

Diplomarbeit

**Automatisierte numerische Simulation
technischer Reaktoren in der heterogenen
Katalyse**

Markus Rothmeier

1. Februar 2011

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Technische Chemie und Polymerchemie
Arbeitskreis Prof. Dr. O. Deutschmann

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung einer Datenbank, auf welcher experimentelle Daten und Mechanismen gespeichert werden können. Diese Datenbank soll dazu verwendet werden, um neu entwickelte Mechanismen zu überprüfen und mit bereits bestehenden Mechanismen zu vergleichen.

Die numerische Simulation hat sich als sehr wichtiger Bestandteil der Forschung entwickelt. Sie stellen ein nützliches Werkzeug dar, um eine bessere Kenntnis eines Systems zu gewinnen, sofern sie sowohl auf physikalisch als auch auf chemisch korrekte Grundmodelle zurückzuführen sind.

Die Qualität einer Simulation wird durch den Vergleich mit experimentellen Daten gezeigt. Allein in diesem Arbeitskreis wurden sehr viele Daten produziert, welche aber nicht einheitlich an einem Ort abgelegt wurden.

Deswegen besteht die Notwendigkeit einer gut strukturierten Datenbank, auf welcher die Daten abgelegt werden und ein unkomplizierter Zugriff auf diese ermöglicht wird.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
1.1	Katalyse	6
1.2	Numerische Simulation	8
1.3	Theoretische Aspekte	8
1.3.1	Grundsätzliches und Konzepte	8
1.3.2	Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen	10
1.4	Ziel der Arbeit	11
2	Grundlagen der Autoabgaskatalyse	13
2.1	Motorische Verbrennung	13
2.1.1	Der λ -Wert	14
2.2	Zusammensetzung von motorischem Abgas	15
2.3	Aufbau von Abgaskatalysatoren	19
2.4	Katalysatortypen	20
2.4.1	3-Wege-Katalysator	20
2.4.2	Dieseloxydationskatalysator	22
2.4.3	NO _x -Speicher-/Reduktionskatalysator	22
2.4.4	SCR-Katalysatoren	23
2.4.5	(DPF) Dieselpartikelfilter	24
3	Grundlagen der Modellierung	25
3.1	Allgemeines	25
3.2	Kinetik der Reaktionen	26
3.2.1	Heterogen katalysierte Reaktionen auf Oberflächen	26
3.2.2	Mean-Field-Approximation	27
3.2.3	Oberflächenreaktionen	28
3.2.4	Elementarreaktionen	30

Inhaltsverzeichnis

3.3	Thermodynamische Konsistenz	31
3.4	Modellierung von Katalysatoren	32
3.4.1	Vorgehensweise	32
3.4.2	Modellierung reaktiver Strömungen	33
3.5	Programmpaket DETCHEM	36
3.5.1	Allgemeine Programmstruktur	36
3.5.2	DETCHEM ^{CHANNEL}	36
4	Durchführung	37
4.1	Das FVV-Projekt DeNO _x -Modell III	37
4.2	Arbeitsschritte	42
5	Struktur der Daten in der Datenbank	44
5.1	Bestandteile eines Versuchspaketes in der Datenbank	44
5.1.1	Versuchspakete	45
5.1.2	Mechanismuspakete	53
6	Arbeiten mit der Datenbank	55
	Literaturverzeichnis	59

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen als Hilfsmittel verwendet habe

Karlsruhe, den 1. Februar 2011

1 Einleitung

In den letzten Jahren hat sich die numerische Simulation als wichtiger Bestandteil der Forschung in der heterogenen Katalyse entwickelt. Um die Qualität einer Simulation zu überprüfen, werden ihre Ergebnisse mit experimentellen Daten verglichen. Man kann sich sehr gut vorstellen, dass es sehr viele Experimentelle Daten gibt und dass das Finden eines bestimmten Experimentes mitunter viel Zeit in Anspruch nehmen kann und eine übersichtliche Strukturierung nicht immer gegeben ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit den experimentellen Daten des FVV Projektes DeNO_x-Modell III [20] gearbeitet. In diesem Projekt wurden Versuche sowie Simulationen von Autoabgaskatalysatoren, welche in allen modernen Kraftfahrzeugen eingebaut sind, durchgeführt.

Die Verbreitung von Kraftfahrzeugen ermöglicht für viele eine Mobilität, die vor wenigen Jahrhunderten noch nicht denkbar gewesen war. Allerdings bringt das erhöhte Pkw- und Lkw-Aufkommen auch Probleme wie Schadstoffemissionen und Lärmbelastung mit sich. Die Minderung der Schadstoffbelastung wird von zwei Seiten angegangen. Eine Seite ist die Minderung des Kraftstoffverbrauches, wobei an einer besseren Ausnutzung der Energie gearbeitet wird. Dies wird durch neue Motorbauarten und magere Kraftstoffverbrennung erreicht. Magere Abgasbedingungen bedeuten, dass der Kraftstoff unter Sauerstoffüberschuss verbrannt wird. Dies mindert den Kraftstoffverbrauch und damit die CO₂-Emission. Allerdings kommen damit neue Problematiken hinzu. Unter mageren Bedingungen funktionieren 3-Wege-Katalysatoren nicht mehr, da sie auf eine stöchiometrische Abgaszusammensetzung ($\lambda = 1$) ausgelegt sind. So können Stickoxide (NO_x) nicht vollständig zu N₂ reduziert werden, da nicht genügend CO in der Abgas Mischung enthalten sind.

1.1 Katalyse

Viele chemische Reaktionen werden durch den Zusatz von kleinen Mengen fremder Substanzen beschleunigt. Diese Substanzen nennt man Katalysatoren (griechisch *katálysis* – die

1 Einleitung

Auflösung). Geeignete Katalysatoren steigern die Reaktionsgeschwindigkeit einer thermodynamisch erlaubten Reaktion, verändern die Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes aber nicht.

Die Durchführung chemischer Reaktionen mithilfe von Katalysatoren ist schon seit der Antike bekannt. Beispiele hierfür sind die Gärung und die Fermentation. Der Begriff „Katalyse“ wurde erst 1836 durch Jöns Jakob Berzelius eingeführt, welcher sich ansatzweise mit der Energetik befasste. Jedoch gibt er noch keinen Hinweis auf die katalytisch bedingte Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit:

„Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, dass Körper durch ihre bloße Gegenwart, nicht durch ihre Verwandtschaft, die bei dieser Temperatur schlummernden Reaktionseigenschaften zu erwecken vermögen...“ [5]

Wilhelm Ostwald lieferte Einsichten über thermodynamische Prozesse während der Katalyse. Für seine Forschungen auf dem Gebiet der Katalyse wurde ihm 1909 der Nobelpreis für Chemie verliehen. Er definierte die moderne Bezeichnung für Katalysatoren:

„Katalyse ist die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorgangs durch die Gegenwart eines fremden Stoffes.“ (1894) *„Ein Katalysator ist ein Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert.“* (1901) [4]

In der chemischen Industrie spielt heutzutage die Katalyse eine bedeutende Rolle. Mehr als 80% der chemischen Produkte werden über katalysierte Prozesse hergestellt. [11]

Sind Katalysator und Reaktanden in der gleichen Phase handelt es sich um homogene Katalyse, sind sie in unterschiedlichen Phasen spricht man von heterogener Katalyse. Die meisten chemischen Prozesse werden über heterogen katalysierte Prozesse hergestellt. Beispiele für die heterogene Katalyse sind die Herstellung von Ammoniak aus den Elementen und die Autoabgaskatalyse.

Autoabgaskatalysatoren werden zu den am häufigsten verwendeten chemischen Reaktoren gezählt. Sie werden jährlich millionenfach produziert. [12] Ein großer Teil der Arbeitsgruppe unter Leitung von Professor Olaf Deutschmann beschäftigt sich mit diesem Themengebiet. Dies erfolgt sowohl experimentell als auch durch Modellierung der jeweiligen Katalysatoren.

1.2 Numerische Simulation

Experimente sind eine effiziente Methode zur Untersuchung von technischen Reaktoren, da sie eine Analyse unter realen Bedingungen ermöglichen. Allerdings ist der Aufbau und die Durchführung von Experimenten häufig mit hohen Kosten und Zeitaufwand verbunden. Eine weitere Möglichkeit zur Analyse von technischen Reaktoren bieten numerische Simulationen. Als wichtiger Teil der Strömungsmechanik hat sich die numerische Strömungsmechanik (*Computational Fluid Dynamics*, abgekürzt CFD) etabliert.

1.3 Theoretische Aspekte

Die Bedingungen unter denen katalytische Prozesse auf festen Materialien ablaufen variieren extrem stark

- Reaktionstemperatur von 78 K bis 1500 K
- Drücke von 10^{-9} und 100 MPa
- Reaktanden können sich in der Gasphase, in polaren oder unpolaren Lösungsmitteln befinden
- Reaktion kann thermisch, photochemisch, radikalisch oder elektrochemisch ablaufen
- Reine Metalle oder Mehrphasen Anorganischer Komponenten
- Site-Time-Yields 10^{-5} s^{-1} (Tag) bis 10^9 s^{-1} (Stoßrate aus kinetischer Gastheorie) werden beobachtet

Es ist sehr schwer, wenn nicht unmöglich das katalytische Phänomen mit einer allgemeinen Theorie zu beschreiben. Jedoch gibt es mehrere generelle Prinzipien die in vielen Situationen nützlich sind.

1.3.1 Grundsätzliches und Konzepte

Sabatiers Prinzip [11]

Hier wird vorgeschlagen, dass ein instabiles Intermediat existiert, welches zwischen der katalytischen Oberfläche und einem der Reaktanden gebildet wird. Dieses Intermediat muss

1 Einleitung

stabil genug sein um in hinreichend großer Anzahl gebildet zu werden, aber auch labil genug um zu den Produkten zu zerfallen. Das Sabatiers Prinzip bezieht sich auf lineare Beziehungen der Freien Energie, wie die Brønsted Beziehung. Diese Beziehungen arbeiten mit der Reaktionswärme q (thermodynamische Größe) und der Aktivierungsenergie E (kinetische Größe) als elementaren Schritt in exothermer Richtung. ($q > 0$). Mit einem empirischen Parameter a ($0 < a < 1$) und negativem entropischem Effekt, die Brønsted Beziehung kann geschrieben werden als:

$$\Delta E = a \Delta q \quad (1.1)$$

Herbei ist ΔE die Erhöhung der Aktivierungsenergie zur entsprechenden Erhöhung der Reaktionswärme Δq .

Die Brønsted Beziehung repräsentiert eine Brücke zwischen der Thermodynamik und der Kinetik und ermöglicht, zusammen mit dem Sabatiers Prinzip, eine Interpretation der sogenannten *Vulkan-Plots* (Abb. 1.1).

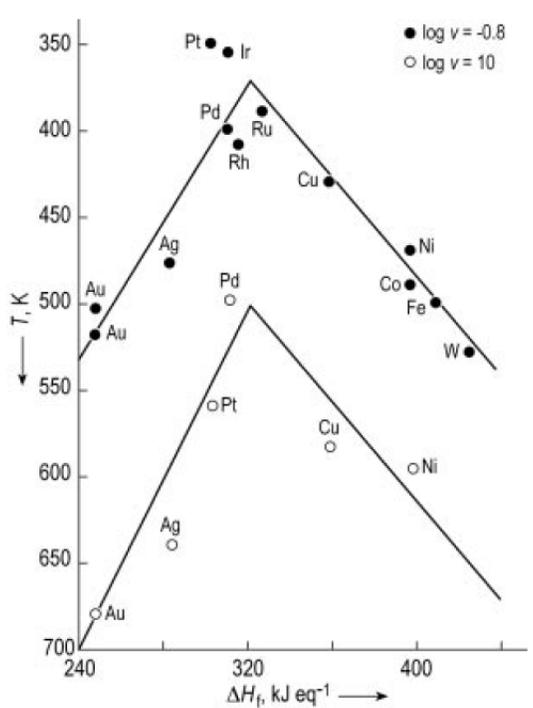


Abbildung 1.1: *Vulkan-Plot* für den Zerfall von Ameisensäure. Die Temperatur T zu welcher die Zerfallsrate ν einen festen Wert besitzt wurde gegen die Bildungsenthalpie ΔH_f des Metallformiates aufgetragen [13]

1 Einleitung

Bei niedrigen Werten von ΔH_f ist die Reaktion, aufgrund der langsamen Adsorptionsrate, langsam. Bei Höheren Werten wird die Desorptionsrate zum Geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Das Maximum ist bei der Platingruppe.

Prinzip der aktiven Plätze

Sabatiers Prinzip eines unstabilen Zwischenproduktes setzt eine chemische Bildung zwischen Reaktanden und katalytischer Oberfläche voraus. Dies führt zum Prinzip der aktiven Plätze. Als Langmuir sein Modell für die Chemisorption auf Metalloberflächen formulierte nahm er an, dass eine Reihe von Oberflächenplätzen existiert, welche energetisch gleich sind, nicht miteinander wechselwirken und nur ein Molekül aus der Gasphase adsorbieren können [18]. Die Langmuir-Adsorptionsisotherme resultiert aus diesem Modell.

Katalytischer Zyklus

Das wesentliche Prinzip in der Katalyse ist das vom katalytischen Kreislauf, welches auf eine Neudefinition von Boudart basiert: „Ein Katalysator ist eine Substanz, welche Reaktanden in Produkte umwandelt, über einen *ununterbrochenen* und *wiederholten Kreislauf von Elementarschritten in welcher der Katalysator sich umwandelt über eine Sequenz von reaktiven Zwischenprodukten, bis zum letzten Schritt in diesem Kreislauf regeneriert sich der Katalysator zu seinem Ausgangsform zurück*“. [11]

Die Anzahl der Umsätze, ein Maßstab für die Lebensdauer eines Katalysators, muss größer sein als eins, da er ansonsten ein Reagenz wäre. Die Gesamtmenge eines Katalysators ist typischerweise klein relativ zu der Menge an Reaktanden und Produkten (katalytische Mengen). Infolgedessen können diese Intermediate behandelt werden wie in der Quasi-stationären Näherung von Bodenstein.

Die Aktivität eines Katalysators ist definiert über die Zahl der Kreisläufe pro Zeiteinheit oder die Umsatzfrequenz (Turnover frequency: TOF) Die Lebensdauer ist definiert über die Anzahl an Katalysatorzyklen bevor er inaktiv wird.

1.3.2 Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen

Der Mechanismus einer katalysierten Reaktion kann als eine Folge von Elementarreaktionen des Kreislaufes, welcher mehrere grundlegende Schritte beinhaltet:

1 Einleitung

- Adsorption
- Oberflächendiffusion
- Chemische Umwandlung von adsorbierten Spezies
- Desorption

Diese Schritte bilden die Basis für die Ableitung der Kinetik der Reaktionen. Es wird angenommen, dass für jeden einzelnen Elementarschritt die Theorie des Übergangszustandes gültig ist. Eine frühe Beschreibung der Kinetik von heterogen katalysierten Reaktionen wurde von Schwab veröffentlicht [21].

Die vielfältigen Aspekte der Oberflächenreaktionsdynamik wurden von Ertl in fünf Kategorien in Form von Zeit und Längenskalen klassifiziert:

1. Makrokinetische Skala
2. Mikrokinetische Skala
3. „scopic“ System
4. Atomares System
5. Quantenskala

1.4 Ziel der Arbeit

Das Ziel der Arbeit ist, eine Datenbank zu entwickeln, auf welcher experimentelle Daten gespeichert sind. Es soll ein bedienerfreundliches Programm entwickelt werden, mit dem man gezielt von einer übersichtlichen Plattform Daten aussuchen und mit diesen eine Simulation starten kann.

