

Dipl.-Ing. Rolf Brück, Dipl.-Ing. Peter Hirth, Dipl.-Ing. Wolfgang Maus,
Emitec GmbH
Prof. Dr. Olaf Deutschmann, Dipl.-Ing. Nikolay Mladenov
Universität Karlsruhe (TH)

Grundlagen der „laminaren“ und „turbulenten“ Katalyse; „Turbulent“ schlägt „Laminar“

Fundamentals of „Laminar“ and „Turbulent“ Catalysis; „Turbulent“ beats „Laminar“

Kurzfassung

Monolithische Katalysatorträger werden seit nunmehr 30 Jahren in der Automobilindustrie zur katalytischen Nachbehandlung von Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und Stickoxiden eingesetzt. Trotzdem fällt es immer noch schwer, sich die laminaren und turbulenten Strömungsverhältnisse in einem kleinen Katalysatorkanal vorzustellen. Noch komplexer ist es, sich die Wärme- und Stofftransportverhältnisse zu veranschaulichen.

Auch aus diesem Grund stagnierte die Entwicklung der Katalysatorträger, und Verbesserungen wurden nur durch den Einsatz von höheren Zelldichten und damit kürzeren Diffusionswegen erzielt. Der konsequente Einsatz von Berechnungs- und Versuchsprogrammen ermöglichte die Entwicklung der nächsten, "turbulenten" Katalysatorgeneration.

Simulations- und Versuchsergebnisse veranschaulichen die Grundlagen der heutigen laminaren und der neuen, "turbulenten" Katalysatoren. Versuchsergebnisse an Vollmotoren verdeutlichen zudem das Kosteneinsparpotential der neuen Katalysatorgeneration.

Abstract

Monolithic, laminar flow catalysts have been used in the automotive industry for the last 30 years for catalytic exhaust gas after-treatment of hydrocarbons, carbon monoxide and nitrogen oxides. However, even in the long time this technology has been used, only few studies were presented that describe the turbulent inlet and dominating laminar flow regimes in the catalytic converter.

Presumably this is due to the fact that turbulent-like flows could not be technically realised. This was one of the reasons the development of catalytic converters became stagnant and improvements were only realized through higher cell densities, which reduced the diffusion path of the pollutants to the catalytically active wall. Diffusion is the molecular transport mechanism that is present in laminar flow.

Laminar and turbulent flows have been modelled in such small channels. However it is complicated to model the non-linear heat and mass transfer under these conditions.

Now that catalytic converters utilizing turbulent-like flows are technically producible and the catalytic coating can be applied, the next generation of "turbulent" catalytic converters will be developed using computational and experimental programs. These computational and experimental programs will illustrate the function of today's laminar flow catalytic converters and the effect of the new, more efficient "turbulent" catalyst converters. Results from engine tests have made apparent the cost saving potential of the new generation of catalytic converters.

1. Einleitung

Die Entwicklung neuer Motoren und Plattformen wird von vielfältigen Anforderungen geprägt. Neben Leistung und Drehmoment sind auch die Verbrauchswerte und die Rohemissionen der Motoren von Bedeutung, da hierdurch gleichzeitig die Anforderungen für die Katalysatortechnik festgelegt werden. Bei den Plattformentwicklungen muss vor allem der Bauraum für entsprechend ausgelegte motornahe Katalysatoren und Filter mit berücksichtigt werden. Da aus Gründen der Aerodynamik der Bauraum begrenzt ist und Motorpackage sowie Crashesicherheit Priorität genießen, gewinnen kompakte, multifunktionale Katalysatorsysteme an Bedeutung.

Dies gilt insbesondere, weil die Anforderungen an die Effektivität und Langzeit-stabilität von Katalysatoren durch die neuen europäischen Abgasgesetzgebungen (gültig für PKW und Nutzfahrzeuge) steigen. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, muss die volumenspezifische Effektivität der Katalysatoren möglichst ohne Erhöhung des Abgasgedrucks gesteigert werden. Solche Weiterentwicklungen sollen ebenfalls zu einer Minimierung der Kosten beitragen.

Betrachtet man die Entwicklung der Katalysatortechnik über die letzten 25 Jahre, so wird deutlich, dass sowohl beim Katalysatorträger als auch bei der katalytischen Beschichtung bedeutende Fortschritte erzielt wurden. Einer der wichtigsten Schritte bei der Trägerentwicklung ist der Übergang von geschlossen-zelligen Katalysatorträgern auf radial offene, strukturierte Träger mit „turbulenten“ äußerem Stofftransport und Möglichkeiten zum Strömungs- und Konzentrationsaustausch im Träger selbst [1, 2, 3, 4].

Da die Geschwindigkeit der Umsetzung bei der heterogenen Katalyse und damit die spezifische Effektivität des Katalysators sowohl von der Kinetik (chemische Reaktionsgeschwindigkeit) und dem äußeren Stofftransport (Transport der Reaktanden von der Kanalmitte zur katalytisch aktiven Zellwand) als auch von der Porendiffusion innerhalb der Beschichtung abhängt, muss eine ganzheitliche Betrachtung der Katalyse und der Randbedingungen für die chemische Reaktion erfolgen. Nur so kann ein optimales Ergebnis erzielt werden. In der chemischen Industrie erfolgen solche Optimierungen, um eine möglichst hohe Ausnutzung des Katalysators zu gewährleisten. Die Anforderungen an Beschichtungen für den mobilen Einsatz unterscheiden sich jedoch von jenen für den industriellen Einsatz. Automobile Katalysatoren haben zusätzliche Funktionen wie die Sauerstoffspeicherfähigkeit beim Drei-Wege-Katalysator oder eine Kohlenwasserstoff (HC) - Speicherfähigkeit bei Dieselmotorkatalysatoren zu übernehmen, um eine hohe Effektivität unter verbrennungsmotorspezifischen Randbedingungen sicherstellen zu können.

2. Die Theorie der heterogene Katalyse

Die heterogene Katalyse bildet die Basis für die Nachbehandlung der Abgasemissionen. Sie setzt sich aus den folgenden, zeitlich nacheinander ablaufenden Teilschritten zusammen:

- Stofftransport der Reaktanden von der Kanalmitte durch die Diffusionsgrenzschicht an die katalytisch beschichtete Wand (äußerer Stofftransport)
- Diffusiver Transport der Reaktanden innerhalb des Porensystems des Washcoats an die aktiven Katalysatorzentren heran (Porendiffusion)
- Reaktion am eigentlichen Katalysator, den Edelmetallen
- Diffusiver Rücktransport der Reaktionsprodukte innerhalb des Porensystems
- Rücktransport der Reaktionsprodukte durch die Diffusionsgrenzschicht zurück in die Gasphase des Kanals

An einer für einen Automobilkatalysator typischen Light-Off-Kurve können exemplarisch in Abhängigkeit von der Temperatur die jeweiligen, für die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses begrenzenden Teilschritte der heterogenen Katalyse aufgezeigt werden (Abbildung 1).

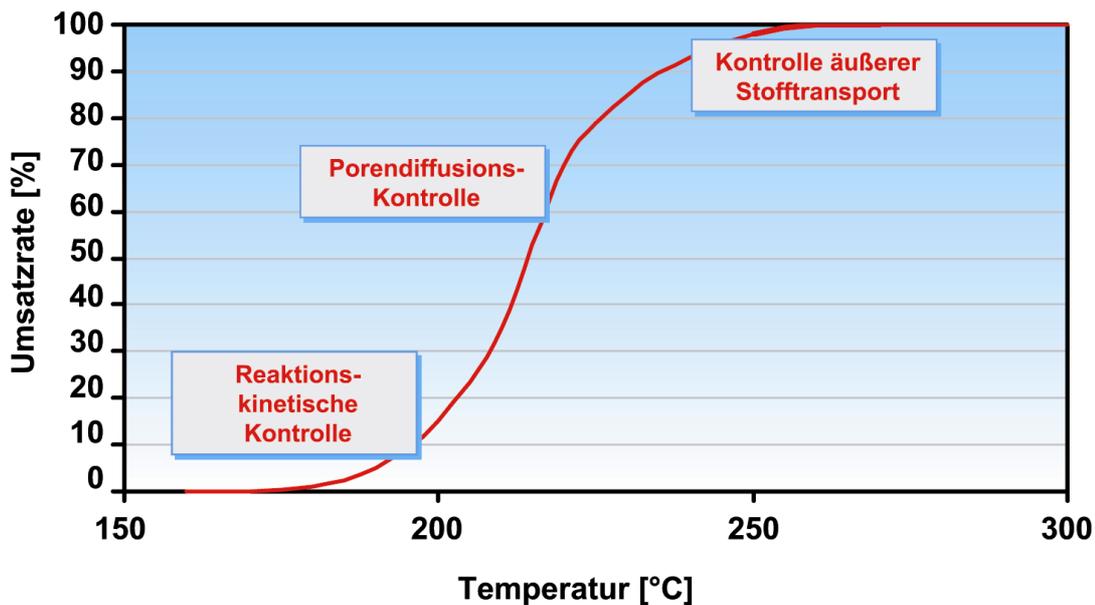


Abb. 1: Light-Off Kurve für einen automobilen Katalysator und die limitierenden Teilschritte der heterogenen Katalyse

Fig. 1: Light-off graph of an automotive catalytic converter and the limiting steps of the heterogeneous catalysis

2.1. Kinetik

Der kinetisch limitierte Bereich ist natürlich durch die Temperatur selbst vorgegeben und kann durch spezifische Parameter der Beschichtung wie Edelmetallbeladung und Dispersion beeinflusst werden.

Die heißen Abgase, mit denen der Katalysator beaufschlagt wird, stellen die Wärmequelle für den Katalysator dar. Durch sogenannte Motorheizmaßnahmen, wie z. B. Spätzündung beim Ottomotor oder Nacheinspritzung beim Dieselmotor, kann das Temperaturniveau vor dem Katalysator erhöht werden. Aber auch die Lage des Katalysators und damit der Wärmeverlust zwischen Motor und Katalysatoreintritt hat einen signifikanten Einfluss [5].

Die Niedertemperaturreaktivität der Beschichtungen lässt sich klassisch durch eine höhere Konzentration der Edelmetalle und damit durch eine Vergrößerung der Anzahl der aktiven Reaktionsplätze verbessern. Nachteilig sind die höheren Kosten. Eine zweite Möglichkeit ist die feindispersere Verteilung der Edelmetalle im Washcoat. Hierdurch wird ebenfalls die Anzahl der aktiven Oberflächenplätze vergrößert und damit die Niedertemperatureffektivität verbessert. Von Bedeutung ist hier außerdem die Alterungsstabilität. Durch hohe Temperaturen neigen die Edelmetallteilchen zum Agglomerieren, wobei sich Anzahl und aktive Oberfläche der Partikel verringert und sich die Niedertemperatureffektivität verschlechtert. Neue Entwicklungen [6,7,8] zeigen hier einen deutlichen Fortschritt.

2.2. Äußerer Stofftransport

Der sogenannte äußere Stofftransport basiert auf diffusivem Transport der Reaktanden aus der Kanalmitte mit der höchsten Schadstoffkonzentration durch die Diffusionsgrenzschicht an die katalytisch beschichtete Wand, und stellt bei hohen Temperaturen im betriebswarmen Zustand häufig den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der heterogenen Katalyse dar.

2.2.1 Beeinflussung des äußeren Stofftransports; Berechnung von Strömung und Konzentrationen in einem Zellkanal

In einem geschlossen-zelligen Katalysatorträger (Standardkanal) stellt sich wenige Millimeter hinter dem Eintrittsquerschnitt, in dem ein Strömungszustand ähnlich einer turbulenten Strömung für den Aufbau der Grenzschicht sorgt, schließlich eine laminare Strömung ein [9]. In Abbildung 2 ist die mittels CFD berechnete Geschwindigkeitsverteilung in einem Zellkanal dargestellt. Die Berechnung erfolgte für einen 400 cpsi-Träger.

