

Modellierung von Abgaskatalysatoren

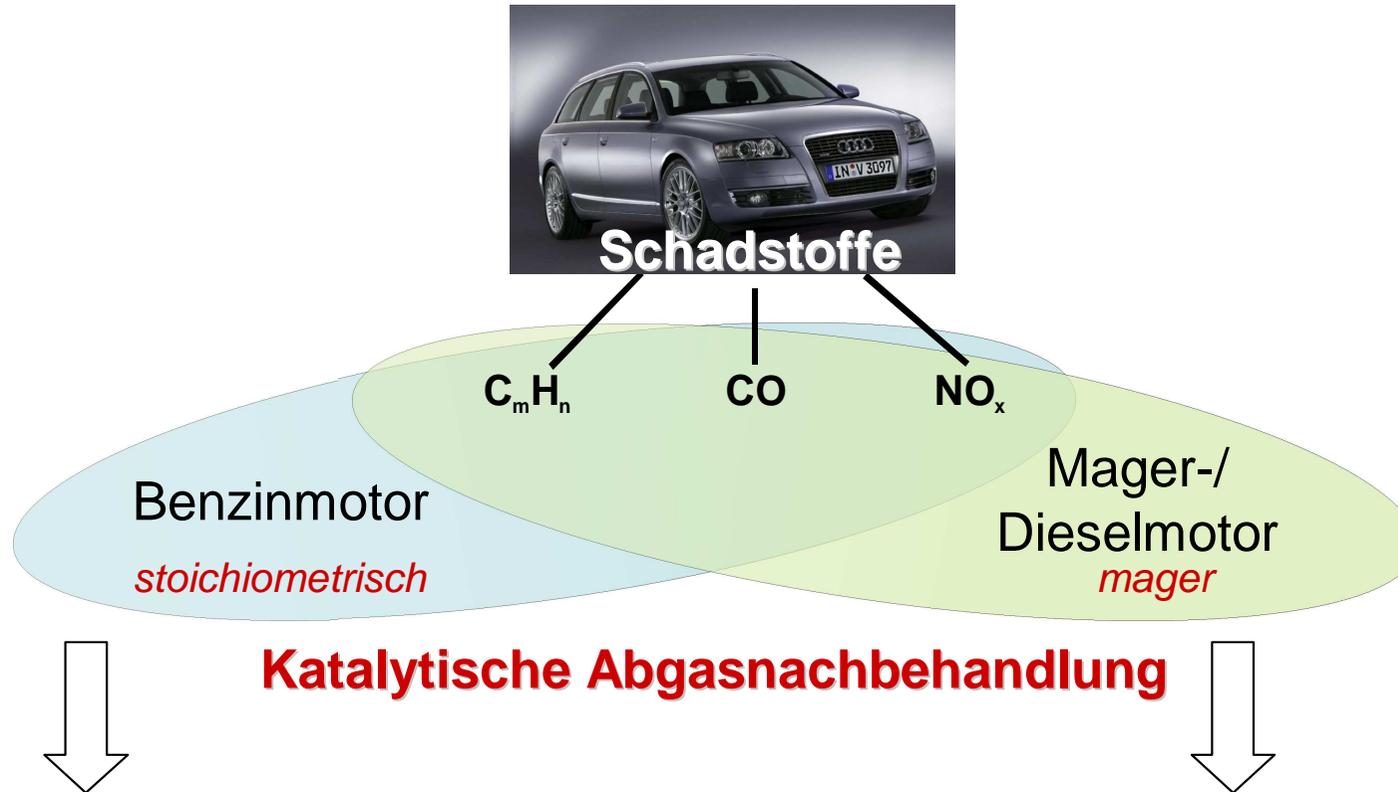
am Beispiel des

NO_x-Speicher-katalysators

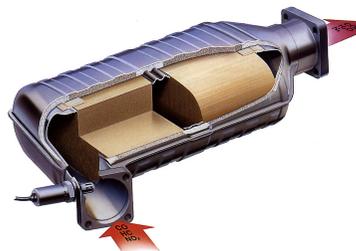
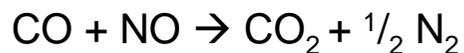
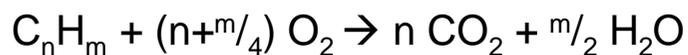
Jan Koop, Olaf Deutschmann