Diese Datenbank soll dazu genutzt werden um neue Mechanismen zu überprüfen, indem mit ihnen passende Experimente simuliert werden und diese Ergebnisse mit den jeweiligen Messergebnissen verglichen werden können.

Nach Entwicklung des neuen Mechanismus soll dieser auf einfachem Weg eingefügt und als ein Auftrag für mehrere Experimente gleichzeitig überprüft werden.

Nach wenigen Klicks soll der Benutzer graphisch, durch Vergleich der simulierten mit den experimentellen Daten, über die Qualität seines Mechanismus informiert werden.

1 Einleitung

Zum Aufbau der Datenbank wurden vorrangig experimentelle Daten und Simulationen aus dem Bereich der Autoabgaskatalyse [20] verwendet.

2 Grundlagen der Autoabgaskatalyse

2.1 Motorische Verbrennung

Durch diskontinuierliche Verbrennung eines Kraftstoff-Luft-Gemisches in einem abgeschlossenen Brennraum verrichten Verbrennungsmotoren mechanische Arbeit. Der Otto- sowie der Dieselmotor gelten als klassische Verbrennungsmotorkonzepte. In Abb. 2.1 ist eine schematische Darstellung des thermodynamischen Prozesses eines 4-Takt-Ottomotors bzw. eines 4-Takt-Dieselmotors als Druck-Volumen-Diagramm. Im ersten Schritt wird das Kraftstoff-Luft-Gemisch (Ottomotor) bzw. Luft (Dieselmotor) angesaugt (Schritt 1 \rightarrow 2), wobei sich der Kolben abwärts bei geöffneten Einlassventilen vom oberen (OT) zum unteren Totpunkt (UT) des Kurbeltriebs bewegt. Im zweiten Takt schließen die Einlassventile und durch eine Aufwärtsbewegung des Kolbens kommt es zu einer Verdichtung des Gemisches bzw. der Luft. Beim Otto-Motor kommt es durch einen elektrischen Funken zur Zündung und daraufhin zu einem sprunghaften Druckanstieg. Beim Diesel-Motor kommt es nach der Einspritzung des Kraftstoffes in die komprimierte Luft zur Selbstentzündung, von welcher ebenfalls ein nahezu sprunghafter Druckanstieg resultiert (Punkt 3). Im dritten Takt wird die durch Verbrennung des Kraftstoffes freigesetzte thermische Energie in mechanische Arbeit umgewandelt. Der Kolben wird durch die expandierenden Verbrennungsgase zum unteren Totpunkt getrieben. Im vierten und letzten Takt öffnen sich die Auslassventile und durch die Aufwärtsbewegung des Kolbens werden die Abgase ausgestoßen. [26]

2 Grundlagen der Autoabgaskatalyse

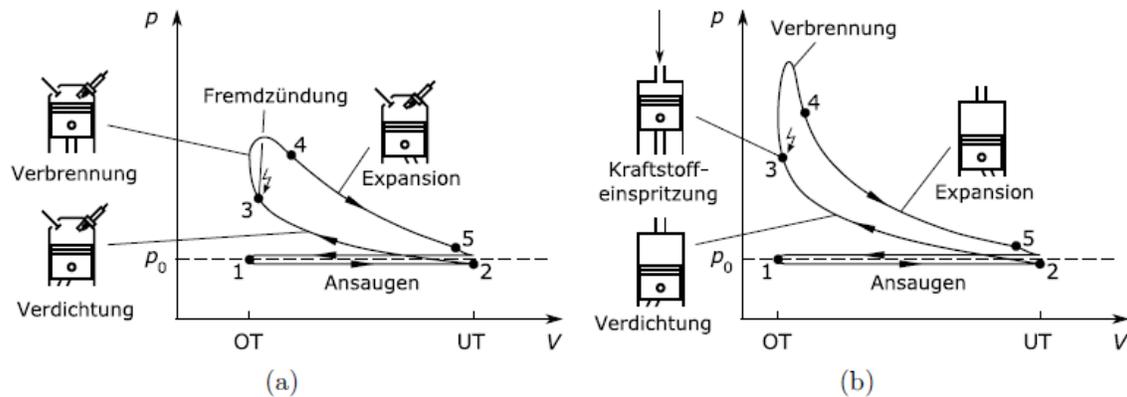


Abbildung 2.1: (a) Otto-Prozess; (b) Diesel-Prozess [19,26]

2.1.1 Der λ -Wert

Vollständige Schadstoffreduktion mit einem Drei-Wege-Katalysator (Abschnitt 2.4.1) ist nur bei einem stöchiometrischen Luft-/Kraftstoffverhältnis möglich. Der zur Verbrennung notwendige Sauerstoff kommt aus der Luft, welche aus 20,95 Vol.-%, 78,08 Vol.-% Stickstoff und geringen Mengen an Edelgasen (Argon, Neon, Helium) besteht. Das Verhältnis von Luft zu Kraftstoff wird im Luftverhältnis λ charakterisiert, welches die zugeführte Luftmenge zu der zur vollständigen Verbrennung theoretische Mindestluftmenge ins Verhältnis setzt (Gleichung 2.1)

$$\lambda = \frac{\text{zugeführte Luftmasse}}{\text{zur stöchiometrischen Verbrennung benötigte Luftmasse}} \quad (2.1)$$

Das Luftverhältnis eines stöchiometrischen Luft-/Kraftstoffverhältnis beträgt $\lambda = 1$. Von einem mageren Gemisch spricht man bei $\lambda > 1$ (Luftüberschuss) und bei $\lambda < 1$ (Luftunterschuss) spricht man von fettem Abgas. Das Luftverhältnis ist einer der wichtigsten Betriebsparameter eines Verbrennungsmotors, da er den Kraftstoffverbrauch sowie die Abgaszusammensetzung beeinflusst. Bei zündfähigen homogenen Gemischen liegen die λ -Werte im Bereich von 0,6 und 1,6 [19].

2.2 Zusammensetzung von motorischem Abgas

Einen unmittelbaren Einfluss auf die Rohabgaszusammensetzung haben die Betriebsbedingungen des Motors und die Kraftstoffzusammensetzung. Betriebsbedingungen sind Luftverhältnis λ , Kompressionsdruck, Kompressions- und Verbrennungstemperatur. Infolge der kurzen Reaktionszeiten, nicht verdampften Kraftstofftröpfchen und durch thermodynamische Limitierung der Umsetzung der Reaktionspartner kommt es im Zylinder auch bei exakt eingestelltem Luftverhältnis zur unvollständigen Verbrennung. Bei - im Idealfall - vollständiger Verbrennung eines aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Kraftstoffes entstehen Wasser und Kohlenstoffdioxid.

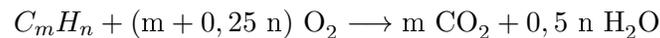
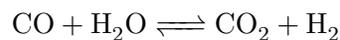


Tabelle 2.1: Typische Rohabgaszusammensetzung [15]

Spezies [Vol.-%]	Otto-Motor	Diesel-Motor
N ₂	73	76
CO ₂	11	7
H ₂ O	13	7
O ₂ und Edelgase	1,7	9,7
CO	1,0	0,05
HC	0,1	0,03
NO _x	0,2	0,05

Kohlenmonoxid (CO): Kohlenmonoxid kommt als Zwischenprodukt bei der Verbrennung bei der Reaktion zu CO₂ das durch kurze Reaktionszeiten, Sauerstoffmangel und zu niedrige Verbrennungstemperaturen entsteht und im Autoabgas vorliegt. Während des Motorzyklus kommt es bei der Verbrennung zu den höchsten Konzentrationen. Während der darauffolgenden Expansion kommt es zur Wassergasreaktion, bei welcher CO mithilfe von Wasserdampf zu CO₂ oxidiert wird:



2 Grundlagen der Autoabgaskatalyse

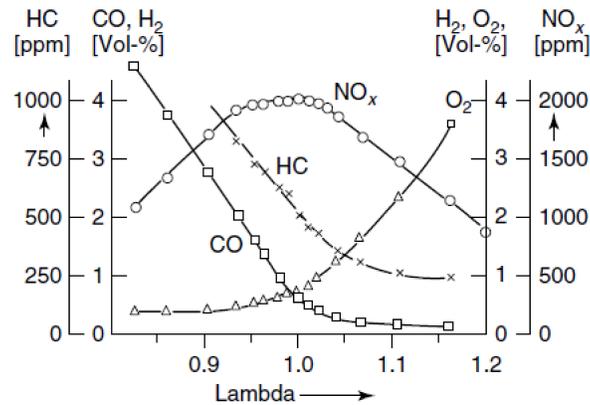
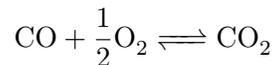


Abbildung 2.2: Schadstoffemissionen in Anhängigkeit vom Luftverhältnis bei Otto-Motoren [14]

Bei stöchiometrischen und mageren Bedingungen entsteht Kohlenmonoxid durch Dissoziation von CO_2 zu CO und O_2 während der Verbrennung, welches bei der anschließenden Expansion wieder zu Kohlenstoffdioxid oxidiert wird:



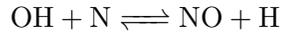
Kohlenmonoxid ist ein farb- und geruchloses Gas, welches sich wesentlich stärker als Sauerstoff an das Hämoglobin im Blut bindet, wodurch der Sauerstofftransport behindert wird und eine Erstickung folgen kann. Eine Kohlenmonoxidanteil von 0,3 Vol.-% in der Luft führt innerhalb von 30 Minuten zum Tod

Stickoxide (NO_x): Stickoxide werden während der Verbrennung im Zylinder durch Reaktion von Atmosphärenstickstoff bzw. dem in Kraftstoff enthaltene Stickstoff mit Sauerstoff gebildet. Es kommt zur Bildung von NO , NO_2 und N_2O . Stickstoffdioxid (NO_2) ist bei höheren Temperaturen thermodynamisch instabil, weswegen es hauptsächlich zur Emission von Stickstoffmonoxid (NO) kommt, dessen Entstehung durch folgende drei Bildungsmechanismen beschrieben wird:

1. „Thermisches“ NO : Es ist die Hauptquelle der Stickoxidemissionen in Verbrennungsmotoren und entsteht durch Oxidation des Luftstickstoffs ab ca 1300 °C. Die Bildung

2 Grundlagen der Autoabgaskatalyse

des thermischen NO wird durch den Zeldovich-Kettenmechanismus beschrieben [27]:



2. „Promptes“ NO: Es entsteht aus der Reaktion zwischen dem als intermediär gebildeten CH-Radikal und dem Luftstickstoff. Der Mechanismus wurde von Fenimore postuliert [27].



Es kommt zur schnellen Folgereaktion der gebildeten Blausäure (HCN) zu NO

3. „Brennstoff-NO“: Entstehung durch Oxidation des im Kraftstoff enthaltenen Stickstoffs. Dieser Mechanismus spielt aber wegen des geringen Stickstoffanteils im Kraftstoff eine geringe Rolle.

Stickstoffmonoxid ist ein farb- und geruchloses giftiges Gas, welches sich in der Luft langsam zu NO₂ umwandelt. Stickstoffdioxid ist ein rotbraunes, stechendes und giftiges Gas. N₂O (bekannt als „Lachgas“) ist ein geruchloses Treibhausgas. Die Wechselwirkungen von Stickoxiden ist sehr komplex. In Abbildung 2.3 ist ein schematischer Überblick über die chemische Umsetzung der emittierten Stickoxide in der Atmosphäre gezeigt.

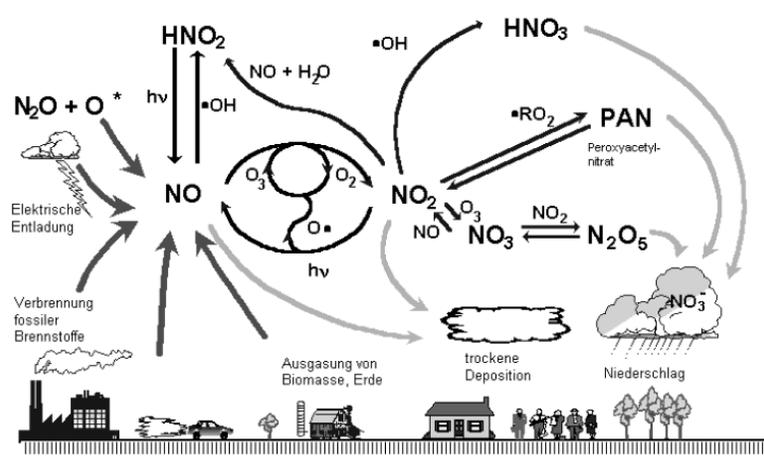


Abbildung 2.3: Chemische Umsetzung von NO_x in der Atmosphäre [8]

2 Grundlagen der Autoabgaskatalyse

Kohlenwasserstoffe (HC): Im motorischen Abgas sind viele verschiedene Kohlenwasserstoffe enthalten. Aufgrund unvollständiger Umsetzung durch Quench-Effekte (Abb. 2.4) der im Kraftstoff enthaltenen Kohlenwasserstoffe kommt es zur Entstehung von unterschiedlichen Aliphaten, Olefinen und Aromaten [14] [19]. Auch kommt es im Verbrennungsraum zur Kohlenwasserstoffspeicherung aufgrund der Löslichkeit des Kraftstoffs im Schmieröl an der Zylinderwänden. Weitere Speichermöglichkeiten bieten funktionsbedingte Spalten im Brennraum und Brennraumablagerungen. Unvollständige Verbrennung ist die Folge von vorzeitigem Erlöschen der Flammenfront, begründet durch sogenannte Wall- und Flame-Quenching Effekte. Beim Wall-Quenching erlischt die Flamme bedingt durch die niedrigeren Temperaturen in der Nähe der Zylinderwände, während beim Flame-Quenching die Verbrennung aufgrund lokaler Gemischzusammensetzungen oder Ladungsbewegungen im Inneren des Brennraumes abbricht. Unter fetten Bedingungen kommt es wegen eines Mangels an Oxidationsmitteln zu einem weiteren Anstieg des HC-Ausstoßes. Unter mageren Betriebsbedingungen kommt es infolge der schleppenden Verbrennung und Enflammungsaussetzern zu erhöhten HC-Konzentrationen.

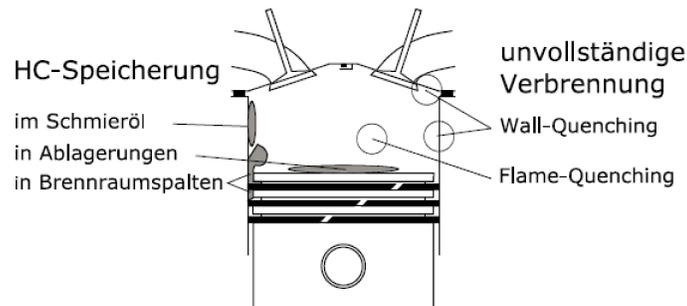


Abbildung 2.4: Kohlenwasserstoffquellen im Brennraum [16]

Emittierte Kohlenwasserstoffe können narkotisierende, schleimhautreizende und kanzerogene Wirkung haben.

Rußpartikel (PM – Partikulate Matter): Rußpartikel spielen bei konventionellen Otto-Motoren praktisch keine Rolle, sie werden vorwiegend im Diesel-Abgas beobachtet. Sie sind die Folge einer unvollständigen Verbrennung im Zylinder. Rußpartikel können bis in die Bronchien und Alveolen vordringen und gelten als potentiell krebserregend.