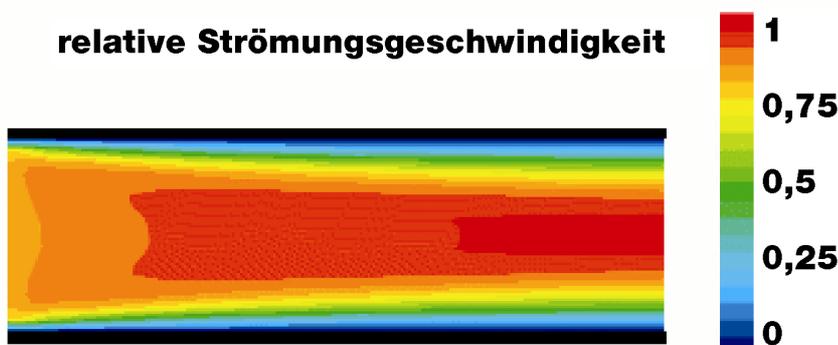


Abb. 2: Berechnete Geschwindigkeitsverteilung in einem Zellkanal (400 cpsi)

Fig. 2: Calculated velocity distribution within one channel (400 cpsi)

Innerhalb der laminaren Strömung findet der äußere Stofftransport nur auf Basis von Diffusion statt, diese bringt die Reaktanden von der Kanalmitte mit der höchsten Konzentration an der Kanalwand, wo die niedrigste Konzentration herrscht.

Mittels einer weiteren CFD-Berechnung bei einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit im Kanal von 5 m/s, einer Temperatur von 400°C und bei einer Trägerzellichte von 200 cps wurden hierzu die radialen Schadstoffkonzentrationen im Zellquerschnitt ermittelt. Es wurden zwei unterschiedliche Kanalstrukturen miteinander verglichen: zum einen ein glatter, unstrukturierter Standardkanal, und zum anderen ein sogenannter LS-Kanal (Longitudinal-strukturierter Kanal [10]), der über gegengewellte Einprägungen verfügt. Es wurden jeweils die Konzentrationsprofile an verschiedenen axialen Positionen ermittelt. Abbildung 3 veranschaulicht den Aufbau und die Abmessungen der für die Rechnung verwendeten Modelle.

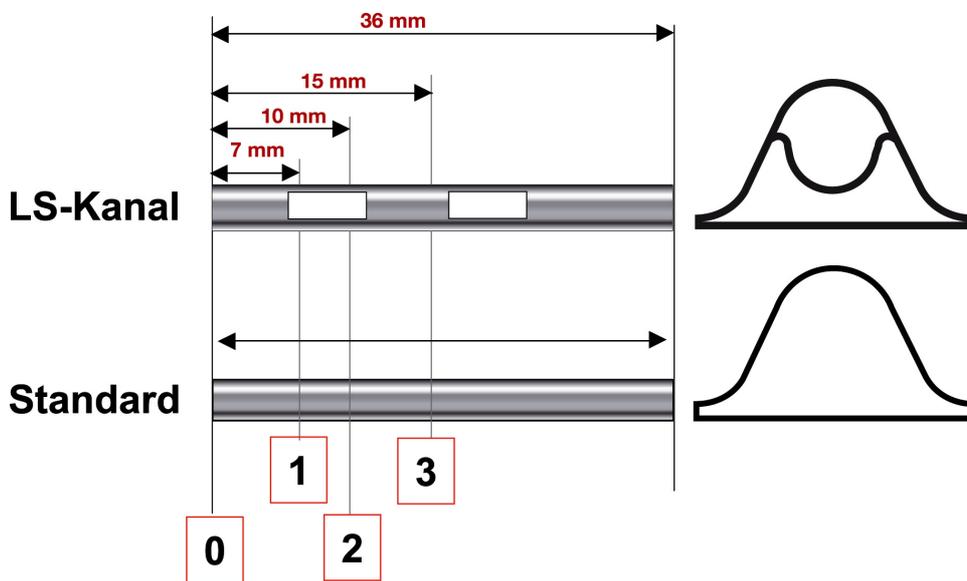


Abb.3: Aufbau und Abmessungen der in der CFD-Rechnung verwendeten Modelle der Zellstrukturen, LS im Vergleich zum Standard

Fig. 3: Layout and dimensions of the models used in the CFD-calculation of the cell structures, LS compared to standard

In Abbildung 4 sind die radialen Konzentrationsprofile beider Strukturvarianten (LS-Kanal und Standard-Kanal) an identischen axialen Längenkoordinaten ("0" = 0 mm, "1" = 7 mm usw.) des Katalysators miteinander verglichen. Die Positionen sind im Falle der LS-Struktur kurz nach Beginn und kurz vor Ende der ersten Schaufel, sowie kurz vor der zweiten Schaufel.

Die Limitation durch den äußeren Stofftransport ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn bereits ein Großteil der Emissionen abreagiert ist (Schnitt 3 in Abb. 4). Emissionen, die an die katalytisch aktive Wand transportiert werden, werden augenblicklich an den reaktiven Zentren an der äußeren Oberfläche des Washcoat umgesetzt. Für diesen Fall ist die Edelmetallbeladung nicht mehr der ausschlaggebende Faktor. Aus Kostengründen werden deshalb häufig bei 2-Träger-Varianten auf dem 2. Träger niedrigere Edelmetallbeladungen, bzw. auf 1-Träger-Varianten sogenannte Zone-Coatings mit axialen Abstufungen der Edelmetalle ähnlich den 2-Träger-Varianten verwendet.

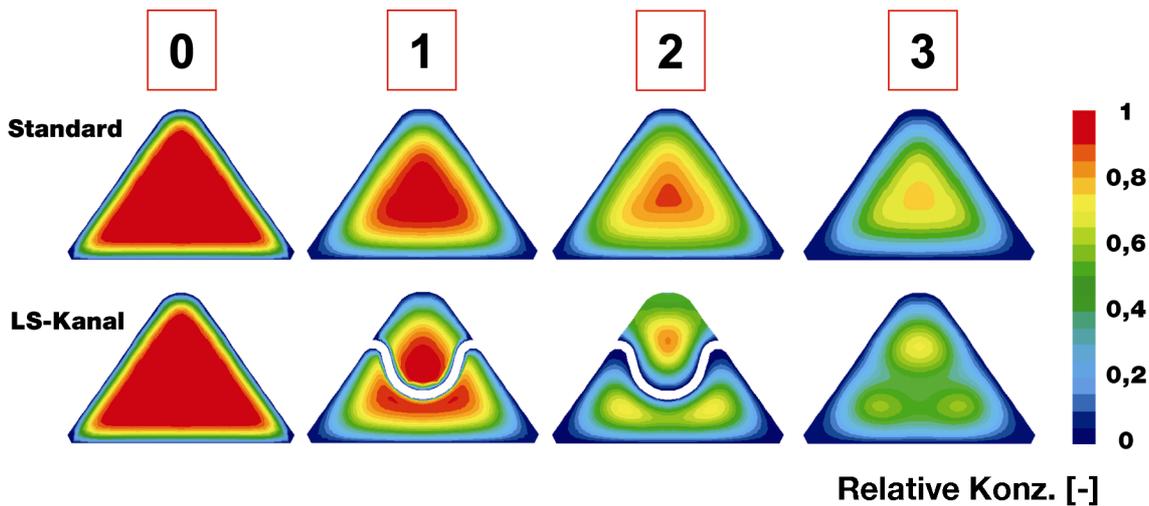


Abb.4: Radiale Schadstoffkonzentrationen im Zellquerschnitt an verschiedenen axialen Positionen, LS im Vergleich mit Standard

Fig. 4: Radial pollutant concentrations at different axial positions, LS compared to standard

Der äußere Stofftransport kann durch strukturierte Träger, die entweder die Diffusionswege verkürzen und / oder Turbulenzen bzw. Querströmungen in den Kanälen erzeugen, deutlich verbessert werden. Das LS-Design stellt eine Struktur dar, die sowohl die Diffusionswege verkürzt als auch Querströmungen erzeugt [10]. Abbildung 4 zeigt deutlich die Verkürzung der Diffusionswege durch die Schaufeln der LS-Struktur, die in der Kanalmitte positioniert sind. In Abbildung 5 sind die radialen Strömungsanteile entlang der LS-Struktur dargestellt.

Radiale Geschwindigkeit in m/s

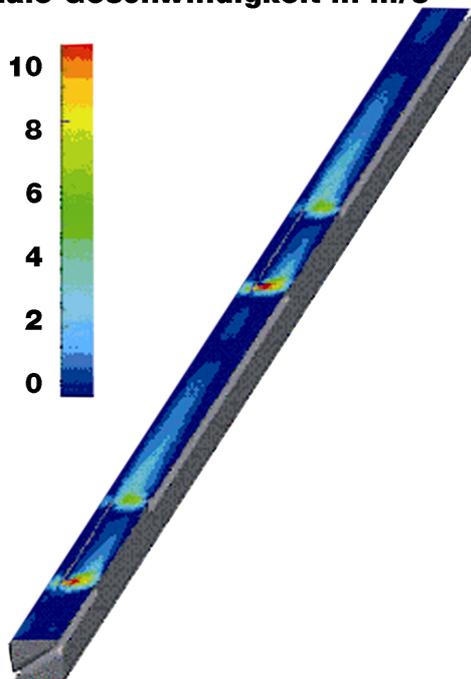


Abb. 5: Radiale Strömungsanteile entlang der LS-Struktur in einem Zellkanal (Anteile senkrecht zur Kat-Längsachse)

Fig. 5: Components of radial flow along the LS-structure within a channel (components normal to catalyst length axis)

Man erkennt die radialen Strömungskomponenten im Zellkanal, die insbesondere an den Kanten der LS-Schaufeln erzeugt werden. Beide Effekte verbessern den äußeren Stofftransport und steigern die spezifische katalytische Effektivität [1]

2.2.2 Versuchsergebnisse an LS-strukturierten Trägern in Konstantlastpunkten am Motorprüfstand

Um den Einfluss von Strukturen in Zellkanälen auf den Stofftransport bzw. die Katalysatoreffektivität quantitativ bestimmen zu können, wurden Untersuchungen in drei unterschiedlichen Konstantpunkten am Motorprüfstand durchgeführt. Die verwendeten Katalysatoren und Lastpunkte sind in Tabelle 1 aufgeführt:

Lastpunkt	Massenstrom [kg/h]	T vor Kat [°C]	Lambda [-]	HC-Rohemission [ppm]	NOx-Rohemission [ppm]
LP1	200	760	1	850	2800
LP2	130	680	1	900	2500
LP3	70	590	1	1400	2100

Tabelle 1: Randbedingungen der Emissionsmessungen bei Konstantlast am Motorprüfstand, Katalysatoren $\varnothing 98,4 \times 101,5 \text{ mm} / 300/600 \text{ cpsi LS}$, $50 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt:Rh:Pd} = 5:0:1$

Table 1: Boundary conditions of the emissions measurement at constant load on engine test bench, catalytic converters $\varnothing 98,4 \times 101,5 \text{ mm} / 300/600 \text{ LS}$, $50 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt:Rh:Pd} = 5:0:1$

Es wurden möglichst hohe Temperaturen eingestellt, um in den Bereich der Limitierung durch den äußeren Stofftransport zu gelangen. Dies eröffnete zusammen mit der Untersuchung von gleichartigen Trägern mit glattem Kanal, aber sonst exakt gleichen Designs und identischer Beschichtung, die Möglichkeit der rechnerischen Abschätzung des Stofftransportkoeffizienten im Kanal relativ zum glatten Kanal.