Universität Karlsruhe (TH)
Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

Schadstoffbildung bei der motorischen Verbrennung



3 - Wege - Katalysator



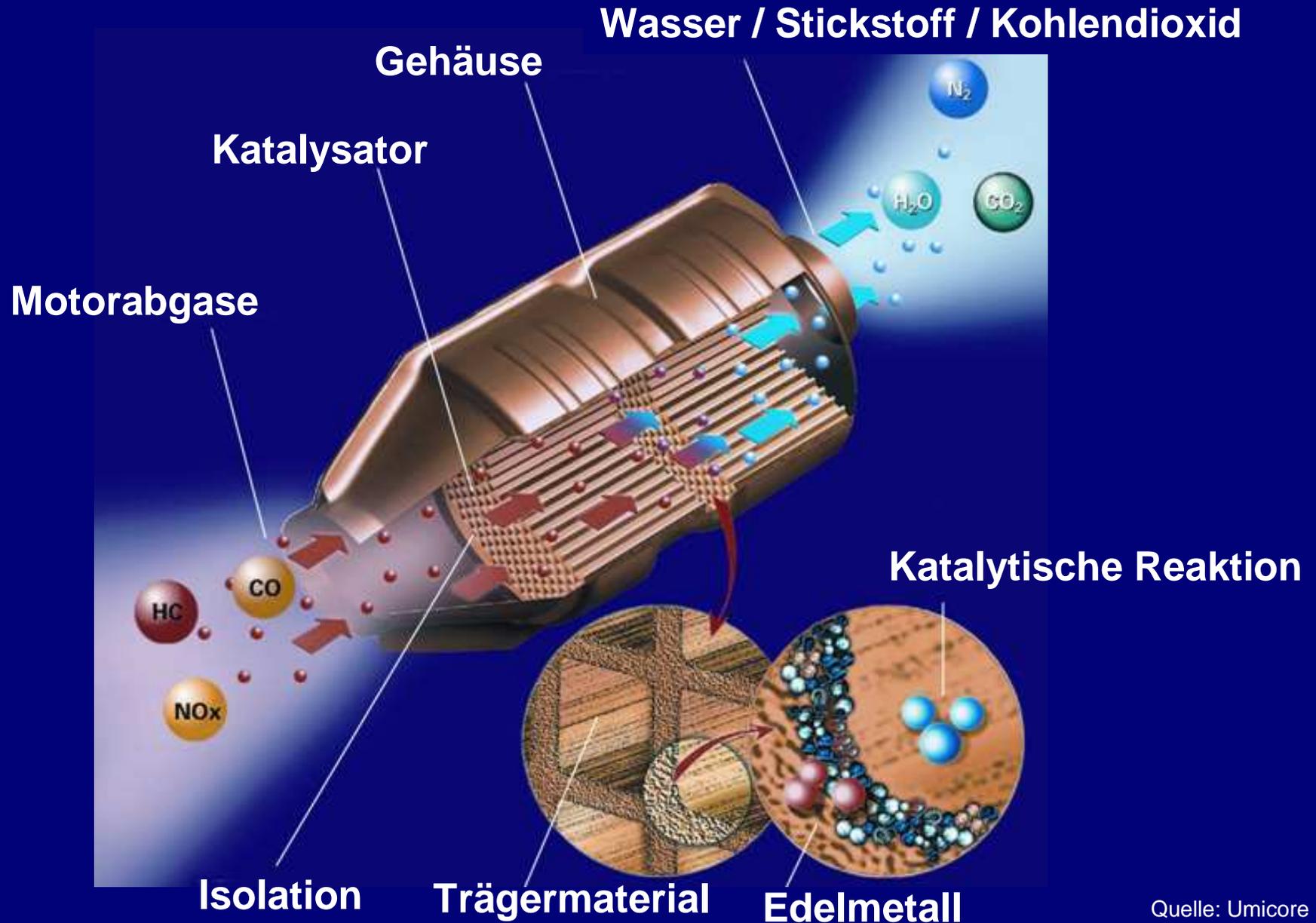
DeNOx - Katalysator

- SCR - Verfahren

- Speicher/Reduktions-Katalysatoren

- Partikelfilter

Funktionsweise des Abgaskatalysators

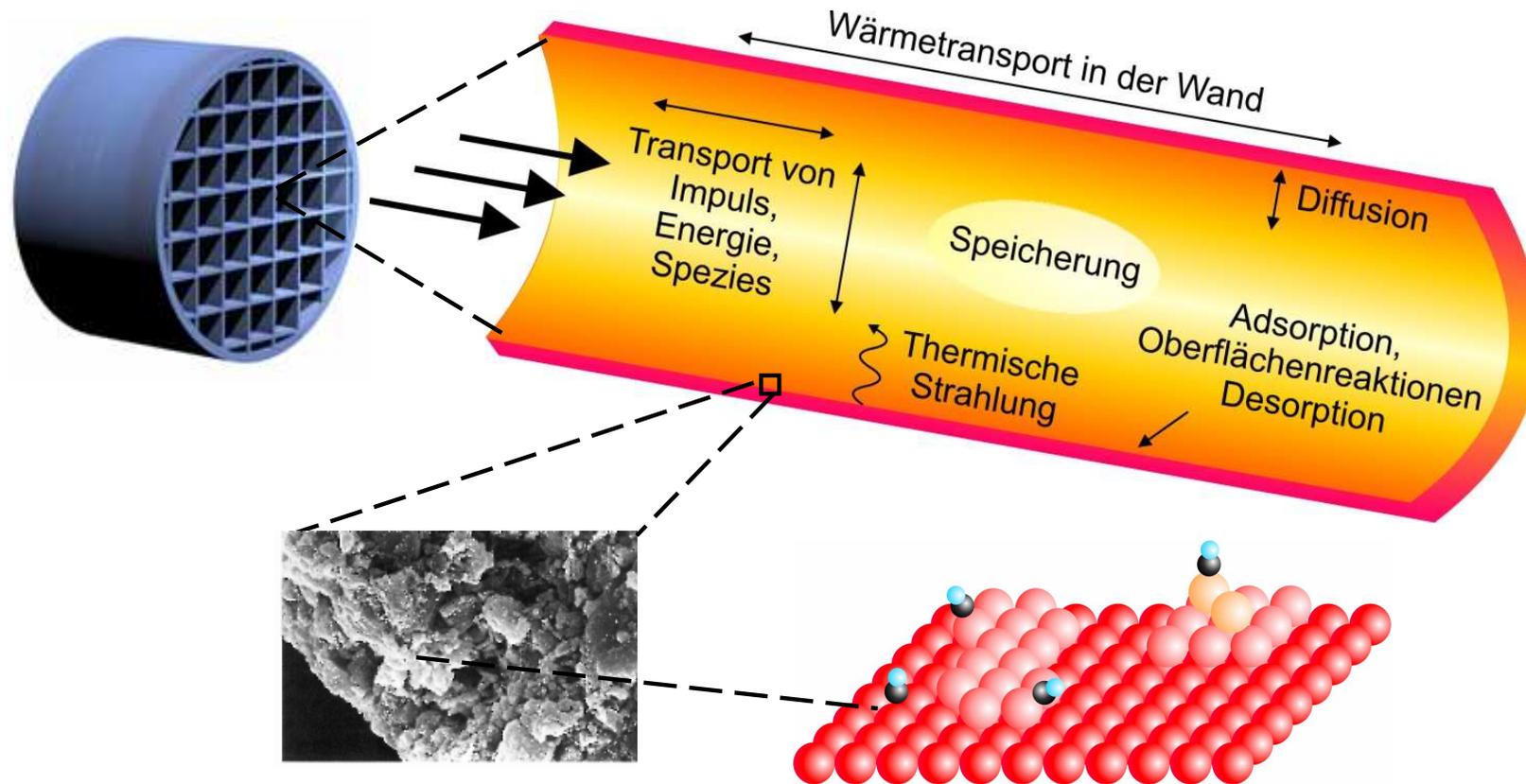


Quelle: Umicore

Modellierung und Simulation von Abgaskatalysatoren: Kopplung der katalytischen Reaktionen mit Massen- und Wärmetransport

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

Universität Karlsruhe (TH)



Modellierung der Strömung:

- ❑ Navier-Stokes-Gleichungen mit Boundary-Layer Ansatz

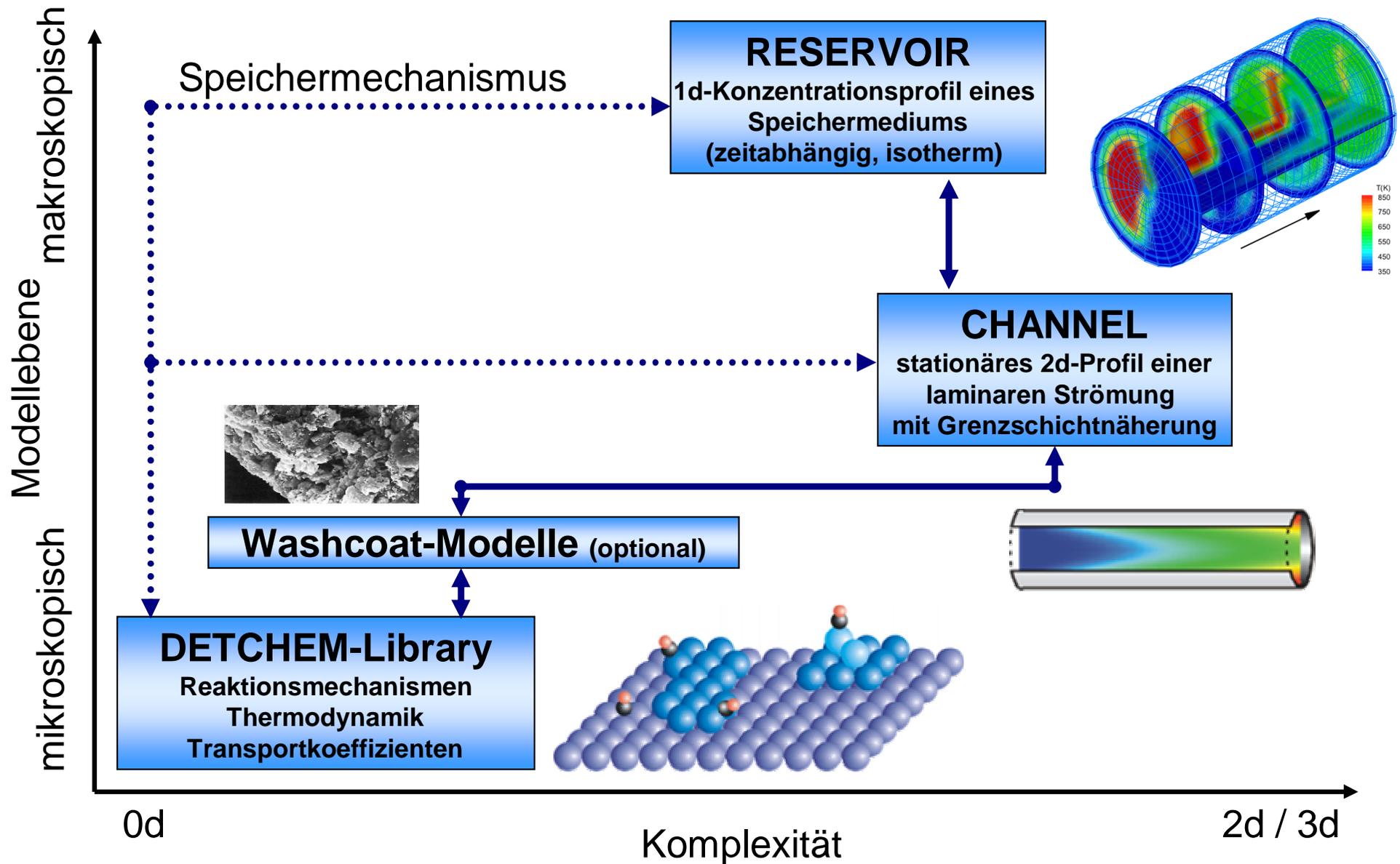
(Raja, L.; O. Deutschmann, et al. (2000). *Catalysis Today* 59(1-2): 47-60)

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

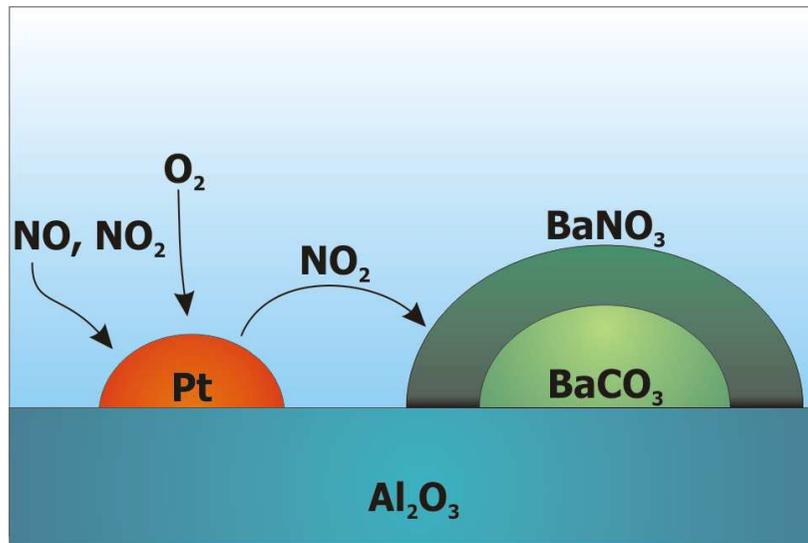
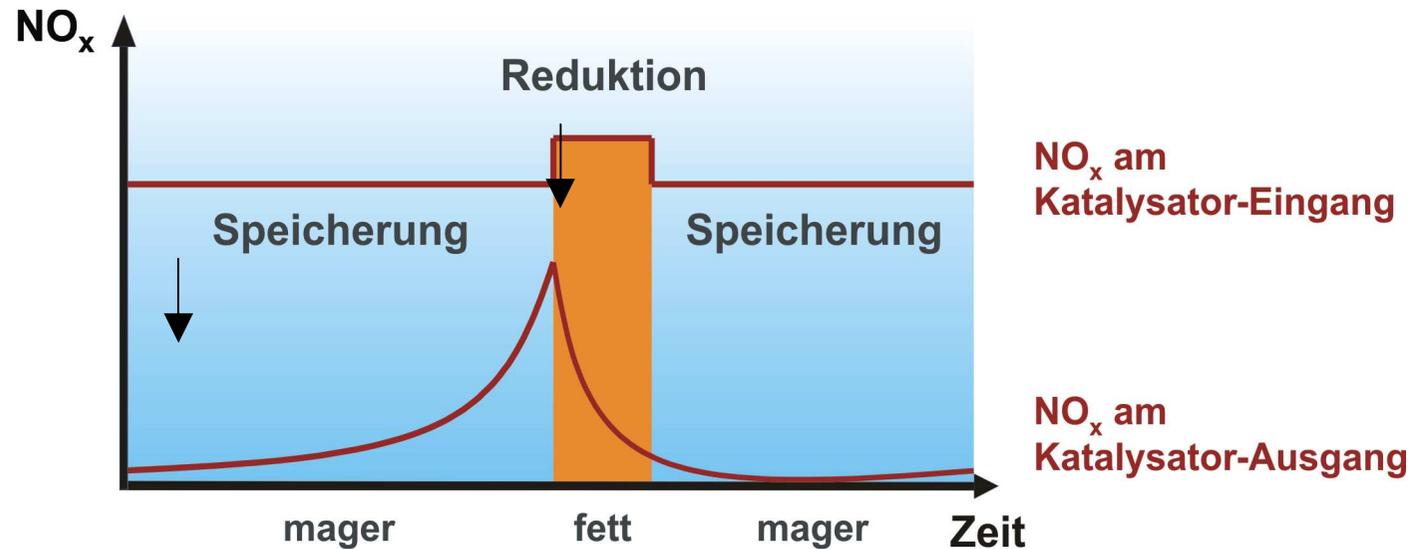
Programm-Paket DETCHEM^{RESERVOIR} (Version 2.0)