2.3 Aufbau von Abgaskatalysatoren

Moderne Abgaskatalysatoren setzen sich allgemein aus folgenden drei Bestandteilen zusammen:

1. Einem monolithischen (wabenförmiger) Keramikträger, auf welchen die katalytisch wirksame Substanz aufgebracht ist. Solche Träger bestehen hauptsächlich aus Cordierit, ein Magnesium-Aluminium-Silikat mit der Strukturformel $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$. Typische Eigenschaften dieses Werkstoffes sind geringe thermische Ausdehnung und Leitfähigkeit, eine hohe Thermoschockbeständigkeit, chemische Beständigkeit und mechanische Druckfestigkeit.
2. Zur thermischen Isolation und bruchsicheren Lagerung befindet sich eine Matte zwischen dem Monolithen und dem Gehäuse.
3. Ein Metallgehäuse (Canning) schützt vor Beschädigungen und sorgt für eine gleichmäßige Abgasverteilung über den Monolithquerschnitt.

In Abbildung 2.5 ist der Aufbau eines typischen Abgaskatalysators dargestellt. Der monolithische Träger wird mit dem sogenannten Washcoat beschichtet, welcher sehr oft aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ besteht. Dieser Washcoat besitzt eine poröse Struktur, welche die spezifische Oberfläche des Trägers vergrößert. Die katalytisch aktiven Elemente, welche hauptsächlich aus Edelmetallpartikeln bestehen sind in den Washcoat eingebettet. Gute Oxidationseigenschaften besitzen die Edelmetalle Platin und Palladium. Rhodium ist sehr gut für die Reduktion von Stickoxiden geeignet.

2 Grundlagen der Autoabgaskatalyse

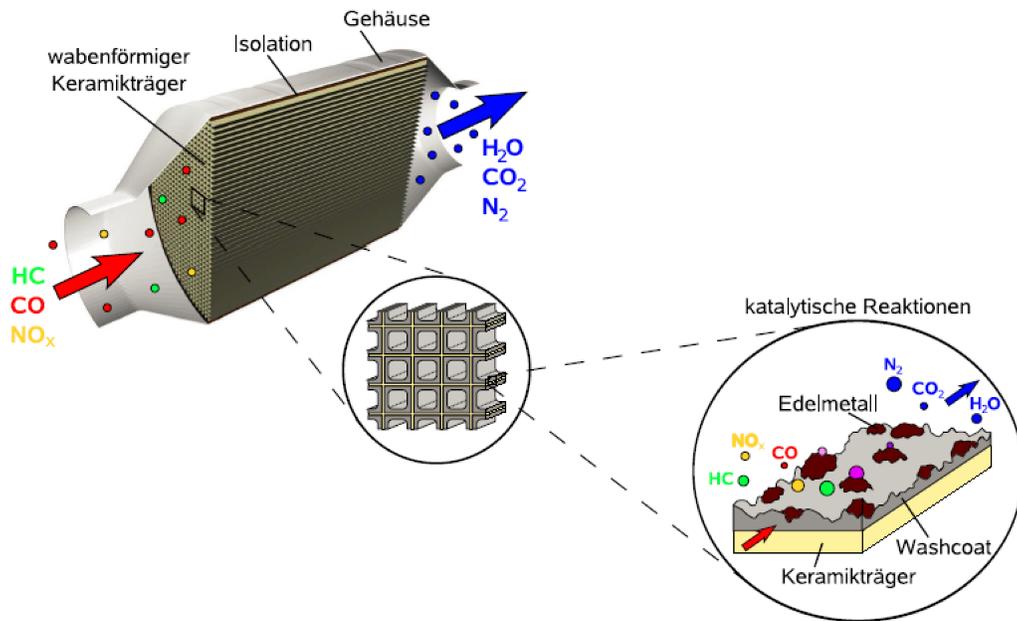


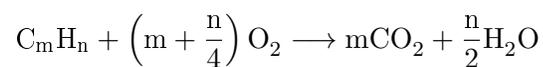
Abbildung 2.5: Der Aufbau eines typischen Abgaskatalysators [19]

2.4 Katalysatortypen

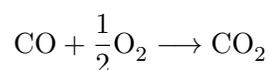
2.4.1 3-Wege-Katalysator

Drei-Wege-Katalysatoren (*Three-Way-Catalysts*, abgekürzt TWC) stellen heutzutage die effizienteste Möglichkeit zur Schadstoffemissionsminderung bei homogen betriebenen Otto-Motoren dar. In Kapitel 2.3 wurde bereits der prinzipielle Aufbau dieses Katalysators beschrieben. Die Reaktionen von CO, NO_x und HC auf den katalytisch aktiven Pt-, Pd- und Rh-Oberflächen kann durch folgende Globalreaktionen beschrieben werden:

- Oxidation der unverbrauchten Kohlenwasserstoffe zu CO₂ und H₂O

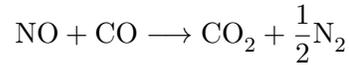


- Oxidation des Kohlenstoffmonoxids zu CO₂



2 Grundlagen der Autoabgaskatalyse

- Reduktion der Stickoxide zu N_2



Drei-Wege-Katalysatoren werden in einem engen Bereich um $\lambda = 1$ betrieben (Abb. 2.6), was eine nahezu vollständige Oxidation von CO und HC und Reduktion von NO_x ermöglicht. Bei mageren Betriebsbedingungen ($\lambda > 1$) kommt zu erhöhtem Stickoxidausstoß, da wenige Reduktionsmittel im Abgas vorhanden sind. Unter fetten Bedingungen kommt es aufgrund des Sauerstoffunterschusses dazu, dass die Kohlenwasserstoffe und das Kohlenmonoxid nicht komplett oxidiert wird. Deshalb ist für die effiziente Arbeitsweise des Drei-Wege-Katalysators ein homogener stöchiometrischer Motorbetrieb von entscheidender Bedeutung. Um einen möglichst konstanten λ -Wert um den Wert von 1 zu erreichen, werden die Kraftstoff-Luft-Gemische mit sogenannten Lambda-Sonden geregelt. Den unvermeidlichen Schwankungen des Luftverhältnisses aufgrund des dynamischen Fahrbetriebes wird mit Sauerstoffspeicherung im Katalysator bei mageren Betriebsbedingungen entgegengewirkt. Sauerstoffspeicherung in modernen Drei-Wege-Katalysatoren wird im wesentlichen durch Washcoat-Komponenten wie z.B. Ceroxid ermöglicht [24].

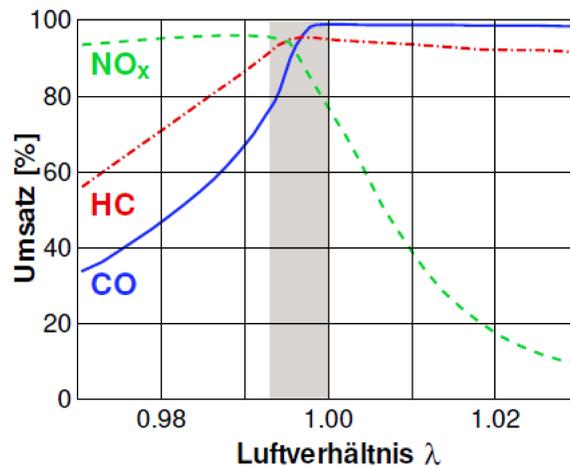


Abbildung 2.6: Schadstoffemission in Abhängigkeit vom Luftverhältnis λ bei Otto-Motoren [10]

2.4.2 Dieseloxydationskatalysator

Ein Beispiel für die Abgasnachbehandlung von Dieselaabgasen ist in Abbildung 2.7 zu sehen. Dieselmotoren werden mager betrieben, weswegen die HC- und CO-Emissionen niedriger sind als bei klassischen Otto-Motoren und werden mithilfe von Dieseloxydationskatalysatoren minimiert. Für die nachgeschalteten Abgasnachbehandlungssysteme wie den NO_x-Speicherkatalysator (oder SCR-Katalysator) und den Partikelfilter wird NO zu NO₂ oxidiert.

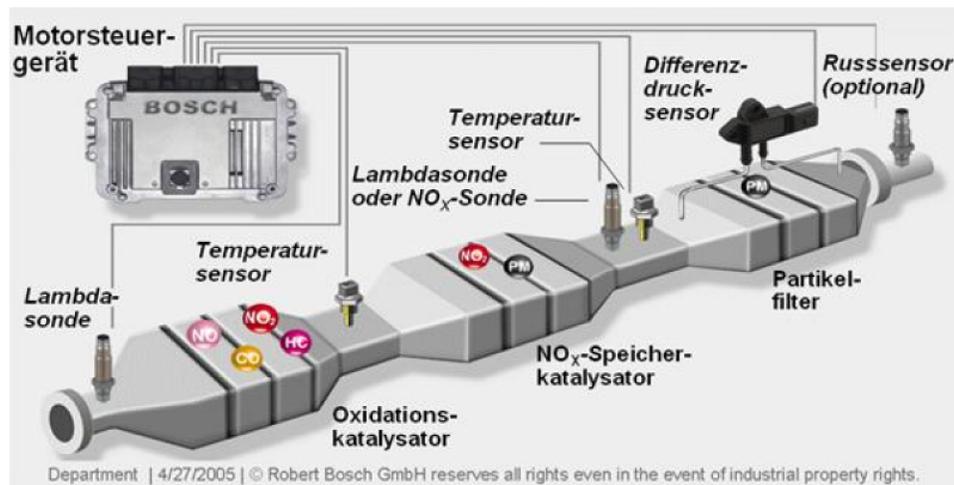


Abbildung 2.7: Dieseloxydationskatalysator [2]

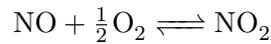
2.4.3 NO_x-Speicher-/Reduktionskatalysator

Für eine Minderung des Kraftstoffverbrauchs werden moderne Motoren häufig unter mageren Bedingungen betrieben. Magere Betriebsbedingungen heißt, wie in Kapitel 2.1.1 schon erwähnt, dass es sich um eine sauerstoffreiche Atmosphäre handelt. Dabei entstehen Stickoxide, die sich mit klassischen Drei-Wege-Katalysatoren nicht beseitigen lassen. Ein NO_x-Speicherkatalysator ist im Prinzip aufgebaut wie ein Drei-Wege-Katalysator und arbeitet bei stöchiometrischen Bedingungen ($\lambda = 1$) auch genauso wie ein solcher, besitzt aber zusätzlich noch eine Speicherkomponente aus Alkali- oder Erdalkali-Metallen, welche unter mageren Betriebsbedingungen die Stickoxide einspeichern. Ein Beispiel für eine solche Speicherkomponente ist Bariumcarbonat. Auf eine längere Magerphase, in welcher die Stickoxide eingespeichert werden folgt eine kurze Phase, in welcher auf fette Betriebsbedingungen umgeschaltet wird, wobei es zur Regeneration des Speicherkatalysators kommt. Im Folgenden

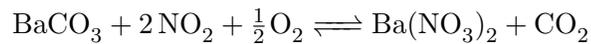
2 Grundlagen der Autoabgaskatalyse

wird die Funktionsweise eines solchen NO_x -Speicherkatalysators erklärt und in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt:

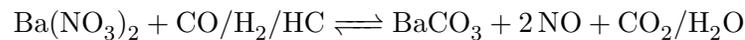
- NO wird unter mageren Betriebsbedingungen an einer katalytisch aktiven Komponente zu NO_2 oxidiert:



- Anschließend kommt es zu einer Speicherung des NO_2 als Bariumnitrat:



- In den kurzen aber regelmäßigen Regenerationsphasen wird ein fettes Kraftstoff-Luft-Gemisch zugeführt, wobei im ersten Schritt die gespeicherten Stickoxide freigesetzt werden:



- Mit den, unter fetten Bedingungen, vorhandenen Reduktionsmitteln (Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe) werden die freigesetzten Stickoxide reduziert

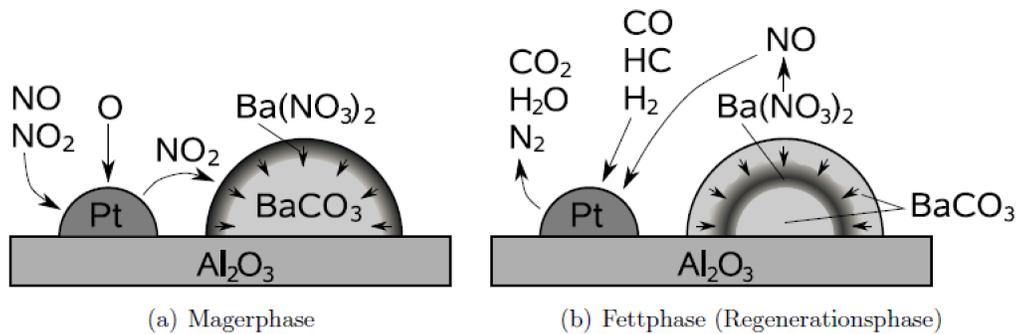
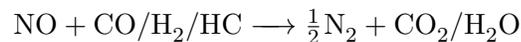


Abbildung 2.8: Funktionsweise eines NO_x -Speicherkatalysators [10]

2.4.4 SCR-Katalysatoren

SCR ist die Abkürzung für selective catalytic reduction (selektive katalytische Reduktion) und stellt ein weiteres Konzept der NO_x -Minderung dar. Stickoxide werden hier selektiv in

2 Grundlagen der Autoabgaskatalyse

einer sauerstoffreichen Atmosphäre reduziert. Als typisches Reduktionsmittel dient heutzutage Ammoniak (NH_3). Das toxische Ammoniak wird aus einer Harnstofflösung (Markenname *AdBlue®*) erzeugt.

2.4.5 (DPF) Dieselpartikelfilter

Dieselpartikelfilter beseitigen die von Diesel-Motoren emittierten Rußpartikel. Keramische Partikelfilter stellen eine typische DPF-Ausführung bei Diesel-Fahrzeugen dar. Solche Filter bestehen aus Wabenkörpern aus Siliziumcarbit oder Corderit, die aus mehreren parallelen Kanälen aufgebaut sind. Die einzelnen Kanäle sind wechselseitig verschlossen, so dass das Abgas durch die porösen Kanalwände hindurchdiffundieren muss. Rußpartikel bleiben dabei an der porösen Struktur haften. Um einer Erhöhung des Gegendruckes entgegenzuwirken wird der Partikelfilter durch Verbrennen des Rußes bei ca. 550-600°C (häufig katalytisch) regeneriert.