Die Abschätzung des Verhältnisses der Transportkoeffizienten geschah mit Hilfe folgenden Ansatzes (Gl. 1), wobei alle Trägerparameter wie Volumen, freier Strömungsquerschnitt und geometrische Oberfläche konstant gehalten wurden.

$$\frac{\beta_{LS}}{\beta_{S \text{ tan dard}}} = \frac{\ln(1 - U_{LS})}{\ln(1 - U_{S \text{ tan dard}})} \quad \text{Gl. (1)}$$

Dabei gilt für den Zusammenhang zwischen dem Umsatz U und dem Stofftransportkoeffizienten β im Bereich der äußeren Massentransportlimitierung:

$$\beta = - \frac{V_{Kat} \cdot \varepsilon \cdot w_{Kanal}}{L_{Kat}} \cdot \frac{1}{A_{geo}} \ln(1 - U)$$

dabei sind:

- β - Stofftransportkoeffizient [m/s]
- U - Umsatz [-]
- V_{Kat} - Katvolumen [m³]
- ε - Trägerporosität
- w - Gasgeschwindigkeit im Katalysator kanal
- L - Katalysatorlänge [m]
- A_{geo} - geometrische Trägeroberfläche der Katalysatorstruktur

Die Abbildungen 6a und 6b zeigen die gemessenen Emissionen hinter den Testkatalysatoren sowie das nach Gleichung (1) berechnete Verhältnis der Stofftransportkoeffizienten β eines LS-Trägers im Vergleich zum Standardträger.

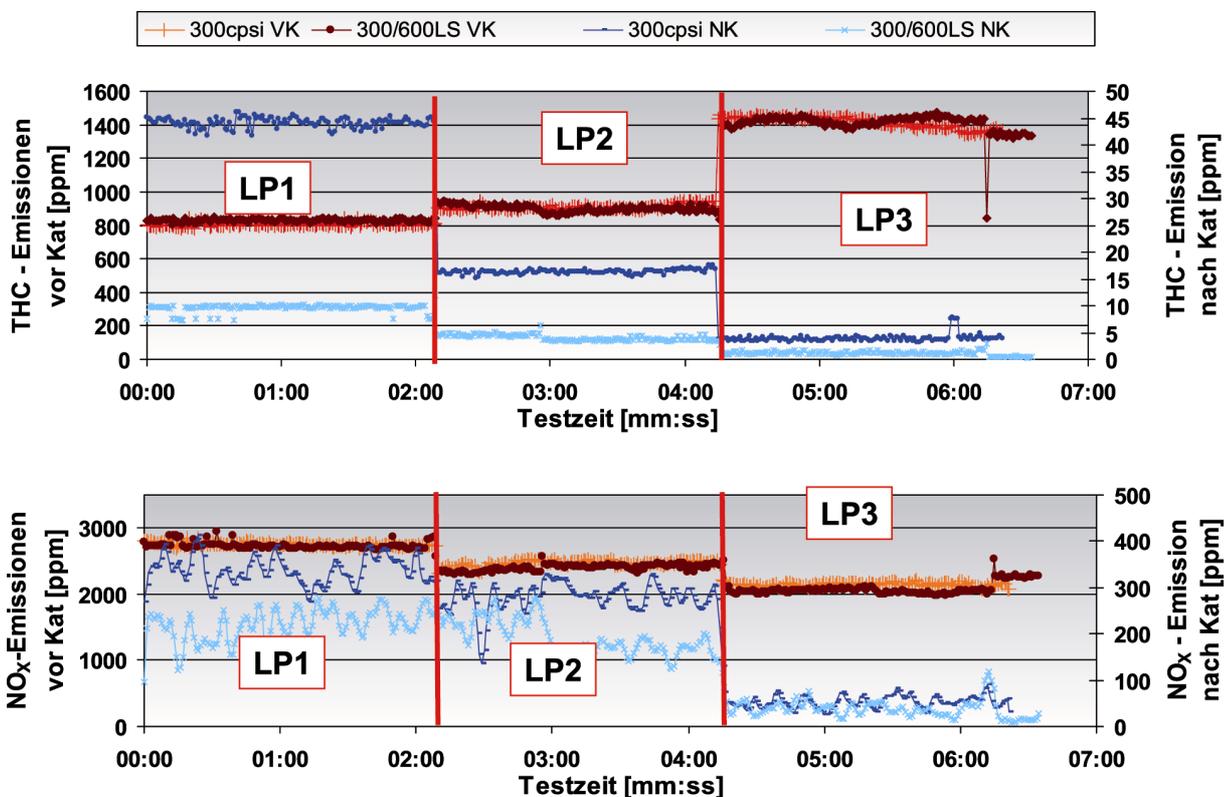


Abb. 6a: Gemessene THC- und NO_x- Emissionsergebnisse in drei unterschiedlichen Konstantlastpunkten (vgl. Tabelle 1)

Fig. 6a: Measured THC and NO_x emissions at three different constant loads (see table 1)

Aufgrund der verkürzten Diffusionswege und der radialen Strömungsanteile im LS-strukturierten Träger steigt der Stofftransportwert β in Abhängigkeit des Lastpunkts für HC um 27 - 55% und für NO_x etwa 20% an. Hieraus resultiert eine erhöhte volumenspezifische Effektivität der LS-strukturierten Träger.

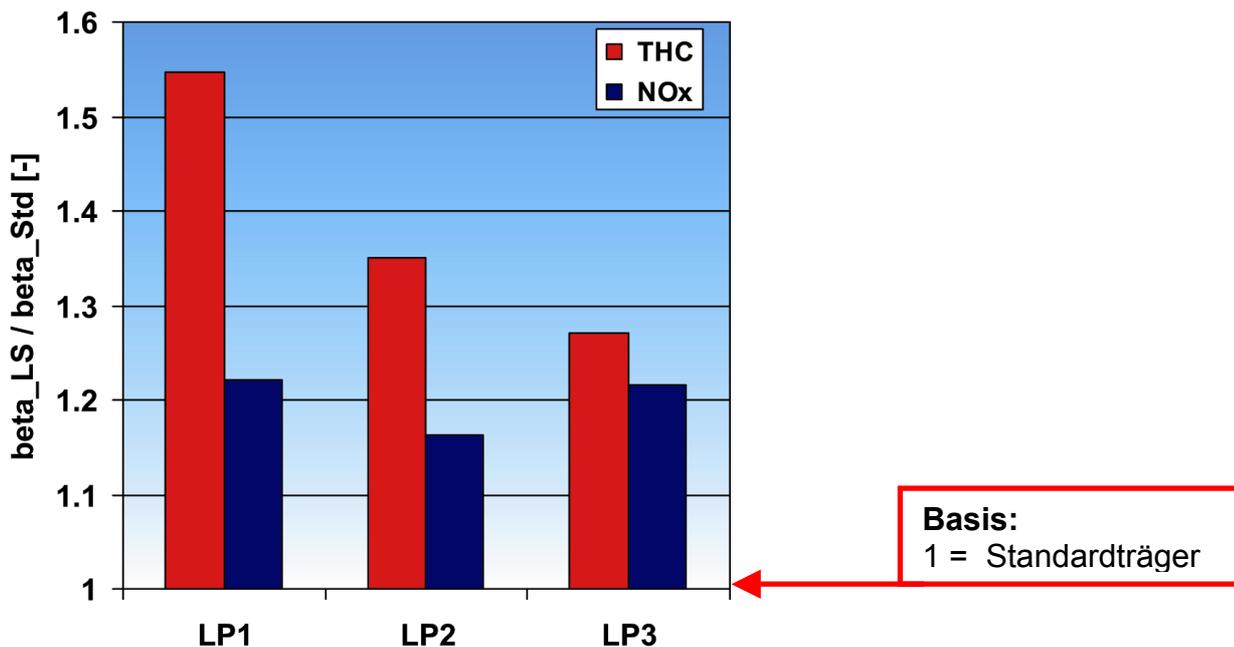


Abb. 6b: Aus Emissionsergebnissen (Abb. 6a) berechnete Verhältnisse der Stofftransportzahlen eines LS-Trägers relativ zum Standardträger (vgl. Tab. 1)

Fig. 6b: Ratio of mass diffusion coefficients calculated from emission measurements of an LS catalyst relative to the standard catalyst

2.2.3 Versuchsergebnisse an LS strukturierten Trägern im Abgastest

Bei SWRI in den USA wurden an einem 6-Zylinder Light-Duty Truck Dieselmotor Emissionsuntersuchungen durchgeführt. Vor dem Test wurden die Katalysatoren in einem Wechselbetrieb vorkonditioniert. Tabelle 2 zeigt die technischen Daten der Testkatalysatoren.

Katalysator-träger	Zelldichte	Wandstärke	Volumen	Edelmetallbeladung
Keramik	300 cpsi	8 mil	3,8 l (100%)	75 g/ft ³ Pt only
Metall	300/600 LS	0,04 mm	2,1 l (55%)	75 g/ft ³ Pt only

Tabelle 2: Daten der Testkatalysatoren zum Einfluss der LS-Struktur im Light-Duty Anwendungen
Table 2: Specifications of the test catalysts on the influence of the LS structure in light-duty applications

Die Katalysatoren wurden im ESC- und FTP-Test getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7 dargestellt.

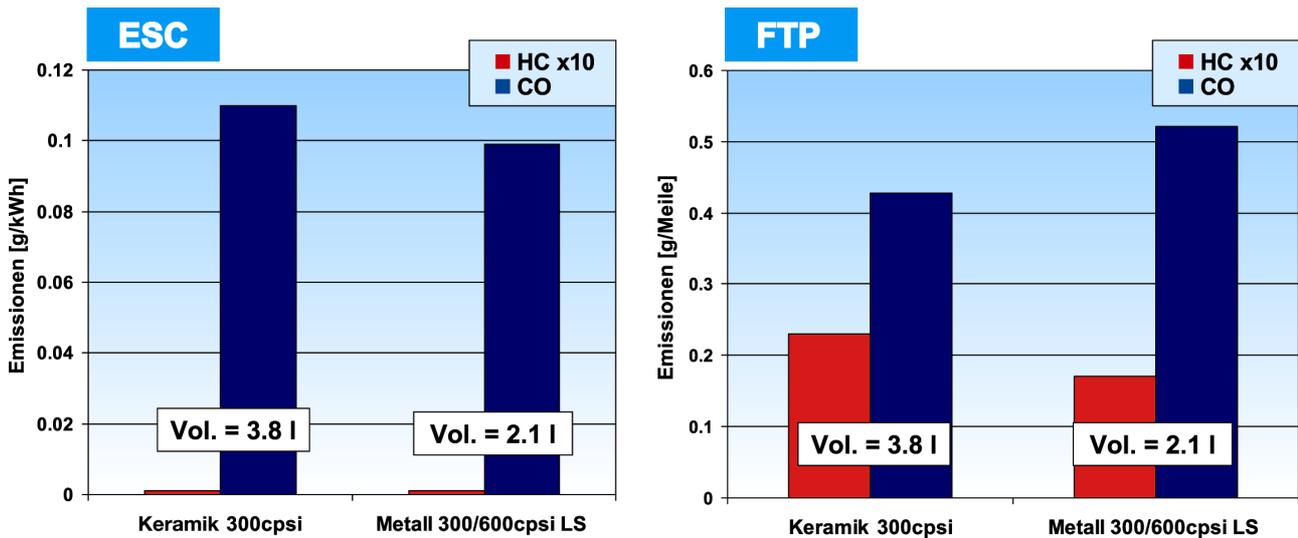


Abb. 7: Emissionsergebnisse im ESC- und FTP-Test eines Serienkatalysators im Vergleich zu einem LS-Katalysator.