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

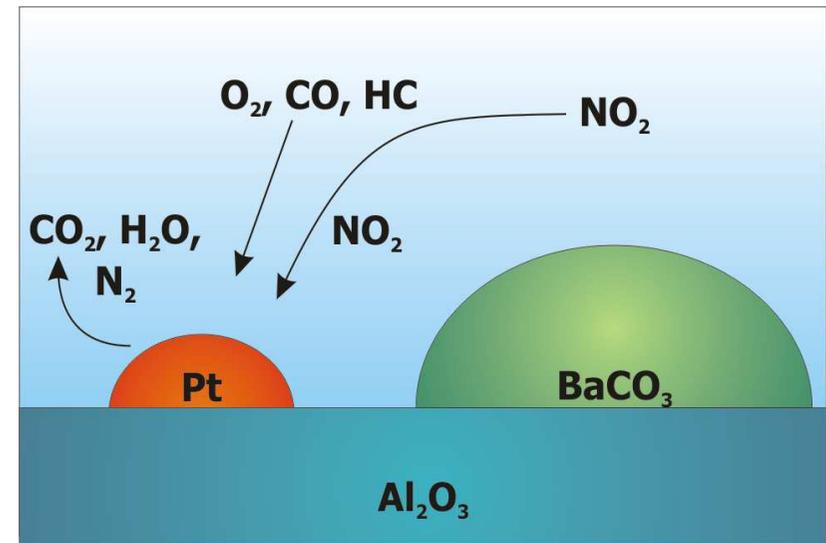
Universität Karlsruhe (TH)



NO_x Speicher/Reduktionskatalysator



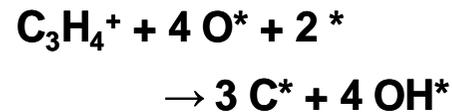
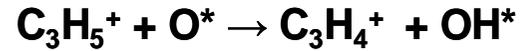
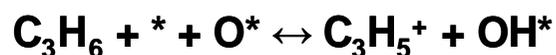
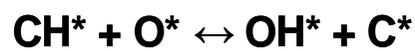
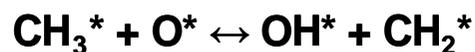
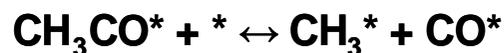
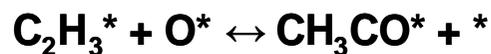
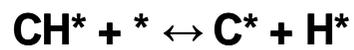
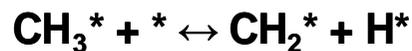
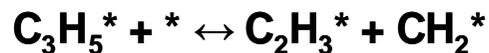
Magerphase – O₂ Überschuss



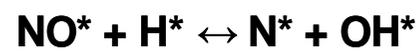
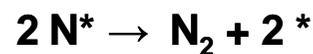
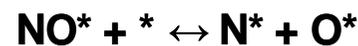
Fettphase – O₂ Defizit

Auf dem molekularen Geschehen basierender Reaktionsmechanismus an Platin

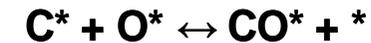
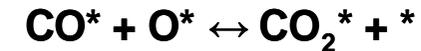
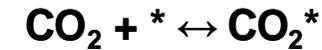
HC-Zersetzung:



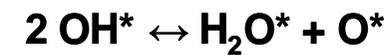
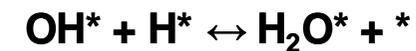
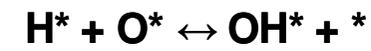
N-O-Reaktionen:



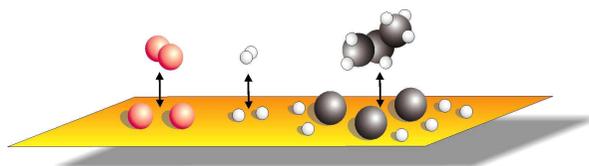
C-O-Reaktionen:



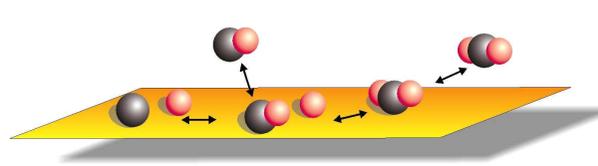
H-O-Reaktionen:



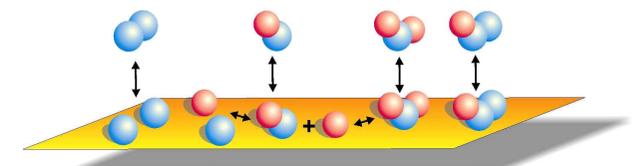
Chatterjee, D., O. Deutschmann, et al. (2001). *Faraday Discussions* 119 :371-384



Kohlenwasserstoffe



Kohlenmonoxid

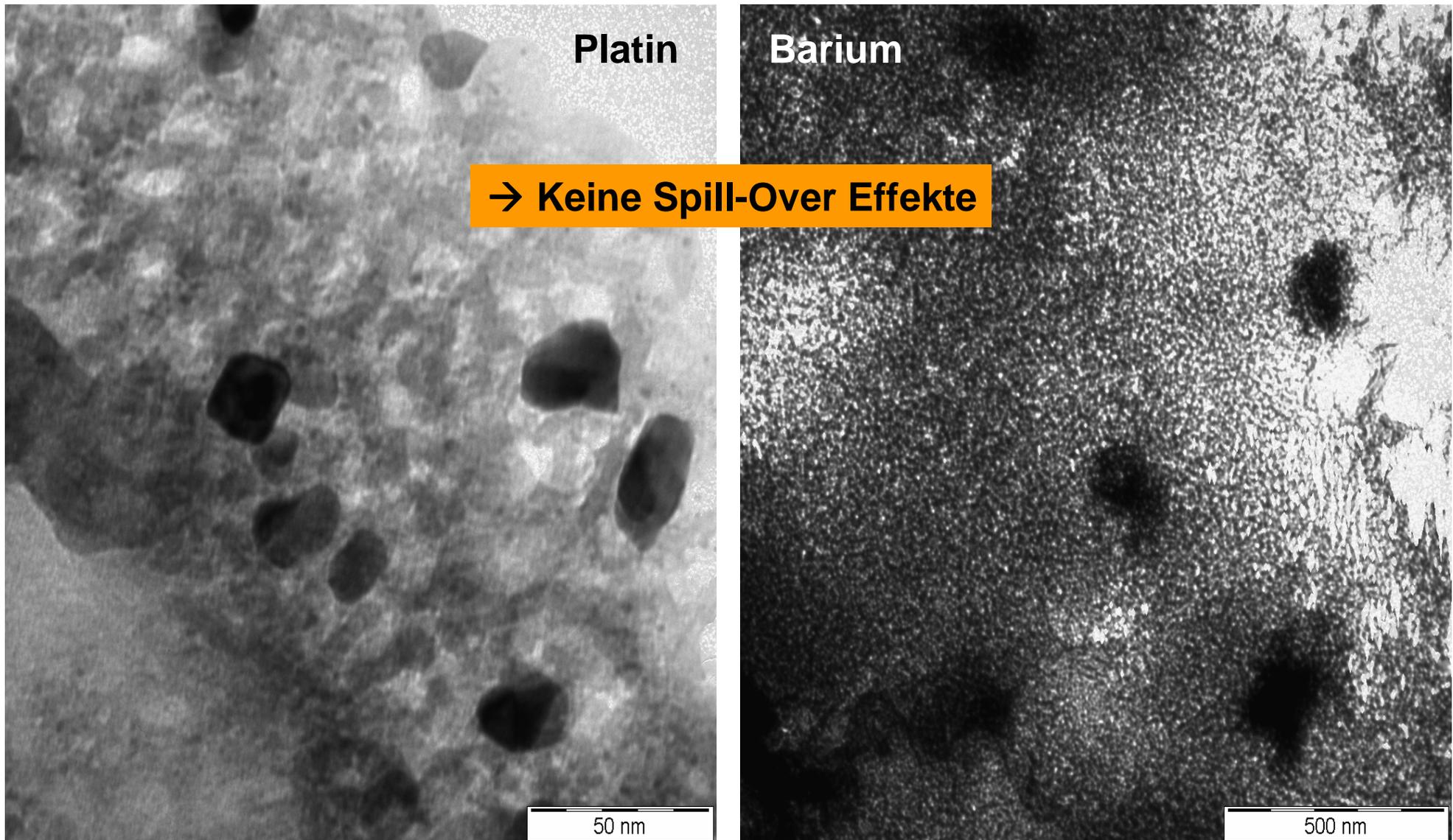


Stickstoffmonoxid

TEM Aufnahme von Platin und Barium Partikeln Pt/Ba/Al₂O₃ Katalysator (konditioniert)