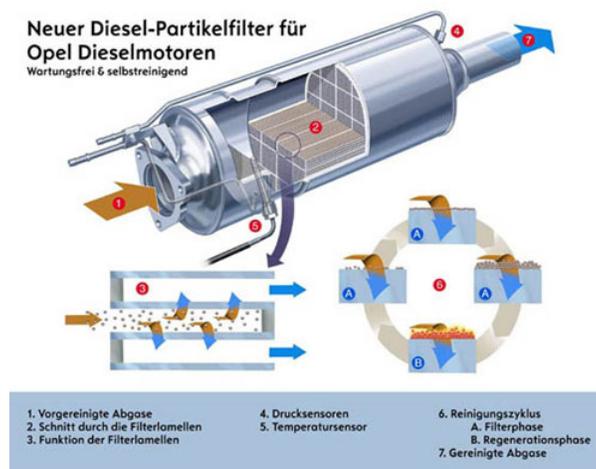


Abbildung 2.9: Dieselpartikelfilter [1]

3 Grundlagen der Modellierung

3.1 Allgemeines

Für die Simulation von monolithischen Katalysatoren dient zur Beschreibung der physikalischen und chemischen Prozesse ein repräsentativer Kanal. Dafür sind im einzelnen folgende Vorgänge zu beachten (siehe auch Abb. 3.1):

- Konvektiver Transport von Impuls, Energie und chemischen Spezies in Strömungsrichtung
- Transportvorgänge durch Diffusion
- Diffusion innerhalb einer porösen Washcoatschicht
- Reaktion von adsorbierten Spezies (untereinander oder mit Gasphasenspezies)
- Transport von Produkten durch Konvektion und Diffusion in die Gasphase

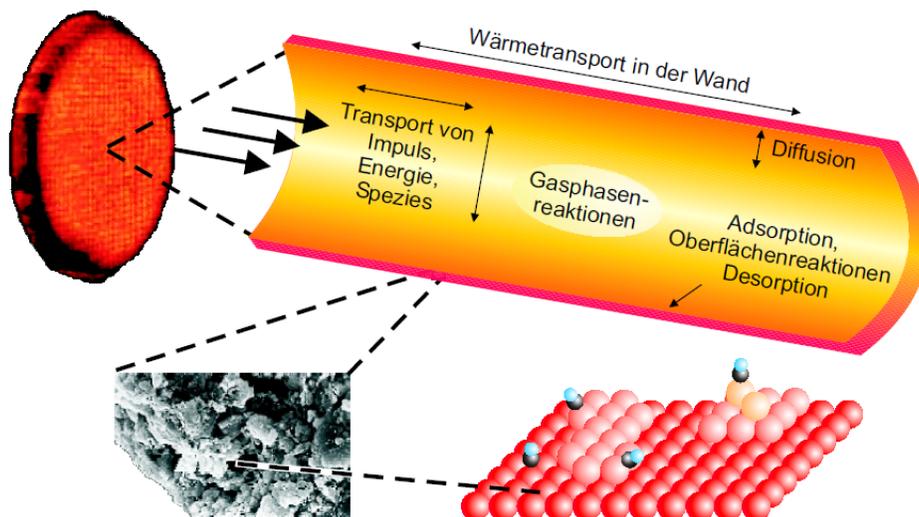


Abbildung 3.1: Prozesse in einem Kanal eines Wabenkatalysators [22]

Es muss zum einen eine detaillierte mathematische Beschreibung der Kanalströmung vorliegen

3.2 Kinetik der Reaktionen

Gasphasenreaktionen können, aufgrund der niedrigen Temperaturen und Drücke, sowie der schnellen Strömungsgeschwindigkeit des Abgases und damit der kurzen Aufenthaltszeit im Katalysator, vernachlässigt werden [9]. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit nur auf die Modellierung heterogener Reaktionen eingegangen.

3.2.1 Heterogen katalysierte Reaktionen auf Oberflächen

Wie in Abschnitt 1.1 schon erwähnt, liegen bei der heterogenen Katalyse der Katalysator in einem anderen Aggregatzustand vor als die Reaktanden. In der Autoabgaskatalyse handelt es sich um eine Gas-/Feststoff-Katalyse, hier reagieren Moleküle aus der Gasphase an den in der Festphase vorliegenden Katalysator. Oberflächenreaktionen lassen sich im Allgemeinen in drei Typen unterteilen. Dies sind die Adsorption, bei der Moleküle aus der Gasphase eine Bindung mit der festen Phase eingehen, die Desorption, was eine Rückreaktion der Adsorption darstellt und Reaktionen, die zwischen adsorbierten Spezies stattfinden.

Adsorption

Man unterscheidet zwischen Chemisorption und Physisorption welche sich in der Art der Wechselwirkung mit der Oberfläche unterscheiden. Bei der Physisorption bleibt das Molekül als solches, aufgrund der nur schwachen Wechselwirkungen (Van-der-Waals-Kräfte) als solches erhalten während bei der Chemisorption eine chemische Bindung (meist kovalenter Art) zwischen Molekülen aus der Gasphase und dem Festkörper gebildet wird. Die Physisorption wird nur bei sehr tiefen Temperaturen (< 200 K) beobachtet, da ihre Adsorptionswärme typischerweise eine Größenordnung von $20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ im Bereich der Kondensationsenthalpie liegt [7]. Bei der Chemisorption sind sehr hohe Adsorptionswärmen ($40-800 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) möglich, so dass es zur Bindungsanregung und -spaltung kommen kann. In diesem Fall liegt eine dissoziative Adsorption vor. Ein Beispiel hierfür wäre die Adsorption von Sauerstoff auf Platin.

3 Grundlagen der Modellierung

Adsorptionsvorgänge besitzen in der Regel sehr geringe Aktivierungsenergien, weswegen sie näherungsweise als unaktiviert betrachtet werden können. Ein Maß für die Adsorptionswahrscheinlichkeit, die Haftkoeffizienten haben einen weitaus größeren Einfluss auf die Bedeckung einer Katalysatoroberfläche, da diese sich um mehrerer Größenordnungen voneinander unterscheiden können.

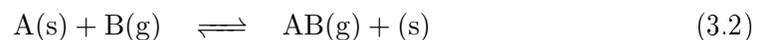
Desorption

Ebenso wie bei der Chemisorption sowohl molekulare als auch dissoziative Adsorption unterschieden werden, unterscheidet man zwischen assoziativer und molekularer Desorption.

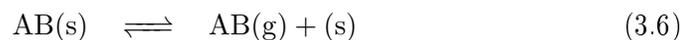
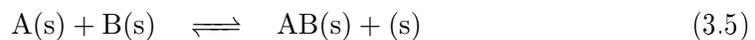
Reaktionen von Adsorbaten

Es gibt prinzipiell zwei Mechanismen, nach denen Oberflächenspezies reagieren können [23]:

1. Im Eley-Riedal-Mechanismus reagieren Adsorbate mit einem Molekül aus der Gasphase. Das gebildete Produkt verlässt unmittelbar nach der Reaktion die Oberfläche:



2. Bei dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus reagieren zwei Adsorbate miteinander. Die Desorption ist ein separater Reaktionsschritt.



3.2.2 Mean-Field-Approximation

Da eine genaue Beschreibung der Oberfläche sehr aufwendig ist und eine sehr große Rechenleistung erfordert wird oft vom mikrokinetische Ansatz der Mean-Field-Approximation ausgegangen. In dieser Näherung wird davon ausgegangen, dass die Adsorbate zufällig auf

3 Grundlagen der Modellierung

der Oberfläche verteilt sind. Der Zustand der Oberfläche wird über den Bedeckungsgrad Θ_i beschrieben. Als Oberflächenspezies zählen alle Spezies auf der Oberfläche, auch freie Oberflächen werden hinzugezählt. Wenn N_s die Gesamtzahl aller Oberflächenplätze ist, gilt::

$$\sum_{i=1}^{N_s} \Theta_i = 1 \quad (3.7)$$

Die Zeitliche Änderung ist gegeben durch:

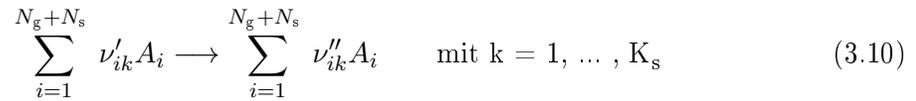
$$\frac{\partial \Theta_i}{\partial t} = \frac{\dot{s}_i \sigma_i}{\Gamma} \quad (3.8)$$

Hierbei ist Γ die Oberflächenplatzdichte, \dot{s}_i die Bildungsgeschwindigkeit der Oberflächenspezies i und σ_i die Anzahl der Oberflächenplätze, die ein Teilchen der Spezies i belegt. Die Oberflächenplatzdichte Γ hängt vom betrachteten Material ab und variiert mit der Oberflächenstruktur. In dieser Arbeit wird für die Platinoberfläche ein Wert von $2,72 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$ verwendet, was der Dichte der Atome auf einer Pt(111)-Oberfläche entspricht.

$$A \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{mol s}} \right] = \frac{A'}{\Gamma} \left[\frac{\frac{1}{\text{s}}}{\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}} \right] \quad (3.9)$$

3.2.3 Oberflächenreaktionen

Eine chemische Reaktion lässt sich im Allgemeinen in folgender Form ausdrücken:



Hierbei ist A_i die i -te Spezies, N_g die Anzahl der Gasphasenspezies, N_s die Anzahl der Oberflächenspezies und K_s die Anzahl der Oberflächenreaktionen (einschließlich der Adsorption und Desorption). ν''_{ik} stellen die stöchiometrischen Koeffizienten der Produkte dar und ν'_{ik} die stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte (i -te Spezies und k -te Reaktion).

$$\nu_{ik} := \nu'_{ik} - \nu''_{ik} \quad (3.11)$$

$$\dot{s}_i = \sum_{k=1}^{K_s} \nu_{ik} k_{fk} \prod_{j=1}^{N_g+N_s} c_j^{\tilde{\nu}'_{jk}} \quad (3.12)$$

3 Grundlagen der Modellierung

Die Reaktionsordnung ist $\tilde{\nu}'_{jk}$ und die Oberflächenkonzentration c_j einer Spezies j ist gegeben durch:

$$c_j = \Theta \cdot \frac{\Gamma_j}{\sigma_j} \quad (3.13)$$

Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Oberflächenreaktionen k_{fk} werden durch einen erweiterten Arrheniusansatz beschrieben:

$$k_{fk} = A_k T^{\beta_k} \exp \left[-\frac{E_{ak}}{RT} \right] \cdot f_k(\{\Theta_i\}) \quad (3.14)$$

A_k ist der präexponentielle Faktor, β_k der Temperaturexponent und E_{ak} die Aktivierungsenergie der jeweils k -ten Reaktion. Adsorbate können eine Änderung des energetischen Zustands der Oberflächen bewirken. Diese Auswirkung auf die Höhe der Aktivierungsenergie wird in dem Term $f_k(\{\Theta_i\})$ berücksichtigt.

Durch Adsorbat-Wechselwirkungen kann die Adsorptionswahrscheinlichkeit beeinflusst werden, wobei sich hierbei der Präexponentielle Faktor ändert. Für den Term $f_k(\{\Theta_i\})$ wird zur Modellierung folgende Funktionale Form verwendet:

$$f_k(\{\Theta_i\}) = \prod_{i=1}^{N_s} \Theta_i^{\mu_{ik}} \exp \left[\frac{\epsilon_{ik} \Theta_i}{RT} \right] \quad (3.15)$$

Der zusätzliche Modellparameter μ_{ik} beschreibt die Veränderung der Reaktionsordnung bezüglich der Spezies i , während ϵ_{ik} die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Bedeckungsgrad beschreibt.

Für die Rückreaktion wird der Geschwindigkeitskoeffizient ebenfalls in der Form von Gleichung 3.14 angegeben, oder aus der Gleichgewichtskonstanten berechnet, welche sich aus der molaren freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G_k^0$ ab.

$$K_{ck} = \exp \left[\frac{\Delta_R G_k^0}{RT} \right] \cdot \left(\frac{p^0}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^{N_g} \nu_{ik}} \cdot \prod_{i=N_s}^{N_g+N_s} \left(\frac{\Gamma}{\sigma_i} \right)^{\nu_{ik}} \quad (3.16)$$

Adsorptionsprozesse werden üblicherweise mit Hilfe von Haftkoeffizienten beschrieben, welche im wesentlichen die Wahrscheinlichkeit angeben, mit der ein Teilchen, das mit der

3 Grundlagen der Modellierung

Oberfläche kollidiert, adsorbiert wird ($0 \leq S_i \leq 1$).

$$S_i^{\text{eff}} = S_i^0 \prod_{j=1}^{N_s} \Theta_j^{\nu'_{jk} + \mu_{jk}} \quad (3.17)$$

S_i^0 bezeichnet den Haftkoeffizienten bei vollständig unbedeckter Katalysatoroberfläche.

Mit der kinetischen Gastheorie ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit \dot{s}_i nun folgender Ausdruck:

$$\dot{s}_i = S_i^{\text{eff}} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}} c_i \quad (3.18)$$

3.2.4 Elementarreaktionen

Unter Elementarreaktionen versteht man Reaktionen, die auf molekularer Ebene exakt so ablaufen, wie sie durch die Reaktionsgeschwindigkeit beschrieben werden. Reaktionsgleichungen, die mehrere Elementarreaktionen implizieren werden als Globalreaktionen bezeichnet, wobei diese sich in Elementarreaktionen unterteilen lassen.

Der Vorteil bei der Verwendung von Elementarreaktionen ist, dass die stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktionsordnung entsprechen und die Parameter zur Beschreibung der Arrhenius-Gleichung stellen messbare Größen dar.

$$\tilde{\nu}'_j = \nu'_j \quad \text{und} \quad \tilde{\nu}'_{j'} = \nu'_{j'} \quad (3.19)$$

Ein globalkinetischer Ansatz hat den Vorteil, dass der Rechenaufwand, im Gegensatz zur Verwendung von Elementarreaktionen, geringer ist. Ebenso ist keine genaue Kenntnis der Kinetik erforderlich. Allerdings gelten die für Globalreaktionen ermittelten Fit-Parameter nur für einen bestimmten Bereich und eine Extrapolation kann nicht zuverlässig durchgeführt werden, außerdem können sich Vereinfachungen in der Beschreibung des Massentransportes ebenfalls auf die gefitteten Parameter auswirken. Ein auf Elementarreaktionen basierender, detaillierter Ansatz hingegen ist in der Lage, Transportvorgänge sowie chemische Prozesse separat zu beschreiben. Solche Ansätze lassen sich auch auf eine große Anzahl von Fällen anwenden.

3.3 Thermodynamische Konsistenz

Bei einer chemische Reaktion der Form



ist die Lage des Gleichgewichts vollständig durch die Thermodynamischen Eigenschaften aller beteiligten Spezies bestimmt. Die Gleichgewichtskonstante K_{pk} ist wie folgt definiert:

$$K_{pk} = \prod_i (a_i^{\text{eq}})^{\nu_{ik}} = \exp \left[-\frac{\Delta_R G^0}{RT} \right] = \exp \left[-\frac{\Delta_R H^0}{RT} \right] \cdot \exp \left[\frac{\Delta_R S^0}{R} \right] \quad (3.21)$$

a_i^{eq} ist dabei jeweils die Aktivität der beteiligten Spezies, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur. $\Delta_R G^0$, $\Delta_R H^0$ und $\Delta_R S^0$ bezeichnet jeweils die freie Reaktionsenthalpie, die Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie bei Normaldruck p^0 . Für die freie Reaktionsenthalpie gilt:

$$\Delta_R G^0 = \sum_i \nu_{ik} G_i^0(T) \quad (3.22)$$

Unter Annahme, dass es sich um ideale Gase handelt, kann man die Aktivitäten durch Partialdrücke oder die Oberflächenbedeckung ersetzen:

$$a_i = \frac{p_i}{p^0} \quad (3.23)$$

$$a_i = \Theta_i \quad (3.24)$$

Die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie kann als Polynom mit den Koeffizienten $b_{0,i}, \dots, b_{6,i}$ dargestellt werden:

$$G_i^0(T) = b_{0,i} + b_{1,i}T + b_{2,i}T^2 + b_{3,i}T^3 + b_{4,i}T^4 + b_{5,i}T^5 + b_{6,i}T^6 \ln T \quad (3.25)$$

Gleiches gilt auch für die Reaktionsenthalpie und die Wärmekapazität.