Fig. 7: Emissions of a standard catalyst compared to an LS catalyst during ESC and FTP testing

Entsprechend den Berechnungen und den Ergebnissen in den Konstantlastpunkten konnte auch in der Realapplikation die Vorteile der LS-Struktur nachgewiesen werden. Trotz eines um 45% verkleinerten Volumens und der damit verbundenen 45% geringeren Edelmetallkosten waren die HC- und CO- Ergebnisse des LS-Katalysators im ESC-Test voll vergleichbar zum Serienkatalysator. Im FTP-Test waren die CO-Emissionen des LS-Katalysators um 25% höher, die HC- Emissionen jedoch um 20% geringer. Anhand dieser Ergebnisse wird das Kosteneinsparpotential und auch die mögliche Bauraumverkleinerung von LS-strukturierten Katalysatoren deutlich.

2.3. Porendiffusion

Bei heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen lässt sich häufig eine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch so genannte innere Transporteinflüsse feststellen. Hierbei limitiert nicht mehr die Diffusion der Reaktanden an die äußere Oberfläche des Washcoats die Umsetzungsgeschwindigkeit, wie es bei sehr hohen Temperaturen bzw. sehr schnellen Reaktionen der Fall ist, sondern die resultierende Diffusionsgeschwindigkeit im Porengefüge des Washcoats stellt den limitierenden Schritt dar.

Unter der Annahme, dass die Edelmetallteilchen im Washcoat homogen verteilt sind, können diese in den unteren Schichten nur dann genutzt werden, wenn der Transport zu diesen aktiven Zentren hin und wieder zurück in die Gasphase ausreichend schnell verläuft. Die Diffusionsgeschwindigkeit im Porensystem hängt weitgehend von der Porosität des Washcoat und der Größe der Poren ab, muss jedoch in Relation zur Geschwindigkeit des Transports an die äußere Washcoatoberfläche heran bzw. die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion selbst gesehen werden, die stark von der Temperatur abhängt.

Somit lassen sich - je nach Temperatur - 3 Grenzfälle unterscheiden (vgl. Abb.8):

- a) tiefe Temperatur: Kontrolle durch die Geschwindigkeit der chem. Reaktion
- b) mittlere Temperatur: Kontrolle durch den sog. inneren Stofftransport
- c) hohe Temperatur: Kontrolle durch den äußeren Stofftransport.

Im Falle der Kontrolle durch den inneren Stofftransport ist die Reaktionsgeschwindigkeit so hoch, dass bereits bei mittleren Washcoatdicken eine Reaktandenverarmung in den Poren auftritt, wobei die aufgetragene Edelmetallmenge nicht mehr vollständig genutzt wird. Durch die Verbesserung des äußeren Stofftransports (Kapitel 2.2) weitet sich der Bereich der Porendiffusion weiter aus.

Abbildung 8 zeigt einen typischen Washcoataufbau und die theoretischen Konzentrationsverläufe der Reaktanden als Funktion der Temperatur.

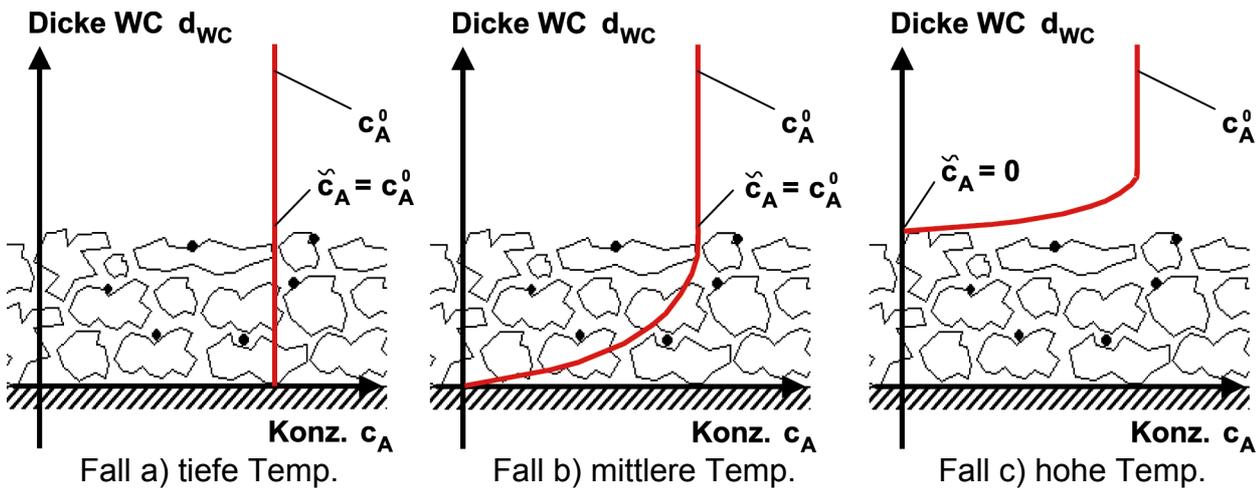


Abb. 8: Schematischer Washcoataufbau und die theoretischen Konzentrationsverläufe der Reaktanden als Funktion der Temperatur

Fig. 8: Schematic of the wash coat structure and theoretical concentration profiles of the reactants as a function of temperature

Insbesondere bei mittleren Temperaturen treten Konzentrationsgradienten in der Tiefe des Washcoats auf, und die Porendiffusion kann den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen. Vor allem Katalysatoren in Dieselapplikationen arbeiten häufig in diesem Übergangsbereich, da die Abgastemperaturen im Vergleich zu Ottomotorapplikationen sehr niedrig sind.

Um den Einfluss der Porendiffusion auf die Effektivität eines Autoabgaskatalysators zu quantifizieren und die beeinflussenden Randbedingungen abschätzen zu können, wurde auf eine numerische Simulation der Vorgänge zurückgegriffen, da die entsprechenden Größen messtechnisch nicht einfach zugänglich sind. Die Vorgehensweise hierbei sowie die Ergebnisse sind im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

3. Berechnungen zum Einfluss der Porendiffusion

Um den Effekt der Porenverarmung und dessen Einflussparameter zu überprüfen, wurden an der Universität Karlsruhe CFD-Berechnungen unter Kopplung an ein chemisches Modell durchgeführt, das im folgenden näher erläutert ist:

3.1 Mathematisches / chemisches Modell

Mathematisches Modell:

Die allgemeine Form der reaktive Strömungen im zylindrischen Kanal beschreibenden Bilanzgleichungen, die Navier-Stokes-Gleichungen, lässt sich durch einige zusätzliche Annahmen wesentlich vereinfachen. Diese Annahmen beruhen auf der von Prandtl entwickelten Grenzschichtnäherung. Dabei wird vorausgesetzt, dass die axiale Diffusion im Vergleich zu der radialen Diffusion und dem konvektiven Transport vernachlässigbar klein ist. Diese Annahme ist bei schnellen laminaren Rohrströmungen, wie sie in den Kanälen von Autoabgaskatalysatoren auftreten, gerechtfertigt. Der Vorteil der Grenzschichtnäherung gegenüber den Navier-Stokes-Gleichungen besteht darin, dass der numerische Aufwand durch Transformation in folgendes parabolische Gleichungssystem erheblich reduziert wird:

$$\text{Kontinuitätsgleichung: } \frac{\partial(\rho u)}{\partial z} = -\frac{1}{r} \frac{\partial(\rho r v)}{\partial r}$$

$$\text{Spezieserhaltung: } \frac{\partial(\rho u Y_i)}{\partial z} = -\frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho v Y_i)}{\partial r} - \frac{1}{r} (r j_i) + M_i \dot{\omega}_i$$

$$\text{Axialer Impuls: } \frac{\partial(\rho u u)}{\partial z} = -\frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho v u)}{\partial r} - \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\eta r \frac{\partial u}{\partial r} \right)$$

$$\text{Energieerhaltung: } \frac{\partial(\rho u h)}{\partial z} = -\frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho v h)}{\partial r} + u \frac{\partial p}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r q_r)$$

Die Transportkoeffizienten in diesen Gleichungen hängen sowohl von der Gemischzusammensetzung als auch von der Temperatur ab. Die Strömung innerhalb des Washcoat ist über den radialen Diffusionsstrom an der Grenze zwischen fluider Phase und Washcoat gekoppelt. Zur Modellierung der Porendiffusion und deren Wechselwirkung mit chemischen Reaktionen im Washcoat wird ein Satz eindimensionaler Reaktions-Diffusionsgleichungen in normaler Richtung zu dieser Phasengrenze gelöst.

Die Ermittlung des effektiven Diffusionskoeffizienten für die Spezies i erfolgt mit Hilfe des Random-Pore-Modells [11]. Gemäß diesem Modell zerfällt die Porenradienverteilung im Washcoat in Mikro- und Makroporen. Die Gesamtporosität des Washcoats beträgt 50%, wovon wiederum 5% (bzw. in weiteren Varianten 30% und 100%) auf Makroporen und 95% (bzw. 70% und 0%) auf Mikroporen entfallen.

Die Bildungsgeschwindigkeit der Spezies i durch Reaktion, Adsorption und Desorption wird durch einen detaillierten Reaktionsmechanismus mittels der Mean-Field-Approximation berechnet. Lokal aufgelöst werden dabei die Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion der Gasphasenkonzentrationen, der Temperatur und der Oberflächenbedeckung mit adsorbierten Spezies bestimmt [12].

Für die numerische Simulation wurde das Software-Paket DETCHEM [13,14] angewendet. Die zweidimensionalen Grenzschichtberechnungen wurden mit Hilfe des Programms DETCHEMCHANNEL durchgeführt.

Chemisches Modell:

Für die vorliegende Simulation wird angenommen, dass die Gasphasenreaktionen nicht maßgebend sind und daher nicht berücksichtigt werden müssen. Als Oberflächenmechanismus wurde ein Mechanismus zur Analyse der katalytischen Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan auf Platin verwendet [15]. Der Mechanismus besteht aus 24 Reaktionen zwischen 10 Gasphasen- und 11 Oberflächenspezies.

Ziel der vorliegenden numerischen Analyse ist es, die CH₄- und CO-Umsätze bei Katalysator Kanälen mit und ohne Washcoat bei gleicher Beladung zu vergleichen, sowie die Transportlimitierung im Washcoat zu untersuchen. Dabei wurde ein einzelner Katalysator kanal mit Zylindergeometrie (Länge 12 cm, Durchmesser 1mm) unter isothermen Bedingungen im Temperaturintervall zwischen 200°C und 800°C untersucht. Als Eduktgas wurde eine Mischung aus 1000 ppm CO, 1000 ppm CH₄, 15% O₂ in Stickstoff vorausgesetzt. Beide Reaktanden wurden gewählt, weil die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen in hohem Maße unterschiedlich sind und somit ein breites Spektrum abgedeckt werden konnte. Die Eintrittsgeschwindigkeit des Gasgemisches beträgt 2 m/s (Raumgeschwindigkeit GHSV = 60000 1/h). Es wurden Kanäle mit zwei verschiedenen Washcoat-Dicken behandelt: 25 µm und 50 µm.

Edelmetallbeladung:

In den oben durchgeführten und gezeigten Berechnungen wurde hierzu eine aktive Edelmetallbeladung eingestellt, bei der eine Dispersion von 100% bei einer vollständigen Bedeckung der geometrischen Trägeroberfläche mit Pt-Kugeln angenommen wurde. Hierbei ergibt sich eine aktive Pt-Oberfläche, die bei einem realen Katalysator einer Pt-Beladung von 60g/ft³ bei einer Dispersion von 1% entsprechen würde.