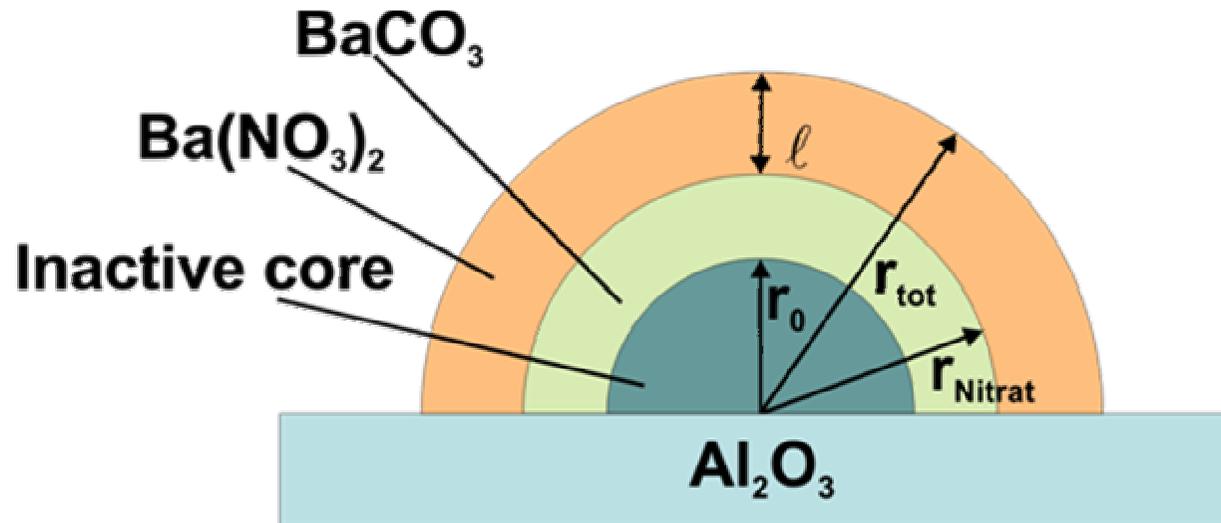
Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

Universität Karlsruhe (TH)



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

Speicher-/Reduktionreaktionen von NO_x an Barium Shrinking Core Modell mit Inactive Core

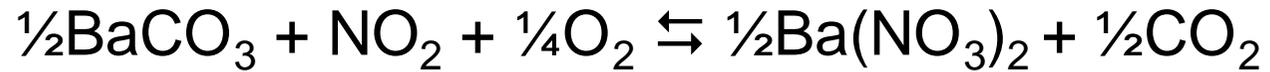


$$R_{diff} = 4\pi r^2 * D_S * \frac{\partial c}{\partial r}$$

An der Stelle: $r = r_{Nitrat}$

$$\dot{r}_{NO_2-O_2-Ba} * A_{Kugel} = R_{diff}$$

Speicher-/Reduktionreaktionen von NO_x an Barium Shrinking Core Modell mit Inactive Core



$$\dot{r}_{\text{NO}_2\text{-O}_2\text{-Ba}} = \tilde{k}_f * c_{\text{NO}_2} * c_{\text{O}_2}^{1/4} * \Theta_{\text{BaCO}_3} - \tilde{k}_b * c_{\text{CO}_2}^{1/2} * \Theta_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}$$



$$\tilde{k}_f = \frac{k_f}{1 + k_f * \tau}$$



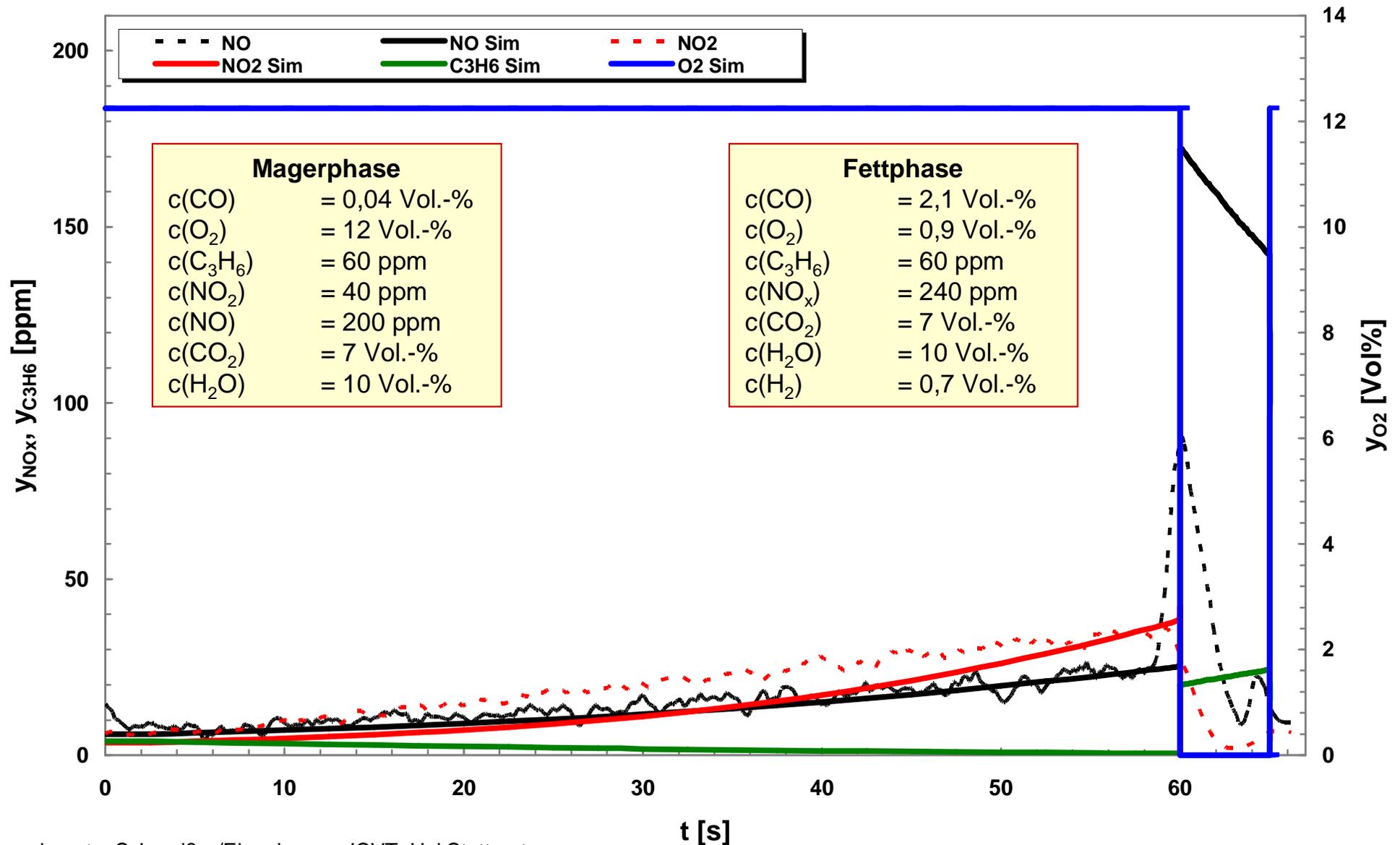
$$\tilde{k}_b = \frac{k_b}{1 + k_f * \tau}$$