Im chemischen Gleichgewicht werden bei Hin- und Rückreaktion jeweils gleich viele Spezies umgesetzt. Makroskopisch ist kein Umsatz mehr beobachtbar. Für die Geschwindigkeitskoeffizienten muss gelten:

$$\frac{k_{fk}}{k_{rk}} = K_{pk} \cdot \prod_i (c_i^0)^{\nu_{ik}} \quad (3.26)$$

3 Grundlagen der Modellierung

wobei

$$c_i^0 = \frac{p^0}{RT} \quad \text{für Gasphasenspezies} \quad (3.27)$$

$$c_i^0 = \frac{\Gamma}{\sigma_i} \quad \text{für Oberflächenspezies} \quad (3.28)$$

Durch Gleichsetzen der Gleichungen 3.21 und 3.26 und unter Verwendung eines Arrheniusansatzes (Gleichung 3.14) für die Geschwindigkeitskoeffizienten kommt man zu folgendem Ausdruck:

$$\frac{A_f}{A_r} \cdot \prod (c_i^0)^{-\nu_i} \cdot \exp \left[-\frac{E_{af} - E_{ar}}{RT} \right] = \exp \left[-\frac{\Delta_R H^0}{RT} \right] \cdot \exp \left[\frac{\Delta_R S^0}{R} \right] \quad (3.29)$$

Ein Koeffizientenvergleich liefert:

$$\Delta_R H^0 = E_{af} - E_{ar} \quad (3.30)$$

$$\exp \left[\frac{\Delta_R S^0}{R} \right] = \frac{A_f}{A_r} \cdot \prod (c_i^0)^{-\nu_{ik}} \quad (3.31)$$

Bei Kenntnis des Geschwindigkeitskoeffizienten der Hinreaktion lässt sich im Allgemeinen aus den thermodynamischen Größen auch der Geschwindigkeitskoeffizient der Rückreaktion berechnen. Allerdings sind die thermodynamischen Daten von Oberflächenspezies meistens unbekannt, so dass das Aufstellen von Elementarreaktionen problematisch ist. Deswegen ist die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktion oft nicht möglich und die Geschwindigkeitsgesetze für Hin- und Rückreaktion werden separat aufgestellt, dürfen aber nicht unabhängig voneinander definiert werden, da die freien Enthalpien $\Delta G_i^0(T)$ der Oberflächenspezies für alle Reaktionen Gleichung 3.22 erfüllen muss

3.4 Modellierung von Katalysatoren

3.4.1 Vorgehensweise

In dieser Arbeit wurde eine Modellierung repräsentativer Einzelkanäle (siehe Abb. 3.1) durchgeführt. Dies ist gerechtfertigt, wenn am Eingang des Wabenkörpers keine radialen Konzentrations-, Geschwindigkeits- oder Temperaturgradienten vorliegen und am Wabenkörper adiabatische Randbedingungen gelten [7].

3.4.2 Modellierung reaktiver Strömungen

Desweiteren werden zylindersymmetrische Kanäle simuliert. Dies kommt dadurch zustande, dass sich beim Beschichten der Katalysatoren der Washcoat hauptsächlich in den Ecken ansammelt (siehe Abb. 3.2) und es dadurch zu einer Abrundung kommt. Ein Einzelkanal entspricht reaktionstechnisch einem Strömungsrohr, in dem Transport- und Strömungsprozesse durch *Navier-Stokes-Gleichungen* detailliert beschrieben werden können.

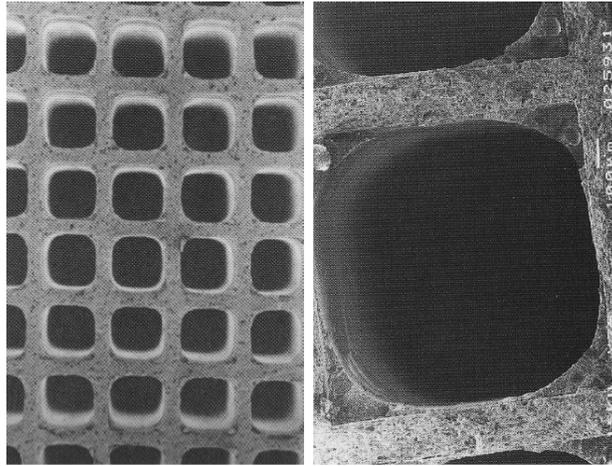


Abbildung 3.2: Aufsicht auf die Kanäle eines unbeschichteten Wabenkatalysators (links) und TEM-Ansicht eines beschichteten Einzelkanals (rechts) [8]

Navier-Stokes-Gleichungen

Navier-Stokes-Gleichungen können prinzipiell zur Beschreibung von Fluiden in Kanälen herangezogen werden. Sie enthalten die Gleichungen für Massen- und Impulserhaltung. Zusätzlich sind für die Modellierung von reaktiven Strömungen noch Gleichungen für den Erhalt von Energie bzw. Enthalpie sowie der einzelnen Speziesmassen zu berücksichtigen.

In Zylinderkoordinaten erhält man für einen rotationssymmetrischen Kanal:

Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho v)}{\partial r} = 0 \quad (3.32)$$

Impulserhaltung in axialer Richtung

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial(r u)}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{4}{3} \eta \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{2}{3} \frac{\eta}{r} \frac{\partial(r v)}{\partial r} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\eta r \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right] \quad (3.33)$$

3 Grundlagen der Modellierung

Impulserhaltung in radialer Richtung

$$\rho u \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial(rv)}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\eta \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial r} \left[-\frac{2}{3} \eta \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{4}{3} \frac{\eta}{r} \frac{\partial(rv)}{\partial r} \right] \quad (3.34)$$

Energieerhaltung

$$\rho u \frac{\partial h}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial(rh)}{\partial r} = u \frac{\partial p}{\partial z} + v \frac{\partial p}{\partial r} - \frac{\partial}{\partial z} q_z - \frac{1}{r} \frac{\partial(rq_r)}{\partial r} \quad (3.35)$$

Massenerhaltung:

$$\rho u \frac{\partial Y_i}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial(rY_i)}{\partial r} = \frac{\partial j_{i,z}}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial(rj_{i,r})}{\partial r} + M_i \dot{\omega}_i \quad (3.36)$$

wobei:

r	radiale Koordinate
z	axiale Koordinate
ρ	Dichte
u	axiale Geschwindigkeit
v	radiale Geschwindigkeit
p	Druck
Y_i	Massenbruch der Spezies i
$\dot{\omega}_i$	Bildungsgeschwindigkeit der Spezies i in der Gasphase
M_i	molare Masse der Spezies i
η	Viskosität
h	spezifische Enthalpie
q_i	Wärmestromdichte
$j_{i,r}$	Diffusionstromdichte

Im stationären Zustand ändert sich die Oberflächenbedeckung nicht. Aus diesem Grund beeinflussen heterogene chemische Reaktionen makroskopisch gesehen nur die Gasphase. Dadurch ergeben sich, für die eindeutige Lösung des Differentialgleichungssystems notwendigen Randbedingungen an der Phasengrenze:

1. Der diffusive Massenfluss $j_{i,r}$ an der Oberfläche entspricht dem, durch die Oberflächenreaktionen erzeugten Massenfluss:

$$j_{i,r} = F_{\text{cat/geo}} M_i \dot{s}_i \quad (3.37)$$

3 Grundlagen der Modellierung

$F_{\text{cat/geo}}$ ist das Verhältnis von katalytischer zu geometrischer Oberfläche.

2. Die Geschwindigkeit an der Rohwand ist null, das heißt: für $r = r_0$ ist $u = 0$

Boundary-Layer-Approximation

Die Boundary-Layer-Gleichungen oder Grenzschichtgleichungen sind eine Vereinfachung der Navier-Stokes-Gleichungen zur Beschreibung eines Strömungsröhres. Diese können verwendet werden, wenn der diffusive Stofftransport gegenüber dem konvektiven in Strömungsrichtung vernachlässigt werden kann. Dies ist erfüllt, wenn die Strömungsgeschwindigkeit hinreichend groß ist und folgende Bedingung erfüllt ist:

$$Re_d \cdot Sc \gg 1 \quad (3.38)$$

Hier ist $Re_d = \frac{\rho u d}{\eta}$ die Reynolds-Zahl und $Sc = \frac{\eta}{\rho D_i}$ die Schmidt-Zahl.

Massenerhaltung:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho v)}{\partial r} = 0 \quad (3.39)$$

Axiale Impulserhaltung:

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial z} + \rho v \frac{1}{r} \frac{\partial(r u)}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\eta r \frac{\partial u}{\partial r} \right) \quad (3.40)$$

Radiale Impulserhaltung:

$$0 = \frac{\partial p}{\partial r} \quad (3.41)$$

Spezies Massenerhaltung:

$$\eta u \frac{\partial Y_i}{\partial z} + \rho v \frac{1}{r} \frac{\partial(r Y_i)}{\partial r} = -\frac{1}{r} \frac{\partial(r j_{i,r})}{\partial r} + \bar{M}_i \dot{\omega}_i \quad (3.42)$$

Energieerhaltung:

$$\rho u \frac{\partial h}{\partial z} + \frac{1}{r} \rho v \frac{\partial(r h)}{\partial r} = u \frac{\partial p}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial(r q_r)}{\partial r} \quad (3.43)$$

3.5 Programmpaket DETCHEM

3.5.1 Allgemeine Programmstruktur

Das in FORTRAN entwickelte Softwarepaket DETCHEM [3] (für: Detailed Chemistry) ist ein Simulationsprogramm. Die Grundlage von DETCHEM bilden Routinen zur Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten von Oberflächen- und Gasphasenreaktionen sowie der Transportkoeffizienten. Diese Parameter können in übergeordnete Programme zur Strömungssimulation eingebunden werden. Dafür stehen mehrere unterschiedliche Modelle zur Verfügung. Die für die Modellierung benötigten kinetischen und thermodynamischen Parameter sowie die atomare Zusammensetzung einzelner Spezies werden aus Datenbanken eingelesen.

3.5.2 DETCHEM^{CHANNEL}

Für die Modellierung der für diese Arbeit verwendeten Experimente wurde das Programm DETCHEM^{CHANNEL} verwendet, das auf Grundlage des Modells des Strömungsrohres stationäre Simulationen durchführt.

4 Durchführung

4.1 Das FVV-Projekt DeNO_x-Modell III

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit den Daten des FVV-Projektes *DeNo_x-Modell III* [20] gearbeitet. Dieses wurde gewählt, da hier sehr viele Daten produziert wurden, mit denen ein Ansatz für die Datenbank entwickelt werden sollte. Bei diesem Projekt wurden verschieden beladene Katalysatoren (siehe Tabelle 4.1) untersucht, um Erkenntnis über die Einflüsse verschiedener Washcoatbestandteile auf die innerhalb eines Katalysators ablaufenden Reaktionen zu erhalten. Für alle Experimente wurde ein sogenannter Flachbettreaktor verwendet. In Abbildung 4.1 ist ein solcher Reaktor dargestellt. Er besteht im Wesentlichen aus zwei Edelstahlhalbschalen. Sie werden durch jeweils acht einzeln geregelte Heizpatronen (je 250W) elektrisch beheizt. In der unteren Schale befindet sich eine Längsnut, in welcher die Katalysatorproben in Form von Scheichen angeordnet und vom Gas durchströmt werden. Die einzelnen Scheibchen weisen eine Länge von 40mm, eine breite von ca. 30mm sowie die Höhe einer Kanalreihe eines Katalysatormonolithen auf (siehe Abb.)

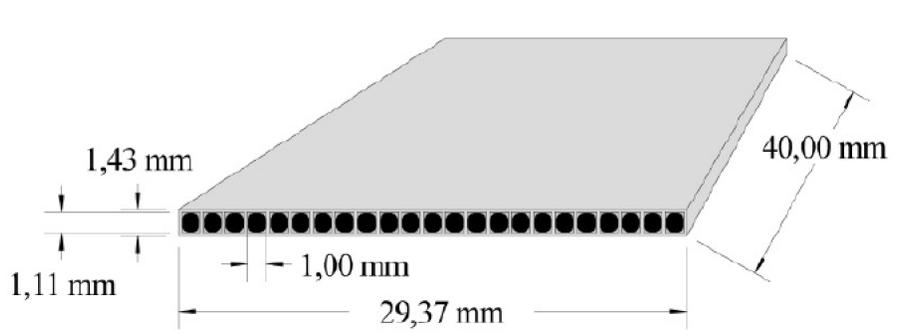


Abbildung 4.2: Katalysatorscheibchen

Dabei wurden eine ganze Reihe stationärer Experimente durchgeführt und auch eine zyklische Mager-/Fett-Wechselversuche. Die Gasphasenzusammensetzungen der jeweiligen Ver-

4 Durchführung

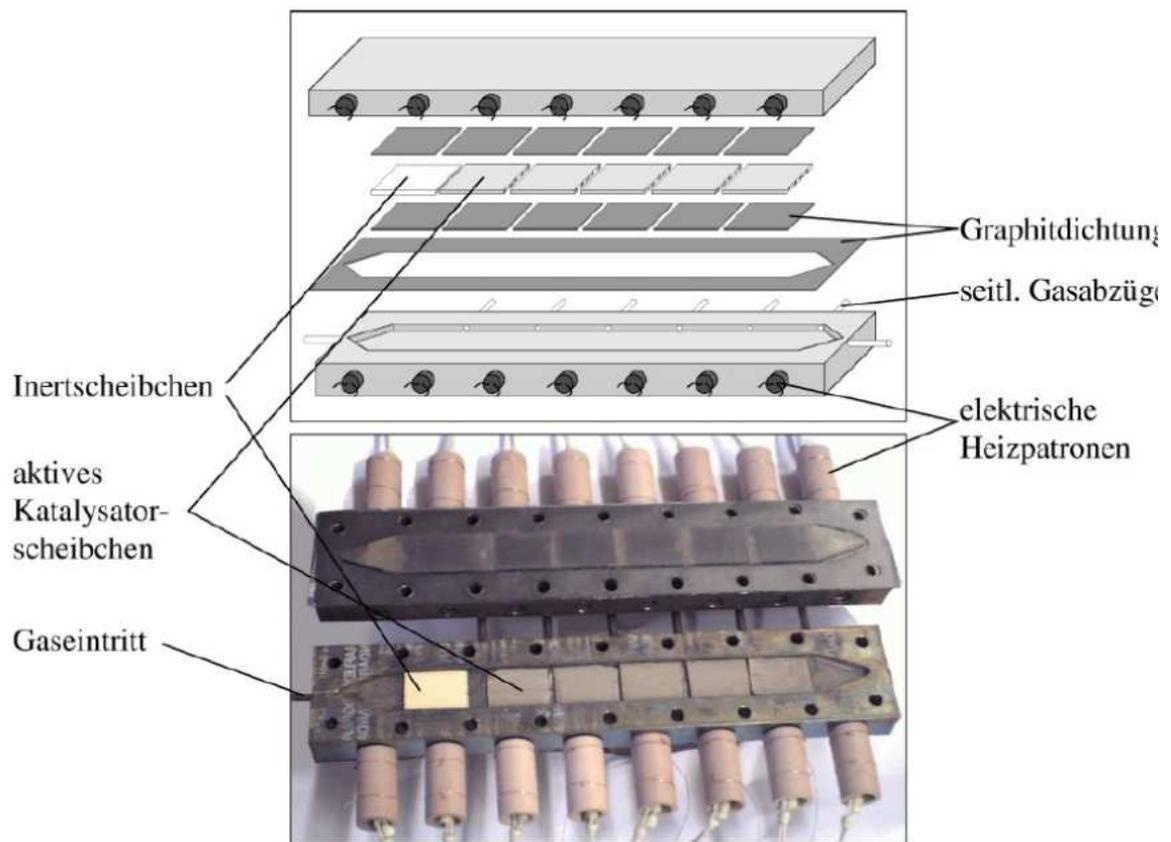


Abbildung 4.1: Aufbau eines Flachbettreaktors [20]

suche sind den Tabellen 4.2 bis 4.5 zu entnehmen.

