferkoeffizienten (beide Rechnungen mit detailliertem Washcoatmodell): C ₃ H ₆ - und CO-Umsatzverlauf im Kanal, 6 Vol-% O ₂ , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP)	83
8.19	Simulierte Umsätze bei der HC-SCR im Kreislaufreaktor als Funktion der Reaktionstemperatur (500 ppm C ₃ H ₆ , 500 ppm NO, 5 Vol-% O ₂ , 6 l/min (STP))	84
8.20	Simulierte Bedeckungsgrade bei der HC-SCR im Kreislaufreaktor als Funktion der Reaktionstemperatur (500 ppm C ₃ H ₆ , 500 ppm NO, 5 Vol-% O ₂ , 6 l/min (STP))	85
8.21	Einfluß von NO auf die C ₃ H ₆ -Oxidation im Integralreaktor (500 ppm C ₃ H ₆ , 0 bzw. 500 ppm NO, 6 Vol-% O ₂ , 6 l/min (STP))	86
8.22	Sensitivitätsanalyse bezüglich der C ₃ H ₆ Konzentration im Kreislaufreaktor bei Anwesenheit von 500 ppm NO für 510 K	87
8.23	Vergleich der Umsätze in Experiment und Simulation bei 60, 30, 15 mm Katalysatorlänge (500 ppm C ₃ H ₆ , 500 ppm NO, 5 Vol-% O ₂ , 6 l/min (STP), $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s)	91
8.24	Vergleich der Umsätze in Experiment und Simulation bei 5mm Katalysatorlänge (500 ppm C ₃ H ₆ , 500 ppm NO, 5 Vol-% O ₂ , 6 l/min (STP), $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s)	92
8.25	Molenbruchverteilung im Wabenkanal und Bedeckungsgradverlauf (500 ppm C ₃ H ₆ , 500 ppm NO, 5 Vol-% O ₂ , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s)	93
8.26	Bedeckungsgrade auf Platin innerhalb des Washcoats bei der HC-SCR im Integralreaktor (Gas-Washcoat Grenzfläche bei $r = 0$ μm , 500 ppm C ₃ H ₆ , 500 ppm NO, 5 Vol-% O ₂ , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP), $T = 570$ K)	94
8.27	Bedeckungsgrade auf Platin innerhalb des Washcoats bei der HC-SCR im Integralreaktor (Gas-Washcoat Grenzfläche bei $r = 0$ μm , 500 ppm C ₃ H ₆ , 500 ppm NO, 5 Vol-% O ₂ , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP), $T = 570$ K)	95

8.28	Einfluß des radialen Massentransports auf den Umsatz bei einer Katalysatorlänge von 5 mm (links) und auf den Umsatzverlauf entlang des Kanals bei 570 K (500 ppm C ₃ H ₆ , 500 ppm NO, 5 Vol-% O ₂ , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP))	96
8.29	Vergleich von BL-Modell und PFTR-Modell mit Massentransferkoeffizienten (beide Rechnungen mit detailliertem Washcoatmodell): Umsatzverlauf im Kanal (500 ppm C ₃ H ₆ , 500 ppm NO, 5 Vol-% O ₂ , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP))	96
8.30	Einfluß des radialen Massentransports im Kanal (Rechnungen mit detailliertem Washcoatmodell, 500 ppm C ₃ H ₆ , 500 ppm NO, 5 Vol-% O ₂ , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP))	97
8.31	Vergleich der Washcoatmodelle: Berechnete Umsätze bei 6 cm Katalysatorlänge (links) und Umsatzverhalten entlang des Kanals bei 570 K (rechts) (500 ppm C ₃ H ₆ , 500 ppm NO, 5 Vol-% O ₂ , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP))	97
8.32	Funktionsschema des NO _x -Speicher-Reduktions-Katalysators	98
8.33	Schema der Funktionsweise des Erweiterten CFD-Programmpaketes DETCHEM ^{CHANNEL}	99
8.34	NO ₂ adsorbiert auf einer Bariumoxid(100)-Oberfläche ; Interaktion zweier NO ₂ -Moleküle auf der Oberfläche	101