$$k_f = A_f * T^\beta * e^{-\frac{E_{a,f}}{RT}}$$

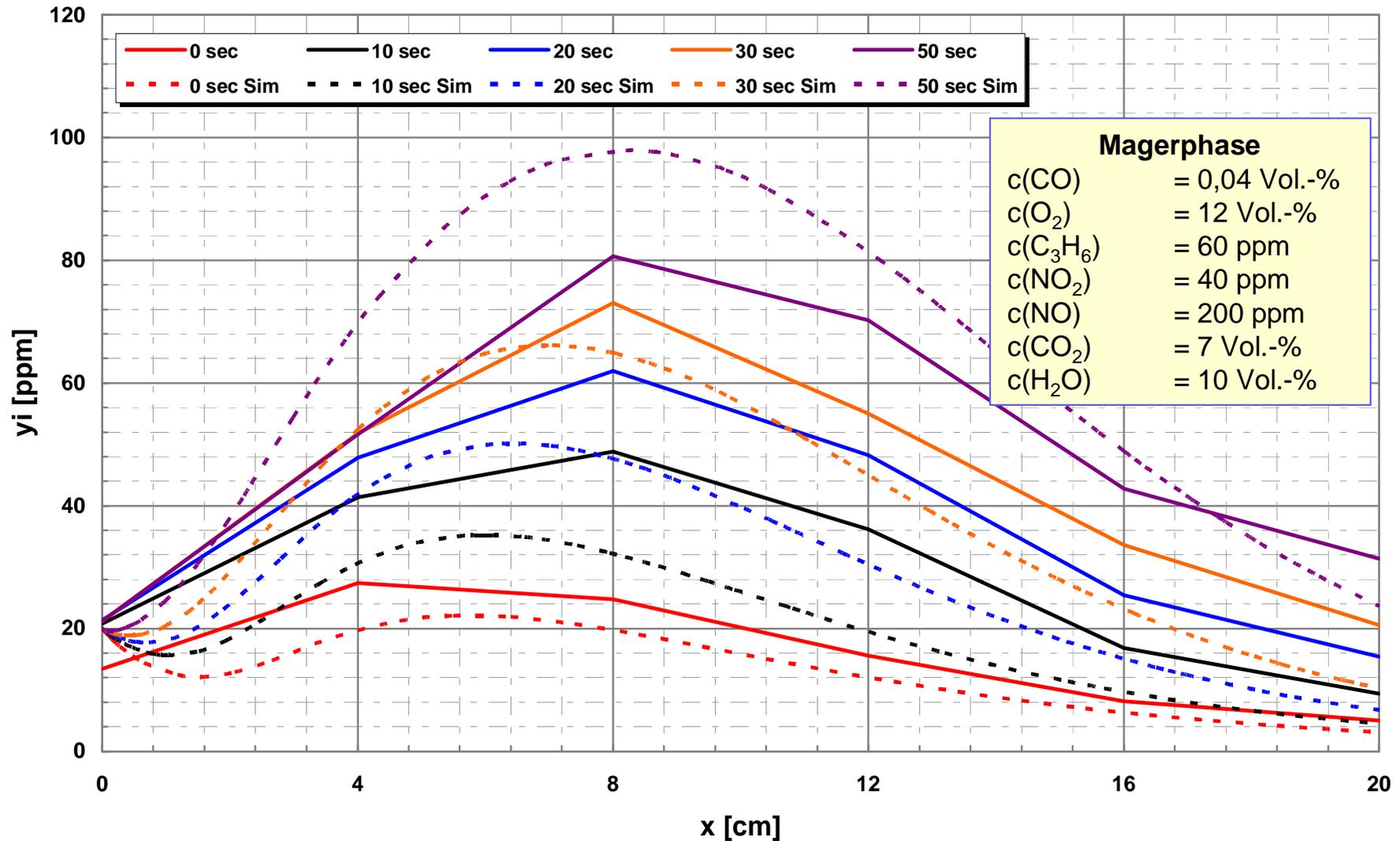
$$k_b = \frac{k_f}{K_{\text{NO}_2\text{-O}_2\text{-Ba}}^{\text{eq}}} = \frac{k_f}{\exp\left(-\frac{\Delta_R H}{RT} + \frac{\Delta_R S}{R}\right)}$$

$$\tau = \frac{l}{D_S} * \frac{r_{\text{Nitrat}}}{r_{\text{tot}}} \quad [\tau] = \frac{\text{s}}{\text{m}}$$

Simulation eines Mager/Fett Zyklus am System Pt/Ba/Al₂O₃ 60s/5s (mager/fett) bei 350°C



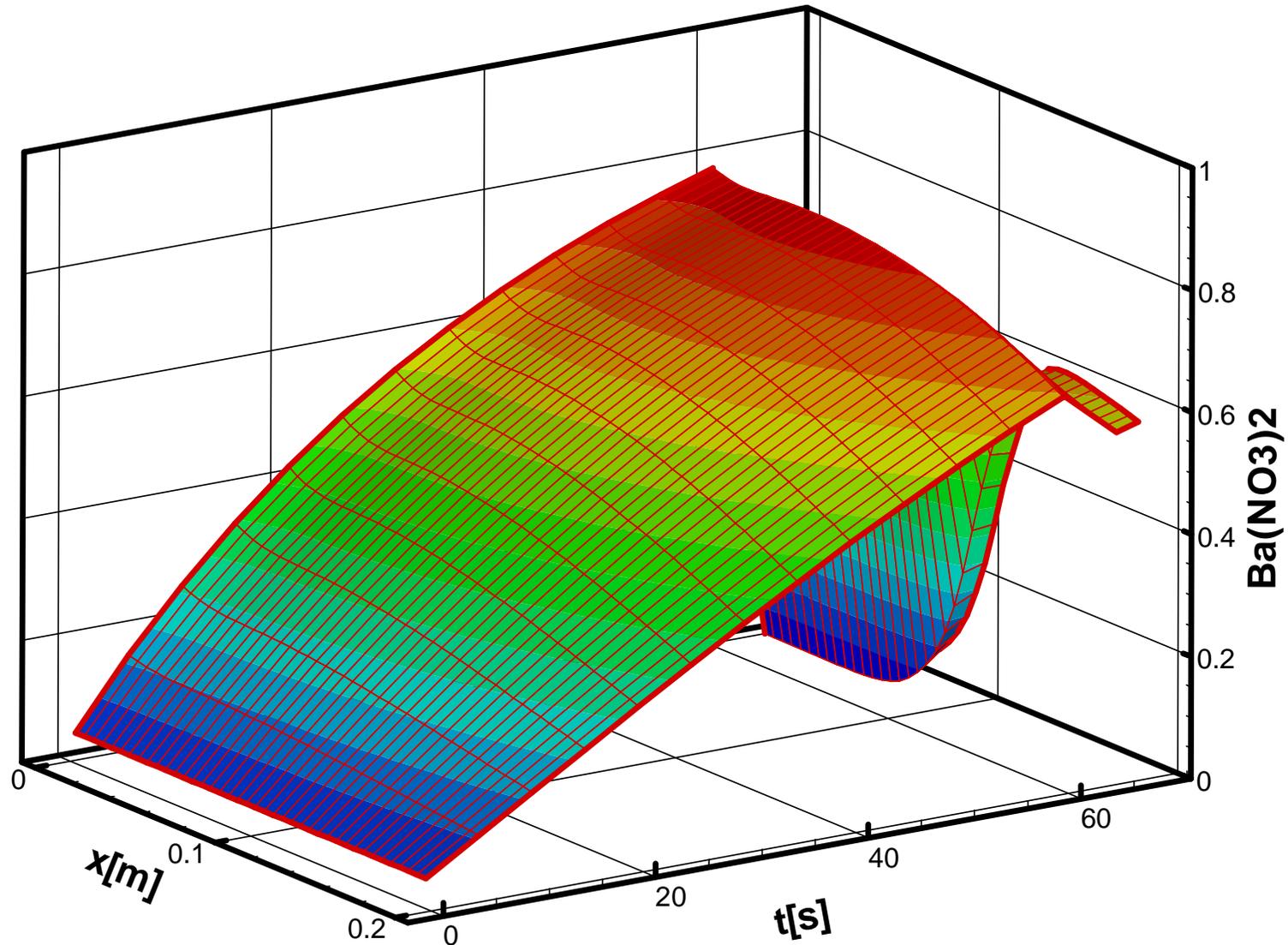
NO₂-Ortsprofil des Systems Pt/Ba/Al₂O₃ 60s/5s (mager/fett) bei 350°C



Simulation der Bedeckung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 60s/5s (mager/fett) bei 350°C

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

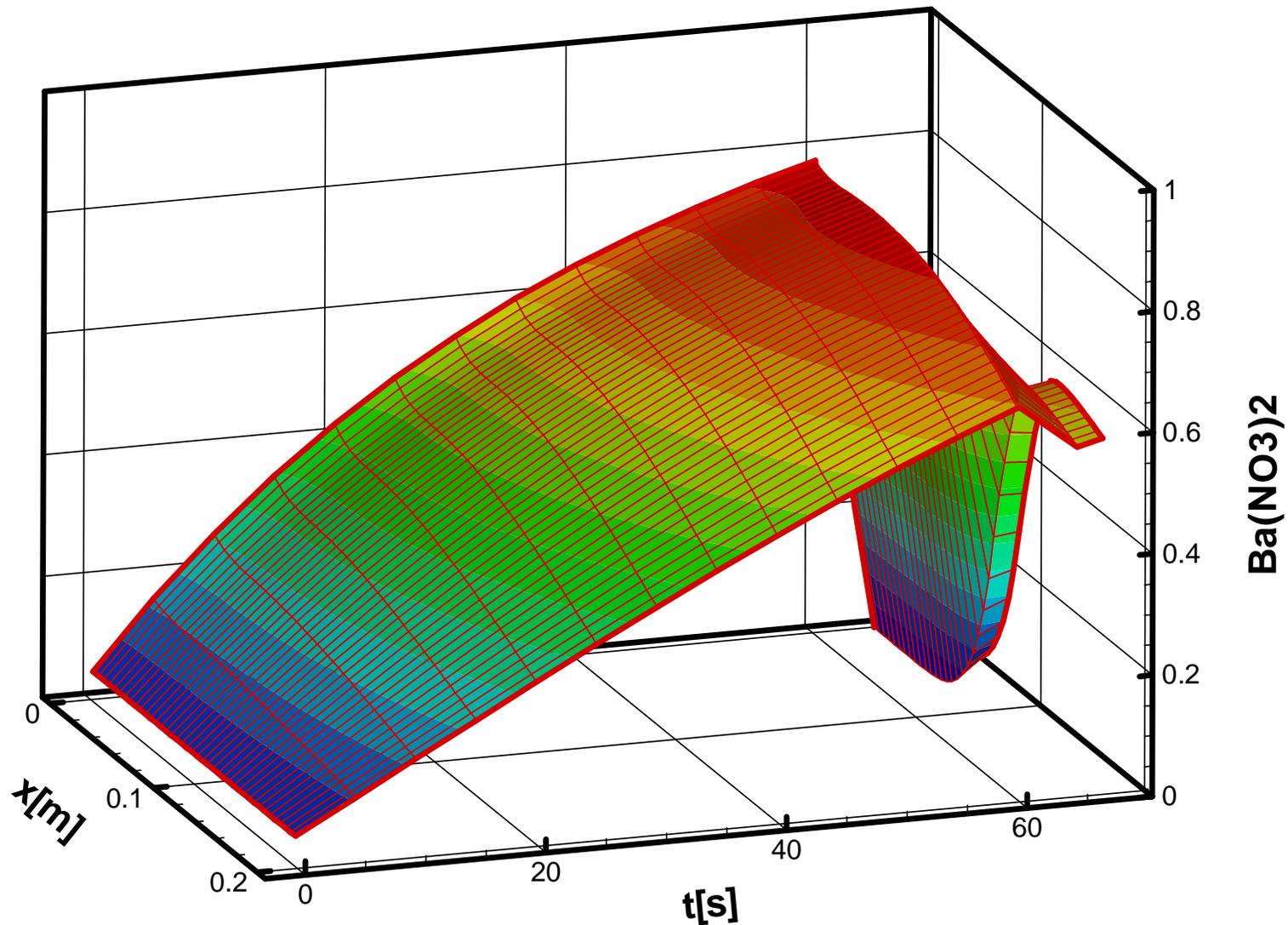
Universität Karlsruhe (TH)