4 Durchführung

Tabelle 4.1: Übersicht über die verwendeten Katalysatoren des FVV-Projektes *DeNo_x-Modell III* [20]

Katalysator	Pt-Beladung $\left[\frac{\text{g}}{\text{ft}^3}\right]$	Ba-Beladung $\left[\frac{\text{g}}{\text{ft}^3}\right]$	Cer-Beladung $\left[\frac{\text{g}}{\text{ft}^3}\right]$	Rh-Beladung $\left[\frac{\text{g}}{\text{ft}^3}\right]$
Al ₂ O ₃	-	-	-	-
Pt/Al ₂ O ₃	80	-	-	-
Pt/Ba/Al ₂ O ₃	80	600	-	-
Pt/Ce/Al ₂ O ₃	80	-	405	-
Pt/Ba/Ce/Al ₂ O ₃	80	600	405	-
Rh/Al ₂ O ₃	-	-	-	10
Rh/Ba/Al ₂ O ₃	-	600	-	10
Rh/Ce/Al ₂ O ₃	-	-	405	10
Rh/Ba/Ce/Al ₂ O ₃	-	600	405	10
Pt/Rh/Ba/Ce/Al ₂ O ₃	80	600	405	5

Mager stationär	H ₂ %	H ₂ O %	C ₃ H ₆ ppm	CO %	CO ₂ %	NO ppm	NO ₂ ppm	O ₂ %
C ₃ H ₆ /NO-Var	0	10	0 60 90	0,04	7	0-500	0	12
CO/NO-Var	0	10	60	0,00 0,04 0,08	7	0-500	0	12

Tabelle 4.2: Gaszusammensetzung der stationären Magerphase

Fett 1 stationär	H ₂ %	H ₂ O %	C ₃ H ₆ ppm	CO %	CO ₂ %	NO ppm	NO ₂ ppm	O ₂ %
H ₂ /NO-Var	0 0,7 1,0	10	60	2,1	7	0-500	0	0,9
CO/NO-Var	0,7	10	60	0 1,0 2,1	7	0-500	0	0,9

Tabelle 4.3: Gaszusammensetzung der stationären Fettphase 1

4 Durchführung

Fett 2 stationär	H ₂ %	H ₂ O %	C ₃ H ₆ ppm	CO %	CO ₂ %	NO ppm	NO ₂ ppm	O ₂ %
H ₂ /NO–Var	0 0,7 1,0	10	5000	2,1	7	0-500	0	0,9
CO/NO–Var	0,7	10	5000	0 1,0 2,1	7	0-500	0	0,9
C ₃ H ₆ /NO–Var	0,7	10	0 2500 5000	1,0	7	0-500	0	0,9

Tabelle 4.4: Gaszusammensetzung der stationären Fettphase 2

Mager-/fett- Wechsel	H ₂ %	H ₂ O %	C ₃ H ₆ ppm	CO %	CO ₂ %	NO ppm	NO ₂ ppm	O ₂ %
Mager 1 & 2	0	10	60	0,04	7	200	40	12
Fett 1	0,7	10	60	2,1	7	200	40	0,9
Fett 2	0,7	10	5000	2,1	7	200	40	0,9

Tabelle 4.5: Gaszusammensetzung der mager-/fett-Wechselversuche

Die Daten lagen zusammengefasst in Excel-Tabellen vor wie in Abbildung 4.3 zu sehen ist.

4 Durchführung

	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V																					
4	0	0	59	0	0	7	0	0	0	55	0	0	6,94	0	0	0,02	57	0	0	6,92	0																					
5	4	0	19	0	0	7,02	0	4	0	55	0	0	6,94	0	4	0,02	57	0	0	6,92	0																					
6	8	0	4	0	0	7,04	0	8	0	55	0	0	6,94	0	8	0,02	57	0	0	6,92	0																					
7	12	0	5	0	0	7,04	0	12	0	55	0	0	6,94	0	12	0,02	57	0	0	6,92	0																					
8	16	0	3	0	0	7,06	0	16	0	55	0	0	6,94	0	16	0,02	57	0	0	6,92	0																					
9	20	0	1	0	0	7,02	0	20	0	55	0	0	6,94	0	20	0,02	57	0	0	6,92	0																					
10	156 °C							C3H6 = 0 ppm							156 °C							C3H6 = 60 ppm							156 °C							C3H6 = 90 ppm						
11	Ort	CO	C3H6	NO	NO2	CO2	H2	Ort	CO	C3H6	NO	NO2	CO2	H2	Ort	CO	C3H6	NO	NO2	CO2	H2																					
12	(cm)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)	(%)	(cm)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)	(%)	(cm)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)	(%)																					
13	0	0	0	0	0	6,92	0	0	0	55	0	0	6,94	0	0	0	87	0	0	6,82	0																					
14	4	0	0	0	0	6,92	0	4	0	55	0	0	6,94	0	4	0	87	0	0	6,82	0																					
15	8	0	0	0	0	6,92	0	8	0	55	0	0	6,94	0	8	0	87	0	0	6,82	0																					
16	12	0	0	0	0	6,92	0	12	0	55	0	0	6,94	0	12	0	87	0	0	6,82	0																					
17	16	0	0	0	0	6,92	0	16	0	55	0	0	6,94	0	16	0	87	0	0	6,82	0																					
18	20	0	0	0	0	6,92	0	20	0	55	0	0	6,94	0	20	0	87	0	0	6,82	0																					
19	286 °C							CO = 0,0 %							286 °C							CO = 0,04 %							286 °C							CO = 0,08 %						
20	Ort	CO	C3H6	NO	NO2	CO2	H2	Ort	CO	C3H6	NO	NO2	CO2	H2	Ort	CO	C3H6	NO	NO2	CO2	H2																					
21	(cm)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)	(%)	(cm)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)	(%)	(cm)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)	(%)																					
22	0	0	55	0	0	7,21	0	0	0	56	0	0	7,13	0	0	0	56	0	0	7,18	0																					
23	4	0	9	0	0	7,21	0	4	0	9	0	0	7,23	0	4	0	31	0	0	7,21	0																					
24	8	0	1	0	0	7,21	0	8	0	1	0	0	7,23	0	8	0	3	0	0	7,28	0																					
25	12	0	1	0	0	7,21	0	12	0	0	0	0	7,23	0	12	0	1	0	0	7,28	0																					
26	16	0	1	0	0	7,21	0	16	0	0	0	0	7,23	0	16	0	1	0	0	7,28	0																					
27	20	0	1	0	0	7,21	0	20	0	0	0	0	7,23	0	20	0	0	0	0	7,28	0																					
28	286 °C							C3H6 = 0 ppm							286 °C							C3H6 = 60 ppm							286 °C							C3H6 = 90 ppm						
29	Ort	CO	C3H6	NO	NO2	CO2	H2	Ort	CO	C3H6	NO	NO2	CO2	H2	Ort	CO	C3H6	NO	NO2	CO2	H2																					
30	(cm)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)	(%)	(cm)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)	(%)	(cm)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)	(%)																					
31	0	0	0	0	0	7,24	0	0	0	56	0	0	7,13	0	0	0	86	0	0	7,16	0																					
32	4	0	0	0	0	7,24	0	4	0	9	0	0	7,23	0	4	0	14	0	0	7,23	0																					
33	8	0	0	0	0	7,24	0	8	0	1	0	0	7,23	0	8	0	2	0	0	7,23	0																					
34	12	0	0	0	0	7,24	0	12	0	0	0	0	7,23	0	12	0	0	0	0	7,23	0																					
35	16	0	0	0	0	7,24	0	16	0	0	0	0	7,23	0	16	0	0	0	0	7,23	0																					
36	20	0	0	0	0	7,24	0	20	0	0	0	0	7,23	0	20	0	0	0	0	7,23	0																					
37	286 °C							CO = 0,0 %							286 °C							CO = 0,04 %							286 °C							CO = 0,08 %						
38	Ort	CO	C3H6	NO	NO2	CO2	H2	Ort	CO	C3H6	NO	NO2	CO2	H2	Ort	CO	C3H6	NO	NO2	CO2	H2																					
39	(cm)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)	(%)	(cm)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)	(%)	(cm)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)	(%)																					
40	0	0	58	0	0	7,02	0	0	0	56	0	0	6,96	0	0	0,03	58	0	0	6,9	0																					
41	4	0	9	0	0	7,05	0	4	0	9	0	0	6,99	0	4	0	8	0	0	7,02	0																					
42	8	0	1	0	0	7,05	0	8	0	1	0	0	6,99	0	8	0	1	0	0	7,02	0																					
43	12	0	0	0	0	7,05	0	12	0	0	0	0	6,99	0	12	0	0	0	0	7,02	0																					
44	16	0	0	0	0	7,05	0	16	0	0	0	0	6,99	0	16	0	0	0	0	7,02	0																					
45	20	0	0	0	0	7,05	0	20	0	0	0	0	6,99	0	20	0	0	0	0	7,02	0																					
46	286 °C							C3H6 = 0 ppm							286 °C							C3H6 = 60 ppm							286 °C							C3H6 = 90 ppm						
47	Ort	CO	C3H6	NO	NO2	CO2	H2	Ort	CO	C3H6	NO	NO2	CO2	H2	Ort	CO	C3H6	NO	NO2	CO2	H2																					
48	(cm)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)	(%)	(cm)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)	(%)	(cm)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)	(%)																					
49	0	0	0	0	0	6,93	0	0	0	56	0	0	6,96	0	0	0	90	0	0	6,86	0																					
50	4	0	0	0	0	6,93	0	4	0	9	0	0	6,99	0	4	0	13	0	0	6,9	0																					
51	8	0	0	0	0	6,93	0	8	0	1	0	0	6,99	0	8	0	1	0	0	6,96	0																					
52	12	0	0	0	0	6,93	0	12	0	0	0	0	6,99	0	12	0	0	0	0	6,93	0																					
53	16	0	0	0	0	6,93	0	16	0	0	0	0	6,99	0	16	0	0	0	0	6,93	0																					
54	20	0	0	0	0	6,93	0	20	0	0	0	0	6,99	0	20	0	0	0	0	6,93	0																					
55	386 °C							CO = 0,0 %							386 °C							CO = 0,04 %							386 °C							CO = 0,08 %						
56	Ort	CO	C3H6	NO	NO2	CO2	H2	Ort	CO	C3H6	NO	NO2	CO2	H2	Ort	CO	C3H6	NO	NO2	CO2	H2																					
57	(cm)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)	(%)	(cm)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)	(%)	(cm)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(%)	(%)																					
58	0	0	59	0	0	6,94	0	0	0	58	0	0	6,86	0	0	0,05	57	0	0	6,86	0																					
59	4	0	7	0	0	6,96	0	4	0	7	0	0	6,94	0	4	0	7	0	0	6,96	0																					
60	8	0	1	0	0	6,96	0	8	0	1	0	0	6,94	0	8	0	1	0	0	6,96	0																					
61	12	0	0	0	0	6,96	0	12	0	0	0	0	6,94	0	12	0	0	0	0	6,96	0																					
62	16	0	0	0	0	6,96	0	16	0	0	0	0	6,94	0	16	0	0	0	0	6,96	0																					
63	20	0	0	0	0	6,96	0	20	0	0	0	0	6,94	0	20	0	0	0	0	6,96	0																					

Abbildung 4.3: Versuchstabellen FVV-Projekt, Katalysator: Pt/Al₂O₃, Bedingungen: Mager

Für den Katalysator, der nur mit Pt beladen wurde, wird die Anzahl an Experimenten aufgelistet, um eine Vorstellung über die großen Menge an Daten zu geben: Als Ausgangspunkt für die Betrachtung soll die Versuchsbedingung Fett1 dienen, bei der für einen NO-Wert pro Temperatur 6 Experimente durchgeführt wurden. Die Experimente wurden bei sieben Temperaturen durchgeführt (150, 200, 250, 300, 350, 400, 450°C) was zu 42 Experimenten pro NO-Wert führt. Desweiteren wurden alle Experimente für 4 verschiedene NO-Werte gefahren (0, 100, 200, 500 ppm) das macht zusammen 168 Experimente für diese Versuchsbedingungen. Zusammen mit den anderen Versuchsbedingungen (Fett2 und Mager) sind das, abzüglich der fehlerhaften/fehlgeschlagenen Experimente, insgesamt 529 stationäre Versuche für diesen Katalysator.

4.2 Arbeitsschritte

Der erste Schritt war die Simulation einzelner Beispiele um zu lernen und zu verstehen, welche Parameter sich wie auf die Modellierung auswirken. Die Versuchsdaten, wurden aus den Excel-Tabellen herauskopiert und ohne sie zu separieren in eine Textdatei geschrieben. Jedes Tabellenblatt (und somit für jeden NO-Wert) wurde eine eigene Datei erstellt. Es wurde ein kleines Skript geschrieben (Abschnitt 5.1.1), welches für mehrere Experimente parallel die Simulation startet und zudem noch zu jedem Experiment den korrekten Datensatz aus den Daten herauschnitt. In Tabelle 4.6 ist ein Beispiel für ein solches Datenpaket gegeben.

Ort [cm]	CO [%]	C3H6 [ppm]	NO [ppm]	NO2 [ppm]	CO2 [%]	H2 [%]
0	0.01	56	199	3	6.93	0.04
4	0	7	181	22	7.02	0.08
8	0	1	130	73	7.02	0
12	0	0	99	101	7.02	0.01
16	0	0	84	114	6.99	0.01
20	0	0	76	120	6.99	0

Soll [0]	0.04	60	200	0	7	0
----------	------	----	-----	---	---	---

Tabelle 4.6: Messwerte.txt

Schritt für Schritt wurde dieses Skript erweitert. Als nächstes wurde es um einen Teil erweitert, welcher sich aus den versuchsspezifischen Messdaten die Werte der Anfangsbedingungen herausextrahierte und diese für die Simulation verwendet wurde. Dies wurde gemacht, um den Vergleich mit den experimentellen Daten aussagekräftiger zu gestalten, da die Messwerte teilweise doch sehr deutlich von den Soll-Werten abwichen (siehe Tabelle 4.6 unten). In Abbildung 4.4 ist zu sehen, dass die Anfangswerte der Simulation den Werten der experimentellen Daten übereinstimmen und (hier im Falle des NO-Wertes) nicht dem Soll-Wert (hier 100 ppm) entsprechen.

4 Durchführung

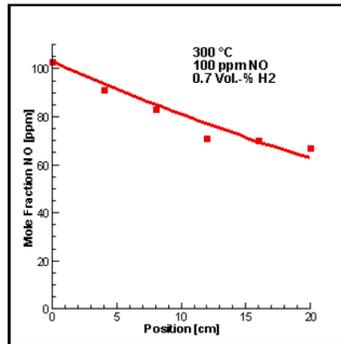


Abbildung 4.4: Modellierung eines einzelnen Experiments

Mit einem schon existierenden Skript (report_NO von Tischer) wurde eine weitere Textdatei (report_NO.plt) erzeugt welche aus zwei Spalten bestand. In der ersten Spalte stand die Ortskoordinate (0-20 cm) und in der zweiten der jeweilige NO-Wert.

Als nächster Schritt stand an, dass mehrere Experimente zusammengefasst wurden. Als Orientierung dienen die Abbildungen des FVV-Abschlussberichtes [20].

Später wurde in Skript geschrieben, welches für drei ähnliche Simulationen (bei denen nur ein Parameter variiert wurde) die experimentellen Daten zusammen mit den Simulationsdaten in eine Datei schrieb. Diese Datei diente dann als Quelle für das Erstellen eines Tecplot-Layoutes, welches später in einem Skript an der richtigen Stelle abgelegt werden soll. Dieses Layout konnte nun zu mehreren verschiedenen Experimenten gelegt werden und nach Beendigung der Simulation mit einem Klick geöffnet werden.