3.2 Einflussgrößen auf die Porendiffusion

Folgende Parameter der katalytischen Beschichtung sowie der Randbedingungen beeinflussen das Auftreten der Porendiffusionshemmung besonders stark:

- Temperatur
- Aktivität des Katalysators (Beladung, Dispersion)
- Porengrößenverteilung des Washcoats
- Washcoatdicke

Im Folgenden werden die einzelnen Parameter mit Hilfe der durchgeführten Rechnungen einzeln diskutiert und ihr Einfluss dargestellt.

3.2.1 Einfluß der Temperatur

In Abbildung 9 erkennt man deutlich die Zunahme der Konzentrationsgradienten von CO in die Tiefe des Washcoat mit steigender Temperatur. Mit ihr steigt auch die Verarmung des Washcoats an Reaktanden an. Für noch höhere Temperaturen ist hier ein Rückgang der Konzentration schon an der Oberfläche des Washcoat zu erwarten, was dann dem Grenzfall der Kontrolle des äußeren Stofftransports nahe käme.

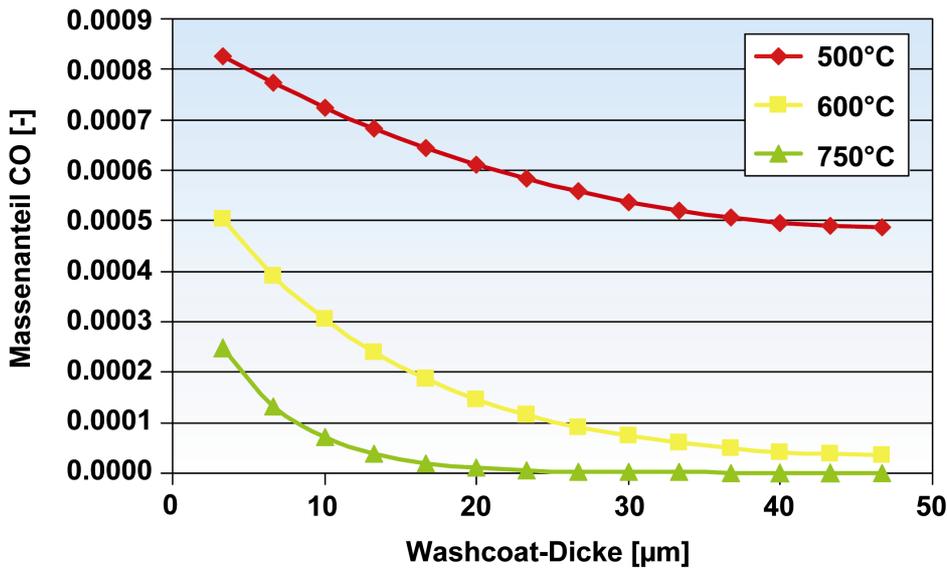


Abb. 9: Einfluss der Temperatur auf die Ausbildung von Konzentrationsgradienten in der Tiefe des Washcoats (CO, Washcoat-Dicke = 50 μm), axial 1 mm nach Gaseintritt

Fig. 9: Influence of temperature on the development of concentration gradients in the depth of the wash coat, axial 1mm after gas inlet (CO, wash coat thickness: 50 μm)

3.2.2 Einfluss der Porenradienverteilung:

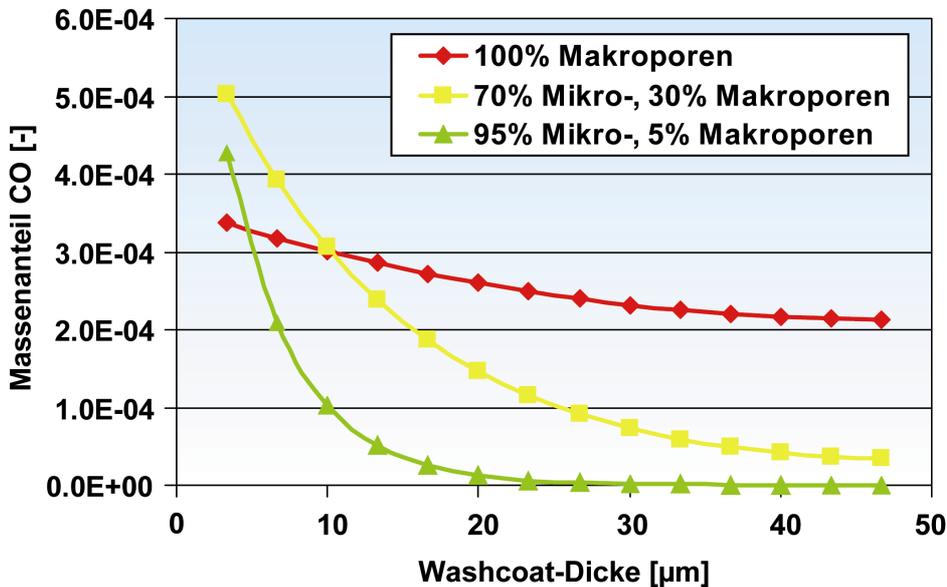


Abb. 10: Einfluss der Porengrößenverteilung auf die Ausbildung von Konzentrationsgradienten in der Tiefe des Washcoats, axial 1,6 mm nach Gaseintritt (CO, 600°C, Washcoat-Dicke = 50 μm)

Fig. 10: Influence of pore size distribution on the development of concentration gradients in the Depth of the wash coat, axial 1,6mm after gas inlet (CO, 600°C, wash coat thickness: 50 μm)

Wie ein Vergleich der Verläufe der Konzentrationsgradienten von CO in Abbildung 10 zeigt, lässt sich mit Hilfe eines verringerten Anteils an Mikroporen an der Gesamtporosität die Ausbildung von Konzentrationsgradienten in die Tiefe des Washcoat hinein deutlich

verringern, womit die Ausnutzung der Edelmetalle über die gesamte Washcoatdicke verbessert wird. Heutige Washcoats sind in dieser Hinsicht schon weitgehend optimierte Systeme. Man versucht soweit wie möglich, einen Kompromiss bei der Einstellung der Porengröße zu finden, da ein zu kleiner Anteil an Mikroporen die oben gezeigten Effekte zwar fördert, aber auf der anderen Seite ein zu hoher Anteil an Makroporen nicht mehr die gewünschte Oberflächenvergrößerung darzustellen vermag. Desweiteren muss berücksichtigt werden, dass bei der Alterung noch eine deutliche Verschiebung der Porengrößenverteilung in Richtung großer Poren stattfindet, der dabei stattfindende Verlust an Oberfläche ist hauptsächlich dem Verlust an Mikro- und Mesoporen zuzuschreiben.

3.2.3 Einfluss der Washcoat-Dicke

Somit kann davon ausgegangen werden, dass bei typischen Bedingungen und Washcoat-Parametern Konzentrationsgradienten im Washcoat auftreten, die eine nicht optimale Ausnutzung der Edelmetalle verursachen. Um diese Effekte zu vermeiden, erscheint es zielführend, die Dicke des Washcoats sukzessive zu verringern, um die (in der Rechnung) konstantgehaltene Edelmetallmenge in Bereiche höherer Reaktandenkonzentrationen zu „befördern“. Die sich hierbei ergebenden CH_4 -Massenanteile längs eines Katalysatorkanals sind für drei verschiedene Washcoatdicken im folgenden dargestellt:

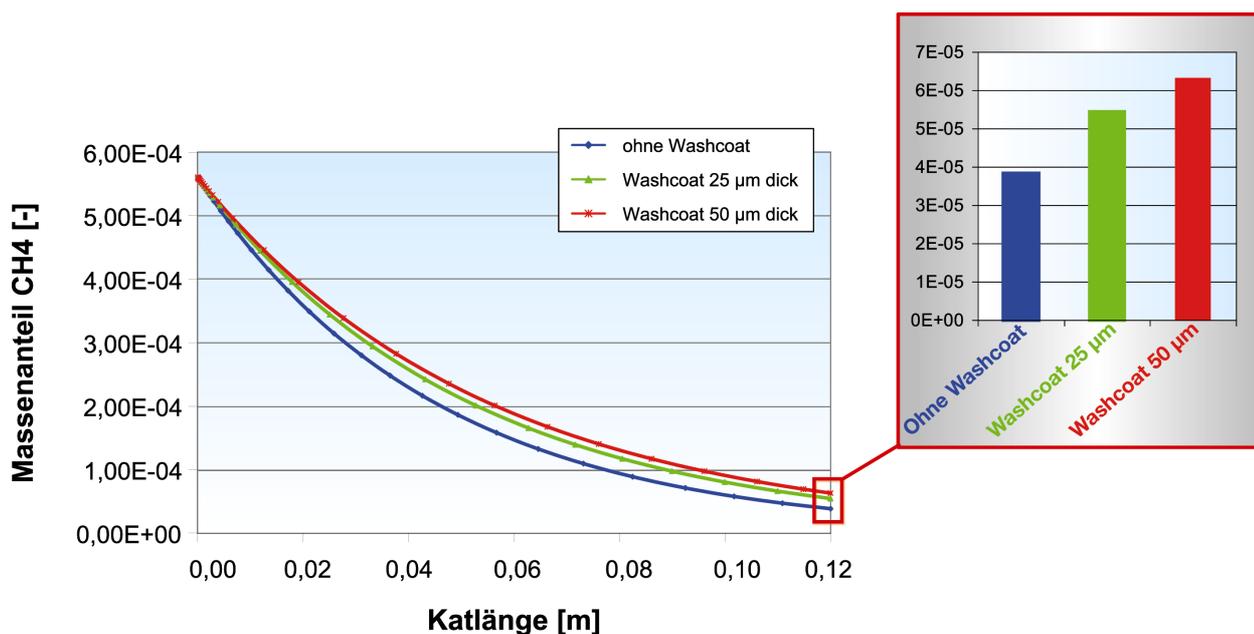


Abb. 11: Einfluss der Washcoatdicke auf den CH_4 -Massenanteil längs des Katalysatorkanals bei 700°C , bzw. am Kanalende ($L=12$ cm)

Fig. 11: Influence of wash coat thickness on the CH_4 mass fraction along the catalyst channel at 700°C , on the right at the end of the channel ($L=12$ cm)

In Abbildung 11 erkennt man deutlich, wie bei der Verringerung der Washcoat-Dicke bis hin auf Null der Rest- CH_4 -Gehalt immer früher geringere Werte erreicht, und somit die Konvertierung verbessert wird.

Bei Bedingungen, die günstig für das Entstehen von Konzentrationsgradienten innerhalb des Washcoat sind, kann also eine Verringerung dessen Dicke bis hin zum Weglassen eine Verbesserung der Effektivität bewirken, soweit es gelingt, die katalytisch aktive Oberfläche

konstant zu halten. Allerdings muss hier der Kompromiss zwischen optimierter Effektivität und Alterungsbeständigkeit (Agglomeration der Edelmetalle) beachtet werden.

3.2.4 Einfluss der Porendiffusionshemmung bei verbessertem Massentransport an die Kanalwand durch Mikroturbulenzen

Wie oben beschrieben, ist es möglich, den Massentransport an die Kanalwand heran durch Trägerdesigns wie LS oder PE (PERforated Foils) deutlich zu verbessern und damit in Betriebspunkten, in denen dieser Schritt limitierend für die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs ist, eine deutliche Verbesserung der Performance zu bewirken.