Simulation der Bedeckung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 60s/5s (mager/fett) bei 350°C

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

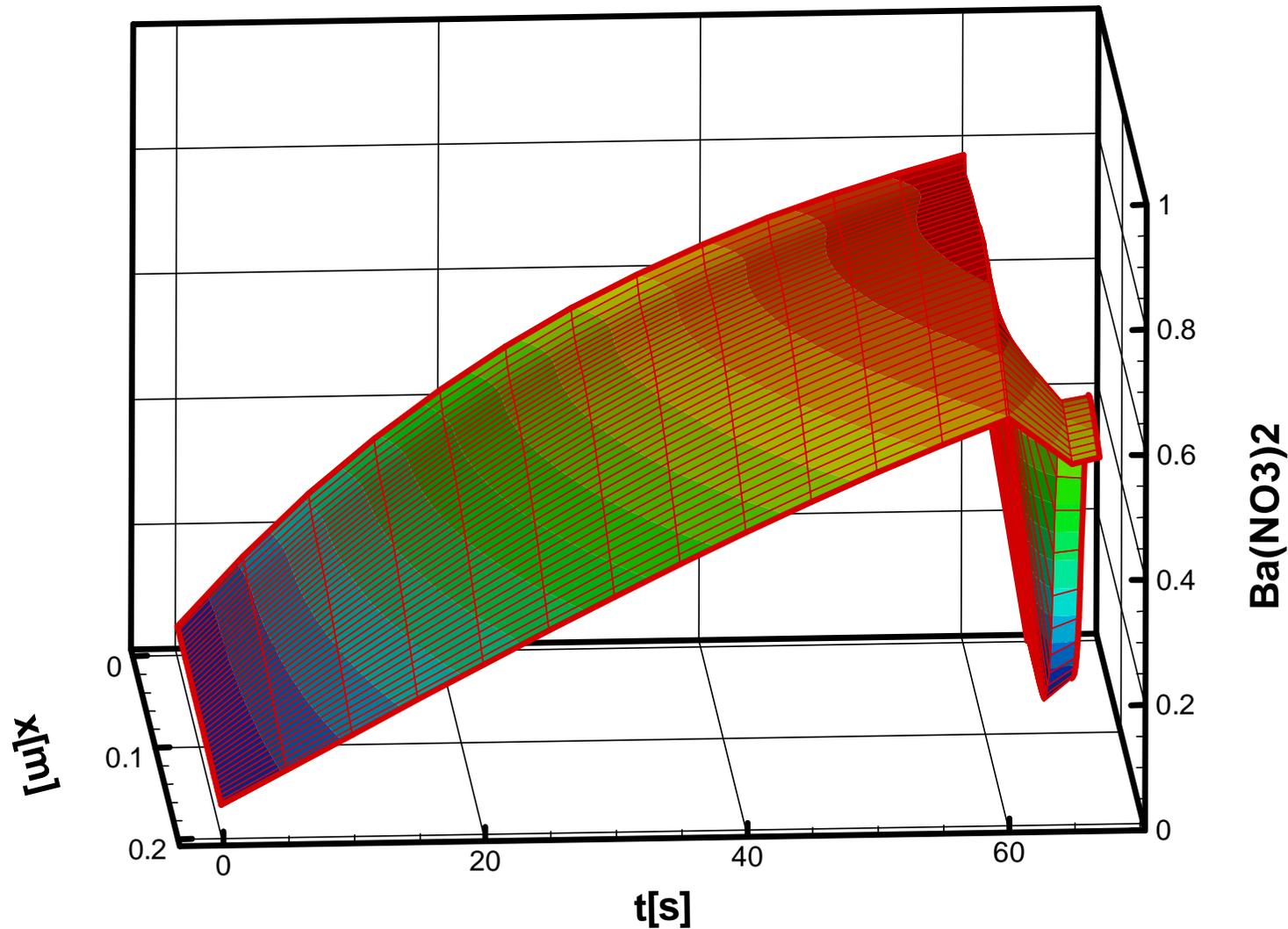
Universität Karlsruhe (TH)



Simulation der Bedeckung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 60s/5s (mager/fett) bei 350°C

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

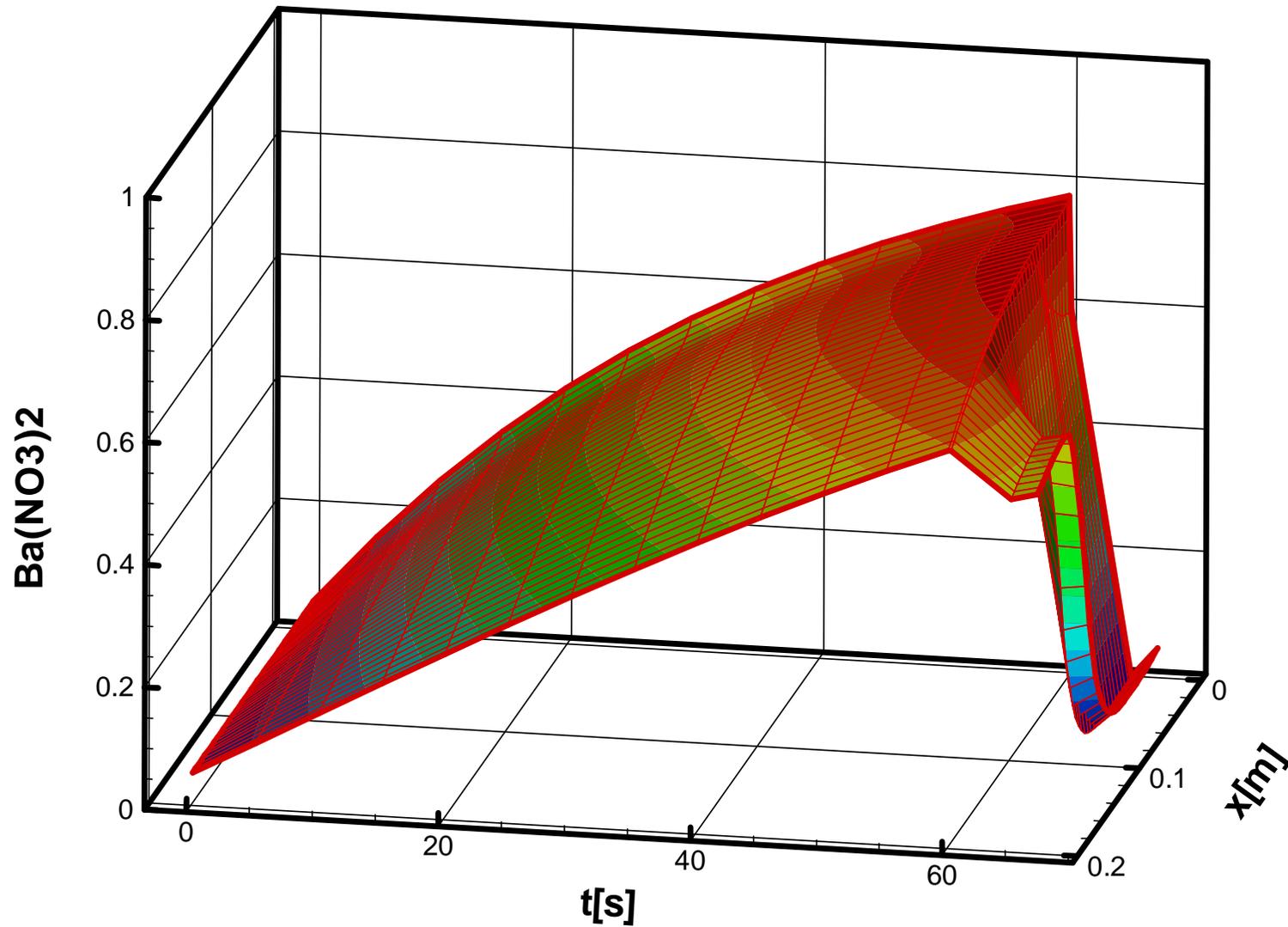
Universität Karlsruhe (TH)



Simulation der Bedeckung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 60s/5s (mager/fett) bei 350°C