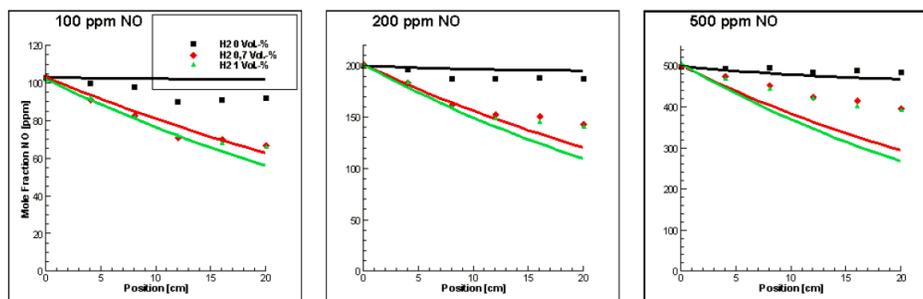


Abbildung 4.5: parallele Simulation mehrerer Experimente

5 Struktur der Daten in der Datenbank

5.1 Bestandteile eines Versuchspaketes in der Datenbank

In einem Versuchspaket kann sich sowohl nur ein einzelnes Experiment befinden, als auch eine ganze Versuchsreihe. Falls es sich um eine Versuchsreihe handelt muss es sich um gleichwertige Experimente handeln. Das heißt, dass bei allen Experimenten sowohl die gleichen Reaktoren verwendet werden müssen als auch die gleichen Komponenten darin vorkommen müssen. Die genaue Zusammensetzung der Komponenten kann variieren, auch kann bei einer Variation eine Komponente für ein einzelnes Experiment wegfallen.

Beispiel: Ein Versuch aus dem FVV-Projekt DeNO_x-Modell III

CO-Variation bei fetten Abgasbedingungen

Eingangsbedingungen

Gas	Konzentration
CO ₂ [Vol.-%]	7
C ₃ H ₆ [Vol.-ppm]	5000
H ₂ O [Vol.-%]	10
H ₂ [Vol.-%]	0,7
O ₂ [Vol.-%]	0,9
NO [Vol.-ppm]	0, 100, 200, 500
CO [Vol.-%]	0, 1,0, 2,1

Als Feed-Gas wurde N₂ verwendet. Die Experimente wurden mit einer verschachtelten Variation durchgeführt, bei welcher für jeden NO-Wert die CO-Werte variiert wurden.

Das Hill-System

Um es dem Programm möglich zu machen die vorkommenden Spezies aus einem Mechanismus mit den vorkommenden Spezies eines Experimentes zu vergleichen, muss ein einheitli-

5 Struktur der Daten in der Datenbank

ches System verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Hill-System verwendet. Das Hill-System ist eine Methode um die Reihenfolge der Atomsymbole in chemischen Formeln festzulegen. In der Summenformel werden die Elemente in der Reihenfolge C, H und dann alle weiteren Elemente in alphabetischer Reihenfolge geschrieben. Bei Verbindungen ohne Kohlenstoff werden die Elemente in streng alphabetischer Reihenfolge geschrieben, der Wasserstoff wird an entsprechender Stelle eingereiht. [17]

Da die Summenformel einer Spezies alleine nicht eindeutig ist, wurde hinter die jeweilige Formel der englische IUPAC-Name der entsprechenden Substanz als Kommentar geschrieben.

Beispielsweise: aus CH_3CO_2H (Essigsäure) wird $C_2H_4O_2$ #*Ethanoic acid*

5.1.1 Versuchspakete

In den Versuchspaketen werden alle versuchsspezifischen Daten abgelegt. Bei dem Namen für ein solches Paket muss darauf geachtet werden, dass der Name nicht zu allgemein, aber auch nicht zu detailliert und damit zu lang sein sollte. Wenn man beispielsweise ein Versuchspaket FVV-Projekt nennt, kann keiner wissen, was für Experimente durchgeführt wurden. Wenn man aber alle Details eines Experiment in den Namen packt, kann dieser zu lang und damit auch zu unübersichtlich werden. Für das Beispiel, das am Anfang dieses Abschnittes gezeigt wurde (CO-Variation bei fetten Abgasbedingungen) wäre ein Vorschlag *80Pt_Al2O3_NO_C3H6_CO-var_rich1_channel*. Im folgenden werden die enthaltenen Informationen erläutert. Am Anfang des Namens stehen Hinweise auf den verwendeten Reaktor. In diesem Beispiel handelt es sich um einen mit 80 g/ft^3 Platin beladenen Al_2O_3 -Washcoat-Katalysator. Als nächstes werden einige Spezies aufgeführt, welche für die wichtigsten erachtet werden. Hier NO und C_3H_6 (Propen). Darauf folgend steht eine Komponente, welche bei diesem Versuch variiert wurde (CO). danach eine allgemeinere Information darüber, dass es sich um eine fette Gaszusammensetzung handelt und zum Schluss noch der DETCHEM-code mit dem das Experiment modelliert wird (hier $DETCHEM^{CHANNEL}$)

channel.inp

Hier sind die zur Modellierung notwendigen Parameter, die nicht vom verwendeten Mechanismus sondern nur vom jeweiligen Experiment abhängen, definiert. Beispielsweise die Abmessungen des jeweiligen Reaktors und die Gaszusammensetzung der einströmenden

5 Struktur der Daten in der Datenbank

Spezies. Diese Datei muss so vorliegen, dass mit ihr unverändert eine Simulation gestartet werden kann. Näheres zu dem Inhalt dieser Datei kann aus dem DETCHEM-Manual [?] entnommen werden. Die für die Datenbank notwendigen Änderungen werden nun im folgenden erklärt:

```
1 <SPECIES>
2   <GASPHASE>
3     {include species.gas}
4   </GASPHASE>
5   <SURFACE name="Pt">
6     {include species.Pt}
7   <INITIAL>
8     Pt(S) *
9   </INITIAL>
10  </SURFACE>
11  #weitere Oberflächen wie Al2O3
12 </SPECIES>
```

Bei den Listen für die Spezies werden alle Spezies über einen *include*-Befehl eingefügt (Zeile 3 und 6). In den Zeilen 5 bis 10 wird eine Platinoberfläche definiert, für weitere Oberflächen (z.B. Al_2O_3 und/oder BaCO_3 sind äquivalente Zeilen notwendig. Auch die Oberflächenspezies werden über einen *include*-Befehl eingefügt.

```
1 <MECHANISM>
2   <SURFACE name="Speicher">
3     {include mechanism}
4   </MECHANISM>
```

Alle Mechanismen werden über einen *include*-Befehl, welcher die Datei *mechanism einliest* eingefügt werden

```
1 <INLET>
2   T0=298
3   u0=4.56
4   p=1.00e5
5   <MOLEFRAC>
6     CO      {get CO * 1e-2}
7     NO      {get NO * 1e-6}
8     CO2     {get CO2 * 1e-2}
9     O2      12e-2
10    C3H6    {get C3H6 * 1e-6}
11    H2O     10e-2
```

5 Struktur der Daten in der Datenbank

```
12      H2      {get H2 * 1e-2}
13      NO2     {get NO2 * 1e-6}
14      N2      *
15      </MOLEFRAC>
16 </INLET>
```

Die bei den Messdaten vorhandenen Werte, werden mit einem kleinen Skript (Abschnitt 5.1.1) in die Datei *variables.inp* geschrieben, welche über den Befehl „{include variables.inp}“ im Kopf der Input-Datei eingelesen werden.

Messdaten

Sie bilden das Kernstück der Datenbank. Mit diesen Werten werden die Simulationsergebnisse verglichen, um die Qualität eines Mechanismus zu überprüfen. Soweit möglich, werden auch die Anfangskonzentrationen für die Modellierung hier herausextrahiert (Abschnitt 5.1.1). Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit den experimentellen Daten des FVV-Projektes DeNO_x-Modell III [20] gearbeitet. Hier sind in einer Excell-Tabelle sehr viele Experimente, wobei in diesem Beispiel für jedes Tabellenblatt (jeweils ein anderer NO-Wert) eine eigene Datei geschrieben wurde.

species.gas

Hier werden alle Gasphasenspezies aufgelistet, welche bei dem Experiment vorkommen. Es sind nur diese gemeint, welche in den Reaktor eingeleitet werden. Es werden auch diese Komponenten aufgeführt, die gemessen wurden, falls dadurch zusätzliche Einträge entstehen. Die Benennung der Spezies wird nach dem oben genannten Hill-System durchgeführt, um eine einheitliche Benennung zu erreichen.

thermdata

Diese Datei beinhaltet die thermodynamischen Daten der im Experiment auftretenden Spezies. Dieses umfasst die Enthalpie, die Entropie und die Wärmekapazität im NASA Gleichgewichts-Code. Für eine detailliertere Beschreibung sei hier auf das DETCHEM-Manual [?] verwiesen.

5 Struktur der Daten in der Datenbank

moldata

Diese Datei beinhaltet die molare Masse und die Parameter der kinetischen Gastheorie. Für eine genauere Beschreibung sei hier ebenfalls auf das DETCHEM-Manual [3] verwiesen.

surfaces

In dieser Datei werden alle Oberflächen aufgelistet, die in dem, bei dem Versuch verwendeten Reaktor, vorkommen. Hier handelte es sich um Autoabgaskatalysatoren, bei denen alle einen Aluminiumoxid-Washcoat besaßen, welche auch bei den Oberflächen aufgelistet werden.

info

Zu jedem Experimentpaket muss es auch eine Informationsdatei geben, in welcher Informationen über das jeweiligen Versuche stehen. Hier finden sich die Bedeckung des Katalysators als auch eine Literaturangabe des Experiments. Zudem steht hier die genaue Gaszusammensetzung. Hier ein Beispiel für eine solche Beschreibung:

Experiment

- Pt/Al₂O₃ catalyst, 80 $\frac{g}{ft^3}$ Pt
- steady-state experiments
- FVV-Projekt DeNO_x-Modell III 2004 - 2006
- experiments performed at following temperatures: 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 °C

Experimental Conditions

	gas	concentration
inlet	CO [vol. %]	0, 0.04, 0.08
	NO [vol. ppm]	0, 100, 200, 500
	CO ₂ [vol. %]	7
	O ₂ [vol. %]	0.9
	C ₃ H ₆ [vol. ppm]	60
	H ₂ O [vol. %]	10
	H ₂ [vol. %]	0.7
	N ₂	balance
space velocity [$\frac{1}{h}$]	standard conditions	40000
temperature range [°C]		150 - 450
preset temperatures*		250, 350, 450
preset NO-values*		0**, 100, 200, 500
number of experiments***		12
number of preset experiments***/*		9

*for the simulation

**without plot

***for each temperature

Literature

- FVV-Abschlussbericht DeNO_x-Modell III, 2008

Eine solche Informationsdatei sollte immer beginnen mit *info_ "Name"*.

run-script (go)

Mit einem solchen run-script wird die Simulation gestartet. Mit ihm werden für die Simulation notwendigen Daten aus den Messdaten geschnitten und für die input-Datei zur Verfügung gestellt. Im folgenden werden ein paar Zeilen eines solchen Skriptes dargestellt und erläutert:

go:

```
1 #!/bin/bash
2 TLIST='250 350 450'
3 for T in $TLIST
4     do
5     mkdir $T'C'
6     cd $T'C'
7     echo "T=$T > shvariables.sh
8     clusterjob "runMCO_"$T ../single_run.sh 1 @ictzcl01 X2-4600
9     cd ..
10 done
```

In diesem Skript wird eine Temperaturliste erzeugt (Zeile 2) für welche die Simulation gestartet werden soll. Für jede dieser Temperaturen wird ein Verzeichnis erstellt (Zeile 5), in welchem ein neues Skript (hier: *single_run.sh*) als Clusterjob gestartet wird (Zeile 8), nachdem die Temperatur für eine Nutzung durch andere Skripte in einer separaten Datei (*shvariables.sh*) gespeichert wurde (Zeile 7). Der Name dieses Jobs lautet *runMCO_ \$T* wobei das \$T der Wert der jeweiligen Temperatur ist. Der letzte Eintrag dieses Clusterjobs (*X2-4600*) ist eine Einschränkung für die verwendeten Computer, da hier nur auf diejenigen zugegriffen wird, auf welchen das Programmpaket *Python* gespeichert ist.

5 Struktur der Daten in der Datenbank

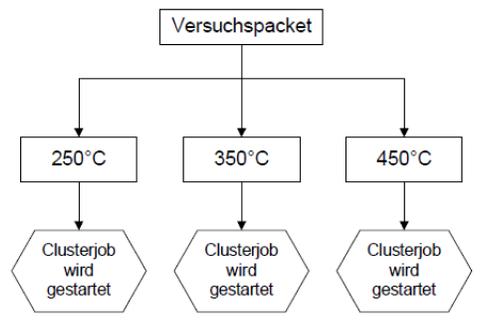


Abbildung 5.1: Schaubild des run-scriptes

single_run.sh:

```
1  #!/bin/bash
2  source shvariables.sh
3  NOLIST="100 200 500"
4  COLIST="0 0.04 0.08"
5  cp ../report/CO-Var-Mager.lay .
6  for NO in $NOLIST
7    do
8    mkdir $NO"_ppm_NO"
9    cd $NO"_ppm_NO"
10   for CO in $COLIST
11     do
12     mkdir $CO"_Vol%_CO"
13     cd $CO"_Vol%_CO"
14     -sf ../../../../* .
15 #####
16     let A=100
17     let B=50
18     let C=18
19     let X=$T-$A
20     let Y=$X/$B
21     let Tset=$Y*$C
22     if [ $CO == 0 ]
23       then
24       let Spaltea=1
25       let Spalteb=7
26     elif [ $CO == 0.04 ]
27       then
```

5 Struktur der Daten in der Datenbank

```
28     let Spaltea=8
29     let Spalteb=14
30     else
31     let Spaltea=15
32     let Spalteb=21
33     fi
34     cat ../../../../daten/daten_${NO}“_ppm_NO.txt“ | head -$Tset | tail -18 |
head -9 | cut -f${Spaltea}-${Spalteb} > Messwerte.txt
35 #####
36     echo “{define T ““$T“}“> variables.inp
37     input.sh
38     ${DETCHEM_BIN}/channel_limex
39     report/report_NO.py
40     cd ..
41 done
42 ../../merge.py
43 cd ..
44 done
```

In Zeile 2 wird die in dem vorherigen Skript geschriebene Datei *shvariables.sh* eingelesen, welche die Temperatur beinhaltet. Es werden zwei Listen erstellt, eine für NO-Werte und eine für verschiedene CO-Werte (Zeile 3 + 4), für die die Simulationen gestartet werden sollen. An dieser Stelle wird nun auch ein vorher erstelltes Tecplot-Layout gespeichert (Zeile 5). In den darauffolgenden Programmzeilen wird für jeden NO-Wert ein Verzeichnis erstellt, in welchem wiederum jeweils für jeden CO-Wert ein Verzeichnis erstellt wird (Zeile 6 bis 13). In jeden dieser Ordner werden nun alle Daten (vom Experiment und der Mechanismen) verlinkt (Zeile 14). Da im Rahmen dieser Arbeit mit Tabellen mit mehreren Experimenten gearbeitet wurde (siehe Tabelle 4.3 auf Seite 41), wird nun in Abhängigkeit von der Temperatur und der CO-Werte der richtige Datensatz herausgeschnitten und in eine separate Datei (Messwerte.txt) geschrieben (Zeile 16 bis 34). Die Temperatur wird in Zeile 36 in eine neue Datei variables.inp geschrieben. Dies ist die Datei, aus der alle variablen Parameter für die Simulation zur Verfügung gestellt werden. Die Simulation des Katalysators wird in Zeile 38 gestartet. Nach der Simulation werden abschließend noch zwei kleinere Skripte zur Datenaufbereitung gestartet, welche für das vorhin eingefügte Tecplot-Layout verwendet werden: Mit dem Skript *report_NO.py* (Zeile 39) wird (in diesem Beispiel) der NO-Wert in Abhängigkeit der Kanallänge in eine Datei geschrieben und in Zeile 42 werden für jeweils einen NO-Wert alle drei Dateien für die CO-Konzentrationen in einer Datei zusammengefasst.