In der Rechnung wurde dieser Effekt von LS mittels der Erhöhung der Sherwood-Zahl bzw. des Stofftransportkoeffizienten β um Faktor drei, ausgehend vom Wert des Standardkanals, überprüft und erreicht. Abbildung 12 zeigt den Vergleich der CO-Konzentration in einer Washcoat-Tiefe von 10 μm bei Änderung der Sh-Zahl. Eine Erhöhung von β bzw. Sh um Faktor drei führt nun aufgrund des verbesserten Nachtransports – wie man ihn z.B. an LS-Schaufeln antrifft - an die Washcoat-Oberfläche heran dazu, dass die Konzentration von CO im Washcoat noch schneller abnimmt und somit eine weitere Verarmung in den Poren stattfindet. Somit lässt sich also sagen, dass es insbesondere in Bereichen mit verbessertem Stofftransport erforderlich wäre, die Dicke der Beschichtung (bei gleicher Edelmetallmenge) zu verringern, um das höhere Umsatzpotential durch den verbesserten Massentransport effektiv nutzen zu können, ohne noch größere ungenutzte Washcoatbereiche zu erzeugen.

Abb. 13 zeigt hierzu die theoretisch mögliche Verbesserung in der Umsatzrate, wenn – basierend auf dem verbesserten äußeren Stoffübergang – auch noch die Dicke der Beschichtung auf Null reduziert wird.

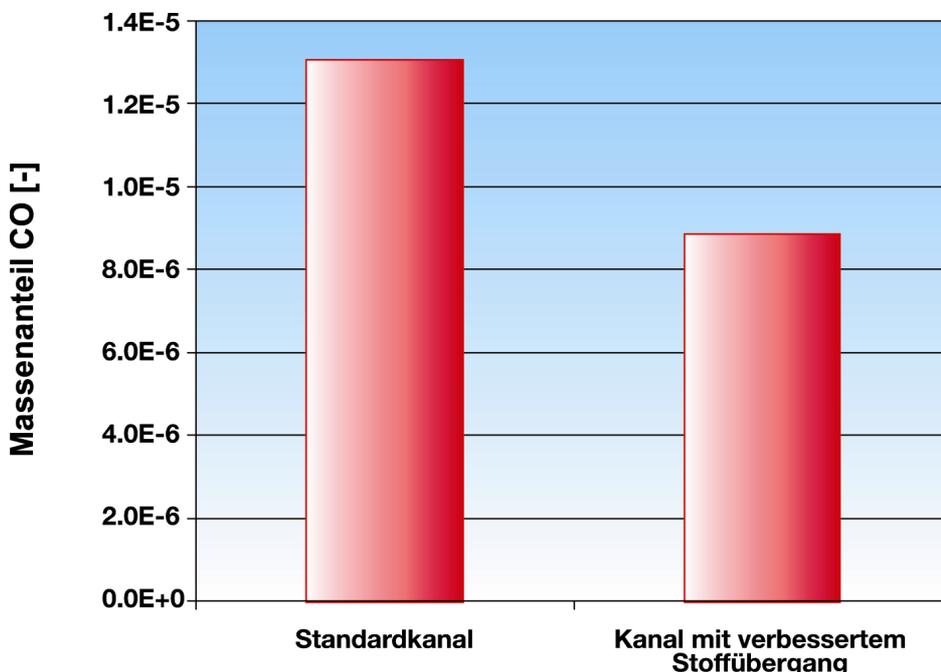


Abb. 12: Massenanteile CO in 10 μm Tiefe innerhalb des Washcoat bei 750°C und unterschiedlichen Stofftransportkoeffizienten β (Std. bzw. um Faktor 3 erhöht) nach 11,1 mm Länge (konstante Edelmetallmenge)

Fig. 12: Mass fraction of CO 10 μm deep in the wash coat at 750 °C and different mass transfer coefficients β (Std. resp. increased by factor 3) after 11,1 mm length (constant noble metal amount)

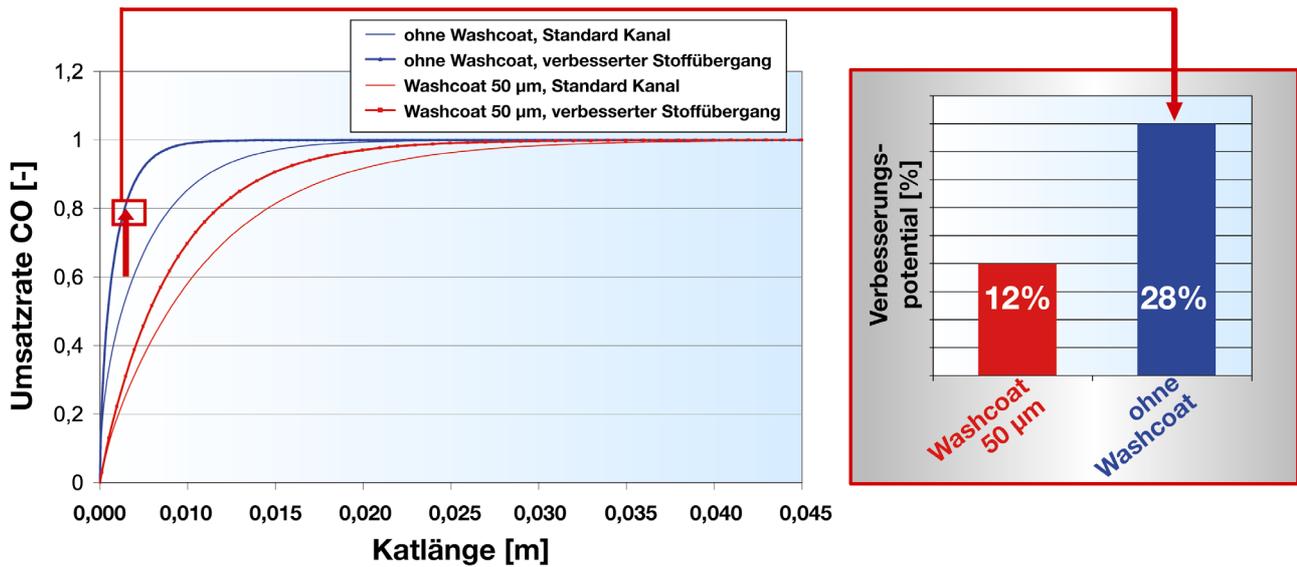


Abb. 13: Einfluss der Erhöhung von β des Std.-Kanals um Faktor 3 auf die CO-Umsatzrate, sowie das Potential durch Weglassen des Washcoat bei 750°C (konstante Edelmetallmenge), rechts: die mögliche Umsatzverbesserung, ausgehend von 60% Umsatzrate

Fig. 13: Influence of increasing β of the Std.-Channel by factor 3 on the CO conversion and the potential of omitting the wash coat at 750 °C (constant noble metal amount), on the right: achievable improvement of conversion related to 60% conversion

4. Emissionsuntersuchungen zur Verifikation der Berechnungen

Die im vorhergehenden Kapitel gezeigten CFD-Berechnungen offenbarten unter bestimmten Betriebsbedingungen mögliche Porendiffusionseinflüsse, die dann – je nach Randbedingung – durchaus merkliche Einflüsse auf die Konvertierungsleistung des jeweiligen Katalysators zeigen können. Um die mittels dieser Berechnungen aufgezeigten Tendenzen in der Praxis zu überprüfen, wurden Prototypenkatalysatoren hergestellt, bei denen unter Beibehaltung der absoluten Edelmetallmenge die jeweilige Washcoatmasse variiert wurde. In Tabelle 3 sind die Daten der dabei verwendeten Katalysatoren aufgelistet. Kat 1b diente hierbei als Probe zum Test der Reproduzierbarkeit der Herstellung und der Messungen.

Katalysator	Trägerabmessungen	Washcoat-masse	Pt-Beladung*)	Bemerkung
1a	Ø 40 x 50,8 mm / 600 cpsi / 30 µm	95 g/l	120 g/ft ³	“dünner” Washcoat
1b	Ø 40 x 50,8 mm / 600 cpsi / 30 µm	94 g/l	120 g/ft ³	Reproduzierbarkeit
2	Ø 40 x 50,8 mm / 600 cpsi / 30 µm	170 g/l	119 g/ft ³	“mittlerer” Washcoat
3	Ø 40 x 50,8 mm / 600 cpsi / 30 µm	285 g/l	141 g/ft ³	“dicker” Washcoat

*) Pt:Rh:Pd = 1:0:0

Tabelle 3: Auflistung der Träger-, Washcoat- und Edelmetalldaten der untersuchten Katalysatoren
Table 3: Properties of Substrate, Wash coat and noble metal of the tested catalysts

Ziel bei der Beschichtung war es, Katalysatoren mit unterschiedlich dicken Beschichtungen darzustellen und dabei die Edelmetallmenge, deren Dispersion sowie deren homogene Verteilung im Washcoat möglichst konstant zu halten, was allerdings im Falle des Katalysators mit 285 g/l Washcoat nicht vollständig gelang, denn hier wurde eine im Vergleich mit den anderen Katalysatoren um etwa 17% höhere Edelmetallmenge aufgebracht. Die Katalysatoren sollten dann auf Einflüsse der Porendiffusion hin untersucht werden.

Dazu wurden die Katalysatoren vorab bei 500°C und 1000 ppm Propen stabilisiert, um eine vergleichbare Aktivität zu erreichen. Daraufhin wurden die Light-Off-Kurven bei der Propenumsetzung aufgenommen. Hier wurde bei Raumgeschwindigkeiten von 4.300.000 1/h gearbeitet, und die Propenkonzentration am Eintritt betrug 1000 ppm. In Abbildung 14 sind die resultierenden Light-Off-Kurven der beiden Katalysatorvarianten 1a und 3 mit minimaler (95g/l) und maximaler (285 g/l) Washcoatmenge aufgetragen.

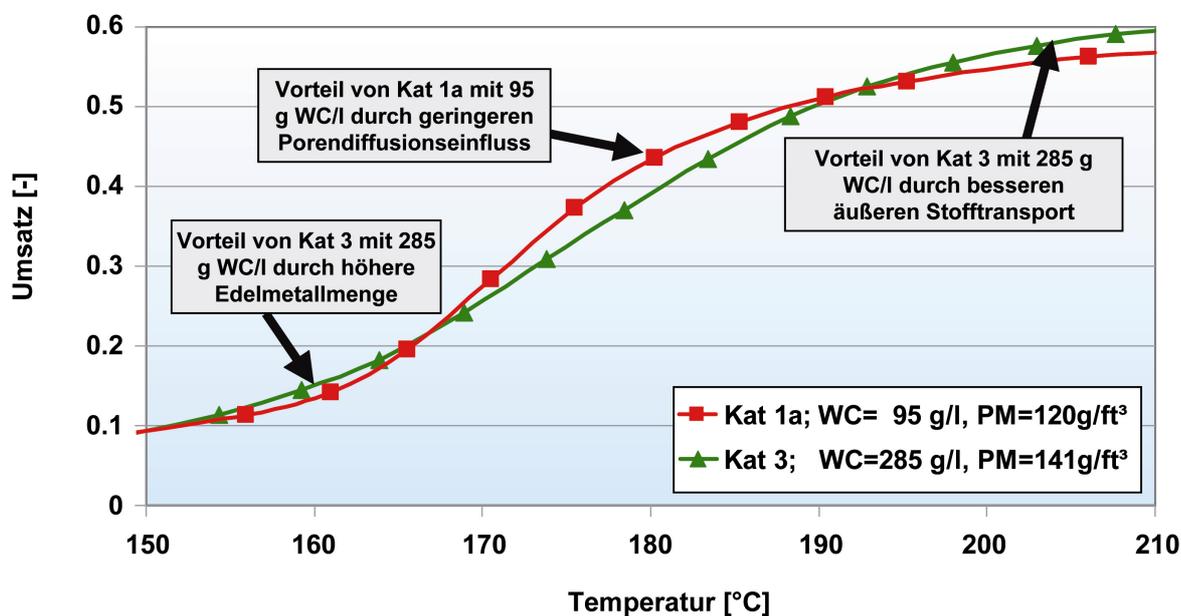


Abb. 14: Propen-Light-Off-Kurven von Katalysatoren mit variiertem Washcoatgewicht bei annähernd konstanter Edelmetallbeladung (120/141 g Pt/ft³); Träger Ø 40x50,8 mm / 600psi / 30µm; RG = 4.300.000 1/h, Propenkonzentration = 1000 ppm