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

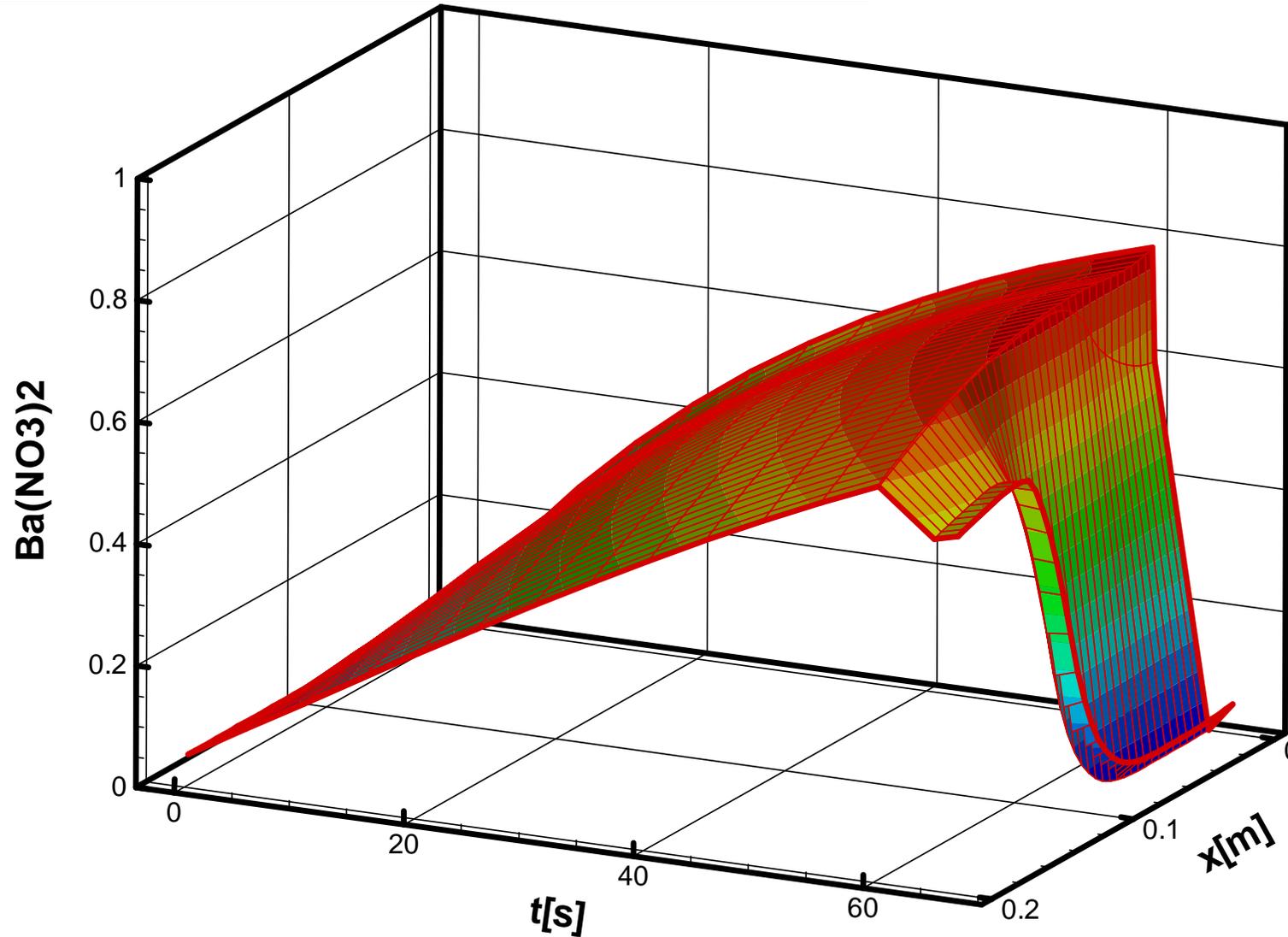
Universität Karlsruhe (TH)



Simulation der Bedeckung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 60s/5s (mager/fett) bei 350°C

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

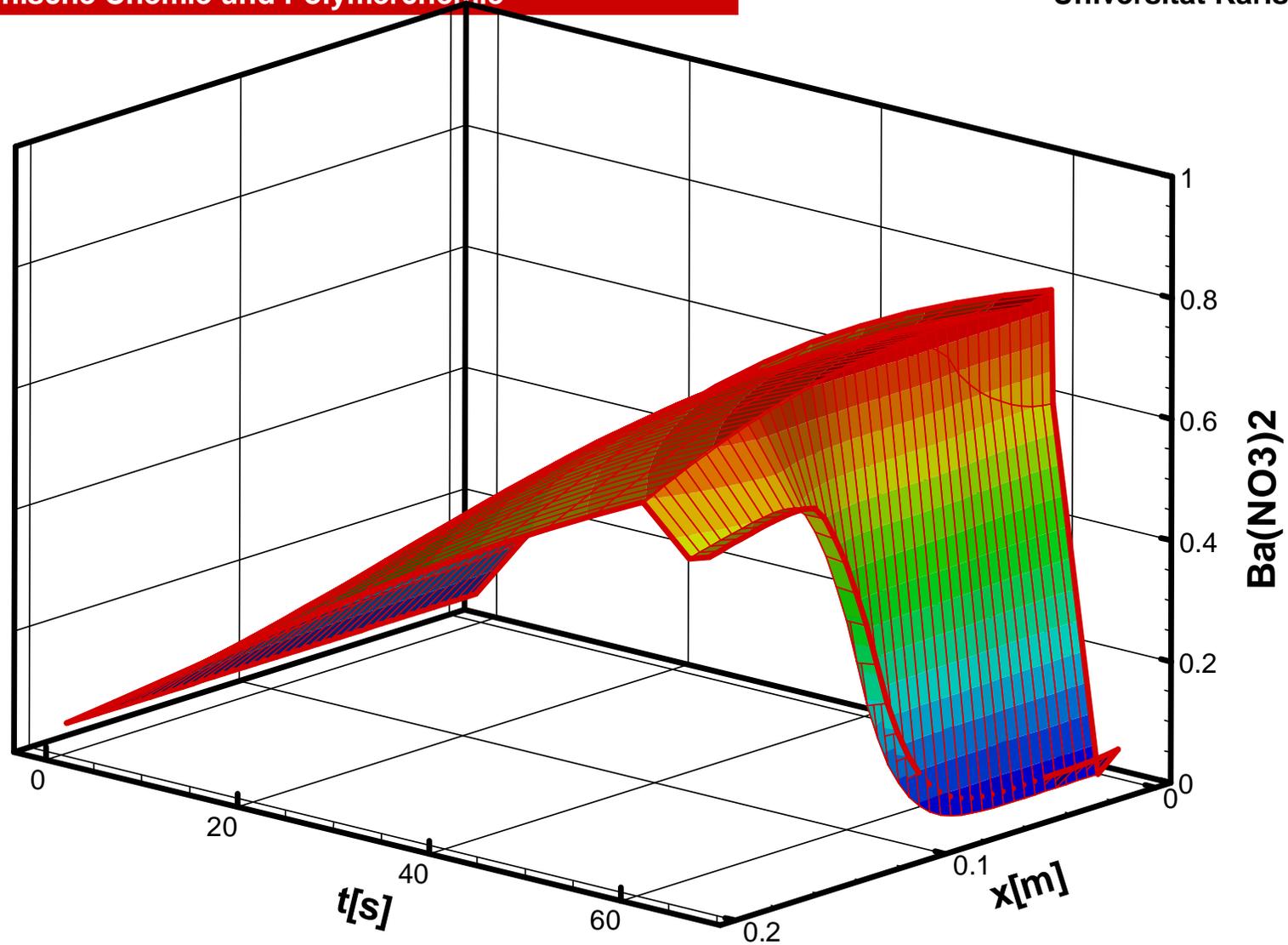
Universität Karlsruhe (TH)



Simulation der Bedeckung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 60s/5s (mager/fett) bei 350°C

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

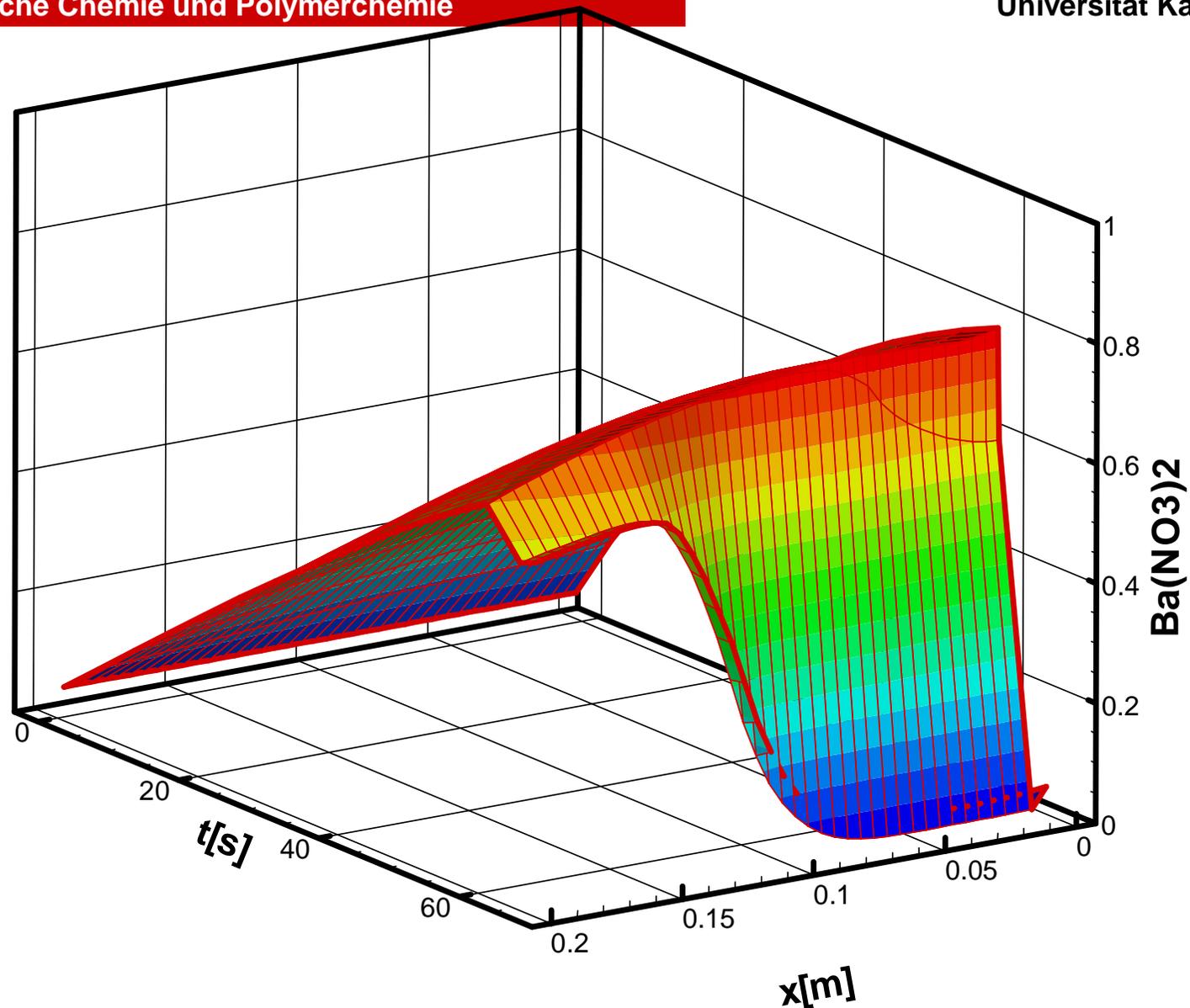
Universität Karlsruhe (TH)