5 Struktur der Daten in der Datenbank

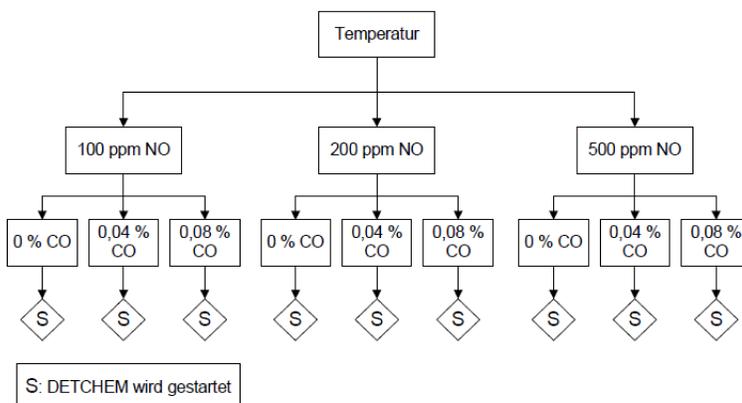


Abbildung 5.2: Schaubild des Skriptes *single_run*

input.sh:

```
1 !/bin/bash
2 #get CO-value
3 echo “{‘define CO ‘‘cat Messwerte.txt | head -4 | tail -1 | cut -f2’}“ >>
variables.inp
```

Diese drei Befehlszeilen müssen entsprechend für alle in den Messdaten vorhandenen Spezies formuliert und die Zahl bei dem Befehl *cut* entsprechend angepasst werden

5.1.2 Mechanismuspakete

In dem Mechanismusverzeichnissen werden Beispielmehanismen abgelegt. Im Namen dieser Verzeichnisse ist die Oberfläche, für welche er formuliert wurde, enthalten sein (Beispiele *mech_Pt* für Mechanismen, die an einer Platinoberfläche ablaufen, oder *mech_Al2O3* für Mechanismen auf einem Al₂O₃-Washcoat.

Mechanismus im DETCHEM-Format

Hier ist der Mechanismus im DETCHEM-Format abgelegt, er kann aus Elementar- und/oder aus Globalreaktionen bestehen.

moldata

Die Datei moldata entspricht der gleichnamigen Datei eines Experimentpaketes. Hier sind die entsprechenden Daten aller Spezies aufgelistet, die im Mechanismus vorkommen.

thermdata

Auch die Datei thermdata entspricht ihrem Aufbau her, der entsprechenden Datei aus einem Experimentpaket.

species.gas

Hier werden alle Gasphasenspezies aufgeführt, die im Mechanismus vorkommen. Diese können von den Gasphasenspezies, die in dem entsprechendem exp-Verzeichnis aufgeführt sind abweichen. Beispielsweise können hier zusätzliche Radikal-Spezies vorkommen, welche beim Experiment nicht aufgeführt werden. Dies ist das Verzeichnis, welches zum Herausfinden der Experimente herangezogen wird. Alle hier aufgeführten Verbindungen - nach dem Hill-System beschrieben und mit den englischen IUPAC-Namen - werden ausgelesen und mit den Gasphasenspezies von allen in der Datenbank befindlichen Experimente verglichen. Die Experimente mit der größten Übereinstimmung werden dann für den Benutzer aufgelistet.

species."Oberfläche"

(z.B.: species.Pt) Hier werden alle Spezies aufgeführt, die an die entsprechende Oberfläche gebunden sind. Hier wären es zum Beispiel alle an Platin gebundenen Verbindungen.

(z.B. Pt, Pt-O, Pt-OH)

surfaces

Hier werden alle verschiedenen Oberflächen aufgelistet, die im Mechanismus berücksichtigt werden.

6 Arbeiten mit der Datenbank

Zur Überprüfung eines Mechanismus muss der Benutzer seinen Mechanismus in ein Mechanismuspaket wie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben einbinden. Dieses Paket wird dann auf der entsprechenden Plattform hochgeladen. Die Plattform nimmt nun die beiden Dateien *species.gas* und *surfaces* und vergleicht diese mit den entsprechenden Dateien von allen Experimenten. Bei genügend großer Übereinstimmung wählt die Datenbank die Experimente aus und fügt sie in eine Auswahlliste hinzu, in der die Experimente mit ihren beteiligten Spezies und ihren Oberflächen übersichtlich angezeigt werden (siehe auch Abb. 6.1). Hier kann sich der Benutzer jetzt über die Informationsdateien über die jeweiligen Experimente informieren und die gewünschten Experimente auswählen. Nach dieser Auswahl sucht die Plattform Mechanismen für die jeweiligen Oberflächen. Auf einer neuen Seite, werden nun alle ausgewählten Experimente aufgelistet (siehe auch Abb. 6.2) und für jede Oberfläche eine Spalte verwendet. Für jede dieser Oberflächen hat der Benutzer jetzt mehrere Möglichkeiten: (In der Abbildung mit einer Drop-Down-Box angedeutet)

Er kann

1. aus den passenden Mechanismen von der Datenbank einen auswählen, welcher dann zusätzlich zu dem bereits hochgeladenen Mechanismus verwendet wird.
2. einen weiteren Mechanismus auf die Datenbank hochladen, wobei er bei dieser Option anschließend einen Pfad angeben muss, wo sich der weitere Mechanismus befindet.
3. alle Experimente ohne einen weiteren Mechanismus für diese Oberfläche simulieren, evtl weil diese Oberfläche bereits in dem vorher schon hochgeladenen Mechanismus berücksichtigt wurde.

Bei den Experimenten wird in der Spalte von der jeweiligen Oberfläche angezeigt, ob diese Oberfläche in dem jeweils verwendeten Reaktor, enthalten ist und somit der Mechanismus der oben ausgewählt wird für dieses Experiment berücksichtigt und verwendet wird.

Der Benutzer lädt einen Mechanismus hoch und ein Programm vergleicht die vorher extrahierte Datei *species.gas* des Mechanismus mit den *species.gas*-Dateien aller *exp*-Verzeichnisse

6 Arbeiten mit der Datenbank

der auf der Plattform befindlichen Experimente. Die Experimente mit der größten Übereinstimmung werden nun dem Benutzer angezeigt und er kann sich in Textdateien über die jeweiligen Versuche informieren. Nach dem Auswählen der Versuche und dem Auslesen der Daten werden die Simulationen gestartet.

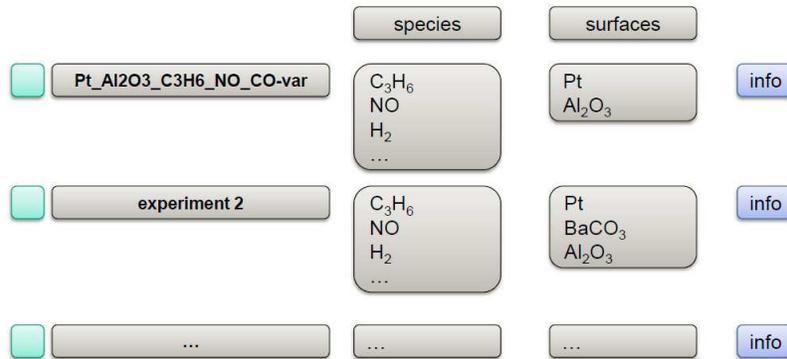


Abbildung 6.1: Beispielhafte Anzeige der Versuchsliste

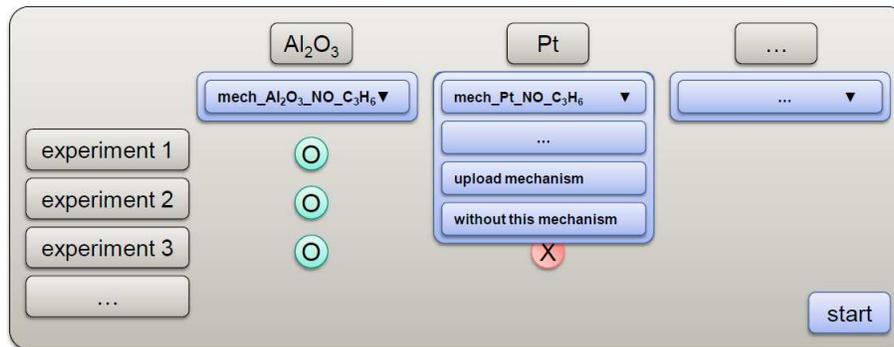


Abbildung 6.2: Beispielanzeige der ausgewählten Experimente

Tabellenverzeichnis

2.1	Typische Rohabgaszusammensetzung [15]	15
4.1	Übersicht über die verwendeten Katalysatoren des FVV-Projektes <i>DeNo_x-Modell III</i> [20]	39
4.2	Gaszusammensetzung der stationären Magerphase	39
4.3	Gaszusammensetzung der stationären Fettphase 1	39
4.4	Gaszusammensetzung der stationären Fettphase 2	40
4.5	Gaszusammensetzung der mager-/fett-Wechselversuche	40
4.6	Messwerte.txt	42

Abbildungsverzeichnis

1.1	<i>Vulkan-Plot</i> für den Zerfall von Ameisensäure	9
2.1	(a) Otto-Prozeß; (b) Diesel-Prozeß [19,26]	14
2.2	Schadstoffemissionen in Anhängigkeit vom Luftverhältnis bei Otto-Motoren [14]	16
2.3	Chemische Umsetzung von NO _x in der Atmosphäre [8]	17
2.4	Kohlenwasserstoffquellen im Brennraum [16]	18
2.5	Der Aufbau eines typischen Abgaskatalysators [19]	20
2.6	Schadstoffemission in Abhängigkeit vom Luftverhältnis λ bei Otto-Motoren [10]	21
2.7	Dieseloxydationskatalysator [2]	22
2.8	Funktionsweise eines NO _x -Speicherkatalysators [10]	23
2.9	Dieselpartikelfilter [1]	24
3.1	Prozesse in einem Kanal eines Wabenkatalysators [22]	25
3.2	Aufsicht auf die Kanäle eines unbeschichteten Wabenkatalysators (links) und TEM-Ansicht eines beschichteten Einzelkanals (rechts) [8]	33
4.2	Katalysatorscheibchen	37
4.1	Aufbau eines Flachbettreaktors [20]	38
4.3	Versuchstabellen FVV-Projekt, Katalysator: Pt/Al ₂ O ₃ , Bedingungen: Mager	41
4.4	Modellierung eines einzelnen Experiments	43
4.5	parallele Simulation mehrerer Experimente	43
5.1	Schaubild des run-scriptes	51
5.2	Schaubild des Skriptes <i>single_run</i>	53
6.1	Beispielhafte Anzeige der Versuchsliste	56
6.2	Beispielanzeige der ausgewählten Experimente	56

Literaturverzeichnis

- [1] http://www.autosieger.de/images/articles/opel_diesel-partikelf_gr_3.jpg. 10.1.2011
- [2] http://www.icvt.uni-stuttgart.de/forschung/akt_projekte/abgas.html. 9.1.2011
- [3] AL, Deutschmann et: *DETCHEM, version 2.3*. www.detchem.com, 2011
- [4] BARBARA, Urban: *Wilhelm Ostwald - Biografie und Leistung*. <http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/ostwald/ostwald.htm>, 10.1.2011
- [5] BERZELIUS, J.: Jahres-Bericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften. In: *Jber. Chem.* 15 (1983), S. 242–244. – übersetzt von F. Wöhler
- [6] BRINKMEIER, C. ; OPFERKUCH, F. ; TUTTLIES, U. ; SCHMEISSER, V. ; BERNNAT, J. ; EIGENBERGER, G.: Autoabgasreinigung - eine Herausforderung für die Verfahrenstechnik. In: *Chemie Ingenieur Technik* 77 (2005), Nr. 9, S. 1333–1355
- [7] CHAN, D.: *Mechanismusentwicklung für die Umsetzung von NO zu NO₂ über Platin*. 2010
- [8] CHATTERJEE, D.: *Detaillierte Modellierung von Abgaskatalysatoren*, Universität Heidelberg, Diss., 2001
- [9] CHATTERJEE, D. ; DEUTSCHMANN, O. ; WARNATZ, J.: Detailed surface reaction mechanism in a three-way catalyst. In: *Faraday Discuss.* 119 (2001), S. 371–384
- [10] COOP, J.: *Detaillierte Modellierung der Pt-katalysierten Schadstoffminderung in Abgasen moderner Verbrennungsmotoren*, Universität Karlsruhe (TH), Diss., 2008
- [11] DEUTSCHMANN, O. ; KNÖZINGER, H. ; KOCHLOEFL, K. ; TUREK, T.: Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2009)
- [12] DEUTSCHMANN, O. ; VOTSMEIER, M.: Modellierung und Simulation chemischer Reaktoren: Beispiel Abgaskatalyse. In: *Chemie Ingenieur Technik* 82 (2010)

Literaturverzeichnis

- [13] ERTL, G.: In: *Adv. Catal.* 45 (2000)
- [14] ERTL, G. ; KNOEZINGER, H. ; (HERAUSGEBER), J. W.: *Handbook of Heterogenous Catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim, 2008
- [15] HAGELÜCKEN, C.: *Autoabgaskatalysatoren*. Expert Verlag, Renningen, 2001
- [16] HEYWOOD, J. B.: *Internal combustion engine fundamentals*. McGraw-Hill, New York, 1988
- [17] HILL, Edwin A.: On A System Of Indexing Chemical Literature; Adopted By The Classification Division Of The U. S. Patent Office. In: *J. Am. Chem. Soc.* 22 (1900), Nr. 8
- [18] LANGMUIR, I.: Chemical reactions at low pressures. In: *J. Am. Chem. Soc.* 37 (1915), S. 1139–1167
- [19] MLADENOV, N.: *Modellierung von Autoabgaskatalysatoren*, Universität Karlsruhe (TH), Diss., 2009
- [20] SCHMEISSER, V. ; KOOP, J.: *DeNO_x-Modell III - Abschlussbericht*. 2008
- [21] SCHWAB, G. M.: *Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik*. Springer Berlin, 1931
- [22] TISCHER, S.: *Simulation katalytischer Monolithreaktoren unter Verwendung detaillierter Modelle für Chemie und Transport*, Universität Heidelberg, Diss., 2004
- [23] TISCHER, S.: *Vorlesung: Numerische Simulation heterogener reaktiver Prozesse*. WS 10/11
- [24] TROVARELLI, A.: Catalytic Properties of Ceria and CeO₂ Containing Materials. In: *Catalysis Reviews* 38 (1996), Nr. 4, S. 439–520
- [25] UMWELTBUNDESAMT: www.umweltbundesamt-umwelt-deutschland.de
- [26] URLAUB, A.: *Verbrennungsmotoren -Grundlagen -Verfahrenstheorie -Konstruktion*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995
- [27] WARNATZ, J. ; MAAS, U. ; DIBBLE, R. W.: *Verbrennung-Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung*. 3. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001