Fig. 14: Propylene Light-Off behavior of catalysts with varying Washcoat mass at almost constant precious metal loading (120/141 g Pt/ft³); Substrate Ø 40x50,8 mm / 600psi / 30µm; GHSV = 4.300.000 1/h, propylene concentration = 1000 ppm

Im Light-Off-Bereich um 160°C gut zu erkennen ist der leichte Vorteil von Katalysator 3 mit höherer Washcoat-Beladung (285 g/l), der vermutlich durch die 17% höhere Edelmetallbeladung des dicker beschichteten Katalysators verursacht wird. Im mittleren Temperaturbereich zwischen 170 und 190°C hingegen wurde an diesem Katalysator eine signifikant geringere Umsetzung im Vergleich zu Kat 1a beobachtet, deren Ursache vermutlich in der vergleichsweise dicken Beschichtung mit deutlich unzugänglicherem Porensystem zu finden ist. Hierbei werden vorhandene Edelmetalle, insbesondere in tieferen Lagen des Washcoat, aufgrund der oben beschriebenen Porendiffusionshemmung nur unzureichend genutzt.

Am „oberen Ende“ der Kurve, bei Temperaturen oberhalb 195°C, kann wiederum ein Vorteil von Katalysator 3 mit höherer Beschichtungsmasse festgestellt werden. Ein solches Verhalten ist charakteristisch für Katalysatoren, deren Struktur einen vergleichsweise hohen Koeffizienten des äußeren Stofftransports gewährleistet. Beim vorliegenden System ist sehr wahrscheinlich die deutliche Reduzierung des Kanalquerschnitts durch den vergleichsweise hohen Beschichtungsanteil die Ursache für eine erhöhte Strömungsgeschwindigkeit in den Kanälen, welche wiederum für einen im Vergleich besseren Stofftransport sorgt. Es lässt sich also festhalten, dass die in der Berechnung gefundenen Vorteile dünnerer Beschichtungen hinsichtlich der Porennutzung nicht nur im Modell zu höheren Umsatzraten bei entsprechenden Randbedingungen führen, sondern auch an realen Katalysatoren nachweisbar sind. Die im Modell erkennbaren Tendenzen werden also bestätigt. In Abbildung 15 ist abschließend ein Vergleich der Steigungen dU_{Propen}/dT der am Prüfstand erhaltenen Propen-Light-Off-Kurven aller Katalysatoren aus Tabelle 3 gezeigt. Die Steigung dieser Kurve stellt ein Maß für die Leistung des gesamten Katalysators dar. Bei der Ermittlung der Steigung wurde in diesem Fall nur der für Porendiffusionshemmung wichtige mittlere Temperaturbereich, der in diesem Fall zwischen 160 und 190°C liegt, zugrunde gelegt. Erkennbar ist zum einen eine signifikant größere Steigung der Light-Off-Kurve mit dünner werdender Beschichtung, ein Trend, in den sich auch Katalysator 2 (mittlere Washcoatdicke) gut einordnen lässt, zum anderen ist die hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse am Beispiel eines zweiten Katalysators (1b) mit geringer Beschichtungsmasse zu sehen.

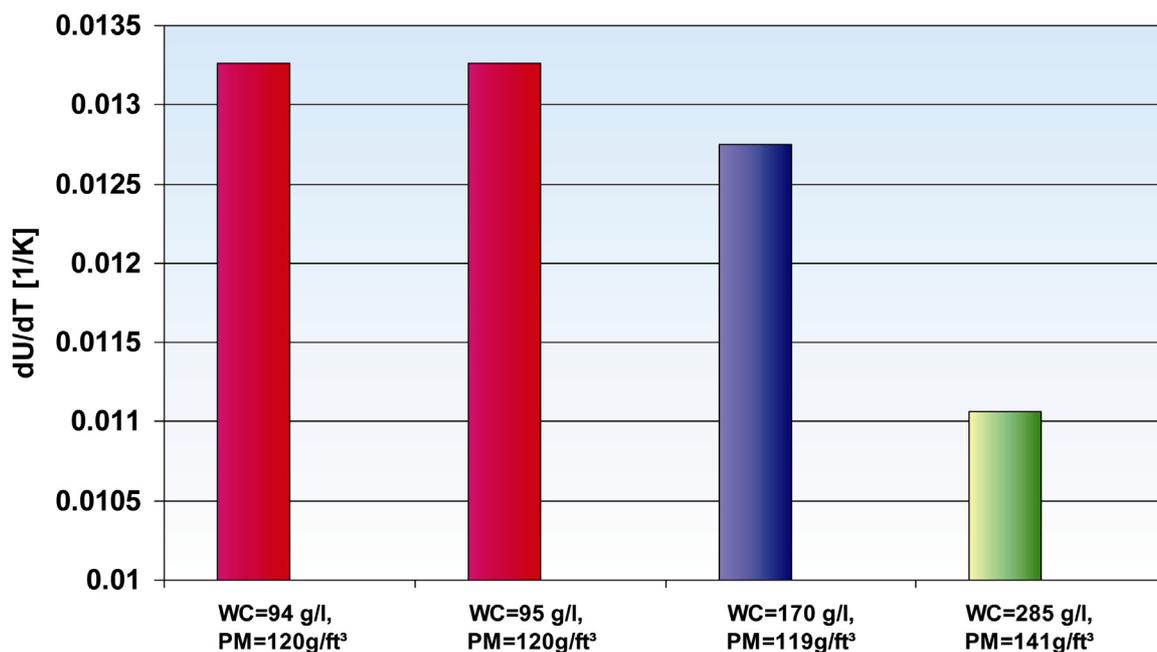


Abb. 15: Mittlere Steigungen (Bereich 160-190°C) von Propen-Light-Off-Kurven von Katalysatoren mit variierter Washcoatmenge bei annähernd konstanter Edelmetallbeladung (120/141 g Pt/ft³); Träger Ø 40x50,8 mm / 600cps / 30µm; RG = 4.300.000 1/h, Propenkonzentration = 1000 ppm

Fig. 15: Average gradients (Range between 160 and 190°C) of propylene Light-Off curves of catalysts with varying Washcoat mass at almost constant precious metal loading (120/141 g Pt/ft³); Substrate Ø 40x50,8 mm / 600cps / 30µm; GHSV = 4.300.000 1/h, propylene concentration = 1000 ppm

5. Ausblick

5.1 Beschichtung ohne Washcoat

Die in den vorherigen Kapiteln beschriebene Optimierung der einzelnen Teilschritte der Katalyse ist seit jeher das Ziel der Entwicklung von Katalysatoren zur Effektivitätssteigerung und Kostensenkung.

Ausgehend von der stufenweisen Reduzierung der Washcoatdicke zur Verhinderung von Konzentrationsgradienten und Porendiffusionseffekten würde der nächste logische Schritt der Optimierung das völlige Weglassen des Washcoat und ein Aufbringen des Edelmetallkatalysators direkt auf den Träger darstellen. Dies würde den Extremfall der Reduzierung des Porenraums repräsentieren. Gleichzeitig würden solche Katalysatoren ein Optimum hinsichtlich des Gegendrucks darstellen, was in vielen Anwendungen von großem Vorteil wäre.

Damit verbundene Nachteile wie eine möglicherweise unzureichende Trägeroberfläche zur Darstellung der erforderlichen Edelmetalldispersion sowie das Fehlen von Zusatzfunktionen des Washcoat (Sauerstoffspeicherefähigkeit, Gewährleisten der Hochtemperaturbeständigkeit) wurden in vorhergehenden Abschnitten bereits diskutiert.

Um jedoch das Potential einer Edelmetallbeschichtung ohne Washcoat in einem solchen Extremfall darzustellen, wurden entsprechende Muster gebaut, beschichtet und untersucht. Ziel war eine erste Aussage über die erreichbare Aktivität solcher Teile im Vergleich mit einem Standardkatalysator, um das Potential für eine mögliche Weiterentwicklung des Konzepts des washcoatlosen Trägers abschätzen zu können. Diese Tests wurden an einem Synthesegas-Reaktor durchgeführt.

5.2 Messergebnisse am synthetischen Gasreaktor

Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wurde die auf den Testkatalysatoren verwendete Edelmetallmenge konstant gehalten. Reduziert man nun die Menge des Washcoat bei gleicher Edelmetallmenge auf nahe Null, muss sichergestellt sein, dass die Dispersion der Edelmetalle auch auf der neuen, deutlich geringeren Oberfläche in gleicher Weise gewährleistet werden kann, um keinen Verlust an aktiver, katalytischer Oberfläche zu erleiden, welcher die Aktivität des Katalysators beeinträchtigen würde.

Im Fall der Versuchsmuster wurden zwei Katalysatoren hergestellt, die beide eine Platinbeladung von ca. 2 g/l (ca. 50 g/ft³) trugen. Einer der Katalysatoren war nach der herkömmlichen Methode mit Washcoat beschichtet worden, während beim zweiten auf den Washcoat verzichtet und Pt direkt auf den Träger aufgebracht worden war.

Die beiden Katalysatoren wurden an einem Synthesegasprüfstand unter folgenden Bedingungen untersucht:

- T = 400 °C
- Raumgeschwindigkeit = 1.800.000 1/h
- Propenkonzentration = 0,004 mol/m³ in Luft (mager)
- Substrat Ø 40x20 mm / 600 cpsi / 30 µm

In Tabelle 4 sind die aufgetragenen Mengen an Washcoat und Edelmetallen aufgelistet. Hierbei entspricht die Edelmetallmenge in etwa gebräuchlichen 50 g/ft³ und die Trägeroberfläche etwa 4,1 m²/l bei 600 cpsi.

Katalysator	Washcoat-Masse	Pt-Beladung*)	Washcoat-zusammensetzung
ohne Washcoat	0 g/l	46 g/ft ³	-
konventioneller Washcoat	130 g/l	54 g/ft ³	Al ₂ O ₃

*) Pt:Rh:Pd = 1:0:0

Tabelle 4: Auflistung der Washcoat- und Edelmetalldaten der untersuchten Katalysatoren
Table 4: Wash coat and noble metal properties of the tested catalysts

Vergleicht man die freien Strömungsquerschnitte und die realen hydraulischen Durchmesser der beiden Testkatalysatoren nach dem Beschichten, wird deutlich, dass aufgrund des „fehlenden“ Washcoat beide Parameter günstiger für einen niedrigeren Druckverlust sind. Die in Abbildung 16 dargestellten Druckverlustergebnisse verdeutlichen diese Tatsache. Für den Träger ohne Washcoat wurde hier ein Druckverlustvorteil von 35 % gefunden.

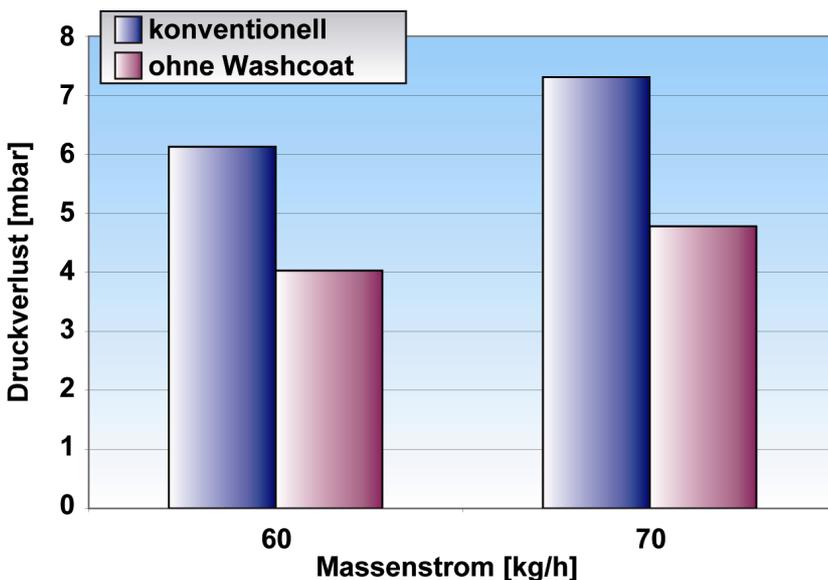


Abb. 16: Druckverlustergebnis des Trägers mit Standardbeschichtung im Vergleich zum Träger ohne Washcoat ($T=100^{\circ}\text{C}$, $\varnothing 40 \times 20 \text{ mm}$ / 600 cpsi / 30 μm).

Fig. 16: Pressure drop of substrate with standard coating compared to a substrate without wash coat ($T=100^{\circ}\text{C}$, $\varnothing 40 \times 20 \text{ mm}$ / 600 cpsi / 30 μm)

Was die Konvertierungsleistung angeht, konnte bei den gewählten Bedingungen kein Unterschied zwischen den Katalysatoren mit und ohne Washcoat gefunden werden, wie in Abbildung 17 ersichtlich ist. Unter der Annahme, dass der äußere Stofftransport bei den Messungen keine Rolle spielte, scheint zumindest in ungealtertem Zustand die Dispersion des Katalysators ohne Washcoat auszureichen, um eine ähnlich große aktive Oberfläche wie im Falle des washcoatierten Katalysators darzustellen. Messungen über einen breiteren Temperaturbereich (ähnlich Kapitel 4) stehen allerdings noch aus.

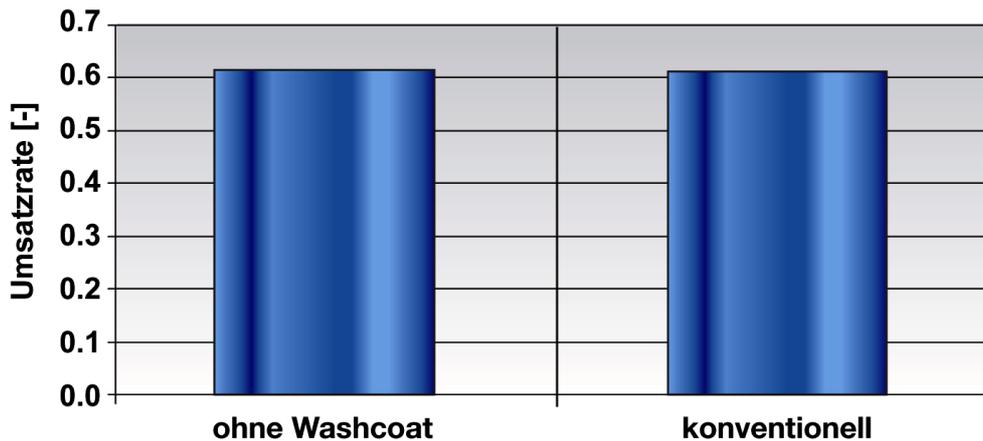


Abb. 17: Propen-Umsatzraten von Katalysatoren mit und ohne Washcoat auf Trägern der Abmessung $\varnothing 40 \times 20 \text{ mm}$ / 600 cpsi / $30 \mu\text{m}$ bei 400°C und einer RG von 1.800.000 bei einer Propenkonzentration von $0,004 \text{ mol/m}^3$ in Luft

Fig. 17: Propylene conversion rate of catalytic converters with and without wash coat, substrate dimensions: $\varnothing 40 \times 20 \text{ mm}$ / 600 cpsi / $30 \mu\text{m}$ at 400°C and a GHSV of 1.800.000 at propylene concentration of $0,004 \text{ mol/m}^3$ in air

Dieses Ergebnis zeigt, dass zumindest unter den vorliegenden stationären Bedingungen und im frischen Zustand Katalysatoren ohne Washcoat die Effektivität von Katalysatoren mit Washcoat erreichen können. Es sind jedoch weitere Forschungsarbeiten notwendig, um sowohl im dynamischen Betrieb als auch unter Alterungsbedingungen im Automobil ein alterungsbeständiges, gradientenfreies Katalysatorsystem darzustellen.

Dies gilt insbesondere im Hinblick auf die bereits erwähnten automobilspezifischen Zusatzfunktionen wie Sauerstoffspeicherfähigkeit oder auch HC-Speicherfähigkeit.

6. Zusammenfassung

Die Darstellung der heterogenen Katalyse und deren Bewertung machen deutlich, dass für ein kostengünstiges, hocheffektives Katalysatorsystem eine Optimierung aller Teilschritte erforderlich ist.

Die gezeigten Berechnungs- und Emissionsergebnisse verdeutlichen den Vorteil von strukturierten Trägern. Der verbesserte äußere Stofftransport erhöht die volumenspezifische Effektivität und hilft somit Edelmetallkosten einzusparen.

Um den Wirkungsgrad des Katalysatorsystems weiter zu optimieren, ist eine Anpassung der Einzelkomponenten (Träger und Beschichtung) hilfreich. Aufgrund des verbesserten äußeren Stofftransports von strukturierten Katalysatorträgern an die äußere Washcoatoberfläche heran kommt der Porendiffusion im Washcoat eine höhere Bedeutung als in der Vergangenheit zu. Berechnungsergebnisse und erste Emissionsergebnisse am synthetischen Gasreaktor zeigten ein weiteres Verbesserungspotential. Wichtige Zusatzfunktionen wie zum Beispiel die HC-Speicherfähigkeit oder die Sauerstoffspeicherfähigkeit wurden bei diesem ersten Ansatz ebenso wie das Gewährleisten der Alterungsstabilität der Beschichtung vernachlässigt, so dass weitere Entwicklungsarbeiten notwendig sind.

Quellennachweis

- [1] W. Maus, R. Brück; Emitec GmbH; „Die Zukunft der heterogenen Katalyse im Automobil; Turbulente Katalysatoren für Otto- und Dieselanwendungen“; 26. Internationales Motorensymposium, Wien, 27.04.2005
- [2] J. Dahlgren, M. Laurell, N. Vollmer; Volvo Car Corp.; R. Brück, P. Hirth, W. Maus; Emitec GmbH; „Der Lambdasondenkatalysator; ein neues Konzept für kompakte Hochleistungs-Katalysatorsysteme“; 14. Aachener Kolloquium „Fahrzeug- und Motorentchnik“; 2005
- [3] C. Iotti, V. Rossi, L. Poggio; Ferrari S.p.A.; M. Holzinger; ArvinMeritor; L. Pace, M. Presti; Emitec GmbH; “Backpressure Optimized Close Coupled PE-Catalyst - First Application on a Maserati Powertrain”; SAE-Paper 2005-01-1105
- [4] M. Ganz, S. Hackmayer; quattro GmbH; C. Kruse, A. Reck, Emitec GmbH; “Innovatives Katalysatorsystem für den Audi RS6, 8 Zyl, 4,2ltr, 331 KW mit LEV Zertifizierung”; 25. Internationales Motorensymposium, Wien, 29.04.2004
- [5] W. Maus, R. Brück; Emitec GmbH; „Katalysatorkonzepte für zukünftige Abgasgesetzgebungen und deren Auswirkungen auf Motor und Fahrzeug“; AVL Tagung Motor und Umwelt, 1995
- [6] P. Tancell, G. Sivalingham, P. Retman; Ford Motor Company; P. Spurk, F. Schütze, G. Jeske, M. Boarder, S. Franoschek; Umicore AG & Co KG; „Die nächste Generation von Diesel-Oxidations-Katalysatoren für den Einsatz mit beschichteten Diesel Partikel Filtern bei PKW-Anwendungen“; 14. Aachener Kolloquium „Fahrzeug- und Motorentchnik“; 06. Oktober 2005
- [7] M.V. Twigg, N.R. Collins, D. Morris, J.A. Cooper, D.R. Marvell, N.S. Will; Catalytic Systems Division, Johnson Matthey plc; D. Gregory, P. Tancell; Dunton Technical Centre, Ford Motor Company Ltd.
- [8] F. Haaß, H. Fuess; Darmstadt University of Technology; E.S. Lox, D. Lindner, J. Gieshoff, M. Feger; Umicore; “Structural Characterization of Automotive Catalysts”; Advanced Engineering Materials; 2005, 7, No. 10
- [9] M. Nonnemann; Süddeutsche Kühlerfabrik; „New High Performance Gas Flow Equalizing Metal Supports for Automotive Exhaust Gas Catalysts“; SAE 900270
- [10] M. Bollig, J. Liebl, R. Zimmer; BMW Group; M. Kraum, O. Seel, S. Siemund; Engelhard Technologies GmbH; R. Brück, J. Diring, W. Maus; Emitec GmbH; “Next generation catalysts are turbulent”; SAE 2004-01-1488
- [11] N. Wakao; J. M. Smith. Chem. Eng. Sci.; 17 (1962) 825
- [12] D. Chatterjee, O. Deutschmann, J. Warnatz; Faraday Discussions; 119 (2001) 371-384
- [13] S. Tischer, C. Correa, O. Deutschmann; Catal. Today; 69 (2001) 57
- [14] O. Deutschmann, S. Tischer, C. Correa, D. Chatterjee, S. Kleditzsch, V. M. Janardhanan; DETCHEM software package, 2.0 ed., www.detchem.com, Karlsruhe, 2004
- [15] O. Deutschmann, L. Maier, U. Riedel, A. H. Stroemann, R. W. Dibble; Catalysis Today; 59 (2000) 141; downloadbar von www.detchem.com/mechanisms

Symbole

- $c_{i,w}$ – Konzentration der Spezies im Washcoat
- D_i – Diffusionskoeffizient
- $D_{\text{eff},i}$ – effektiver Diffusionskoeffizient
- d – Kanaldurchmesser
- h – spezifische Enthalpie
- j_i – radiale Massenflussdichte
- $J_{i,s}$ – radiale Massenflussdichte an der Kanalwand
- M_i – molare Masse
- q_r – Wärmefluss
- r – radiale Koordinate
- Sh_i – Sherwood-Zahl für Spezies i
- \dot{s}_i – Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit
- u – axiale Geschwindigkeit
- v – radiale Geschwindigkeit
- Y_i – Massenbruch der Spezies i
- $Y_{i,s}$ – Massenbruch der Spezies i an der Kanaloberfläche
- \bar{Y}_i – mittlerer Massenbruch
- z – axiale Koordinate
- β_i – Massentransportskoeffizient
- γ – Verhältnis $\frac{\text{katalytisch aktive Oberfläche}}{\text{Washcoatvolumen}}$
- η – dynamische Viskosität
- ρ – Dichte
- ρ_s – Massendichte an der Kanaloberfläche
- $\bar{\rho}$ – mittlere Massendichte