Simulation der Bedeckung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 60s/5s (mager/fett) bei 350°C

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

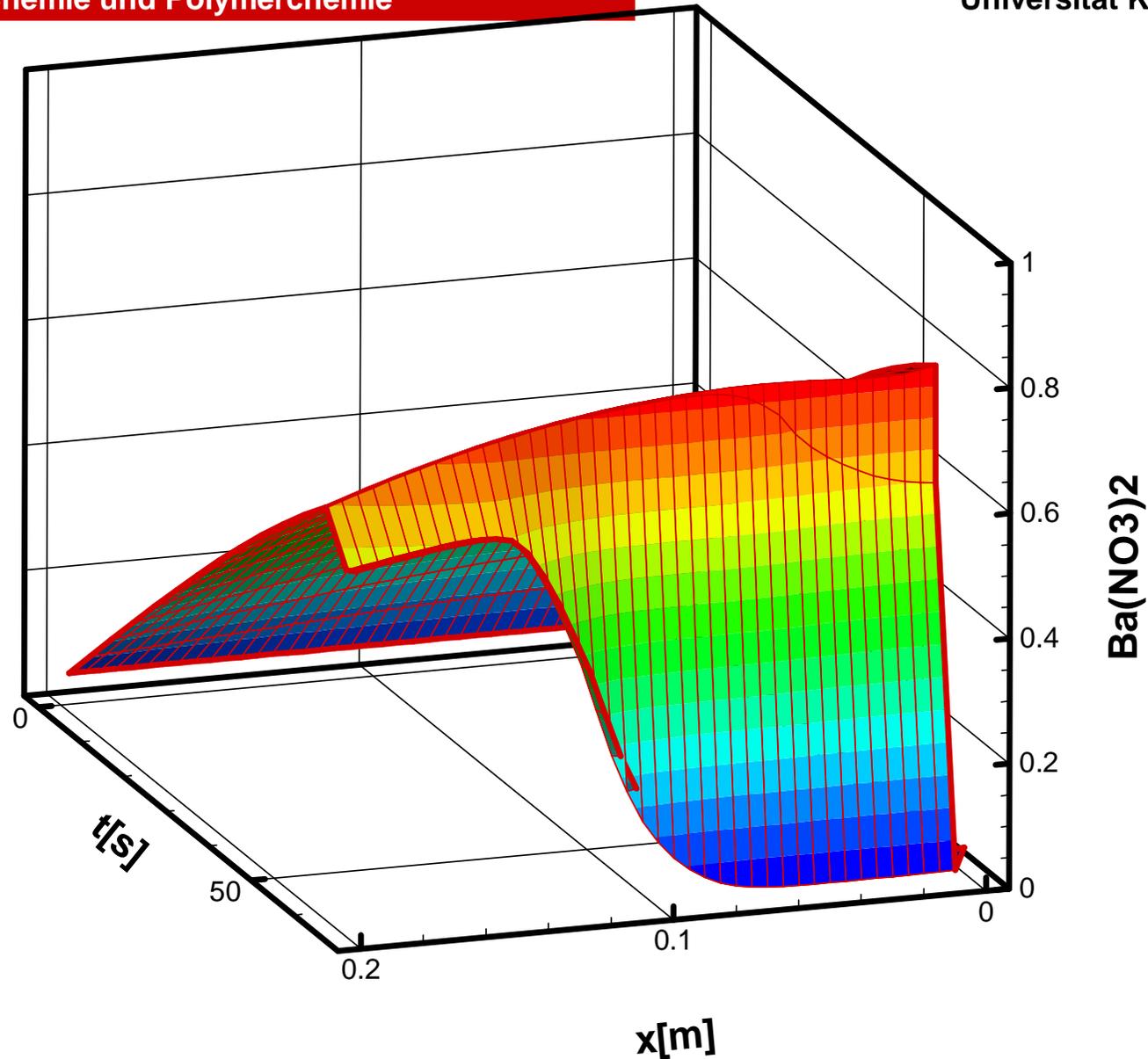
Universität Karlsruhe (TH)



Simulation der Bedeckung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 60s/5s (mager/fett) bei 350°C

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

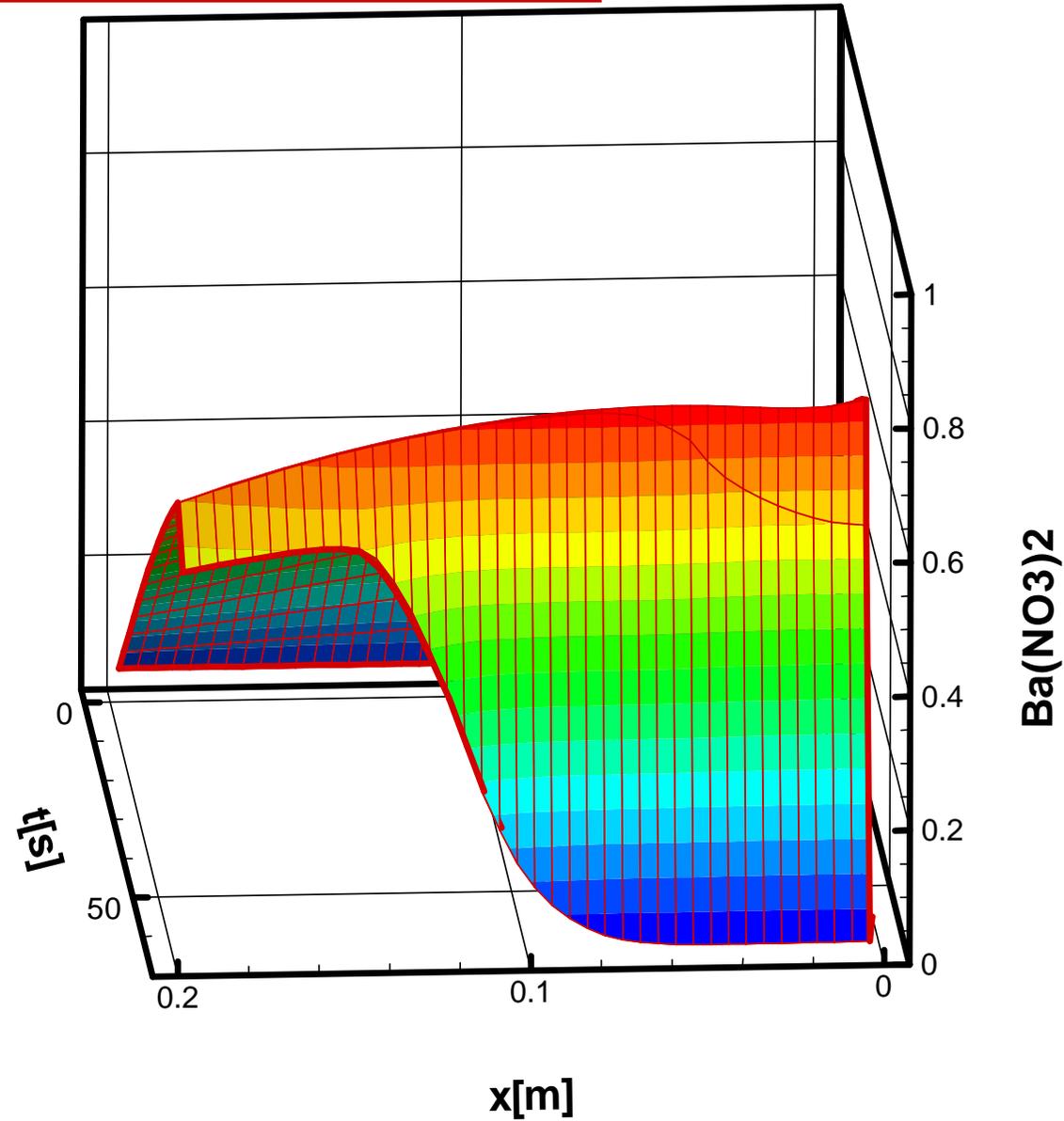
Universität Karlsruhe (TH)



Simulation der Bedeckung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 60s/5s (mager/fett) bei 350°C

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

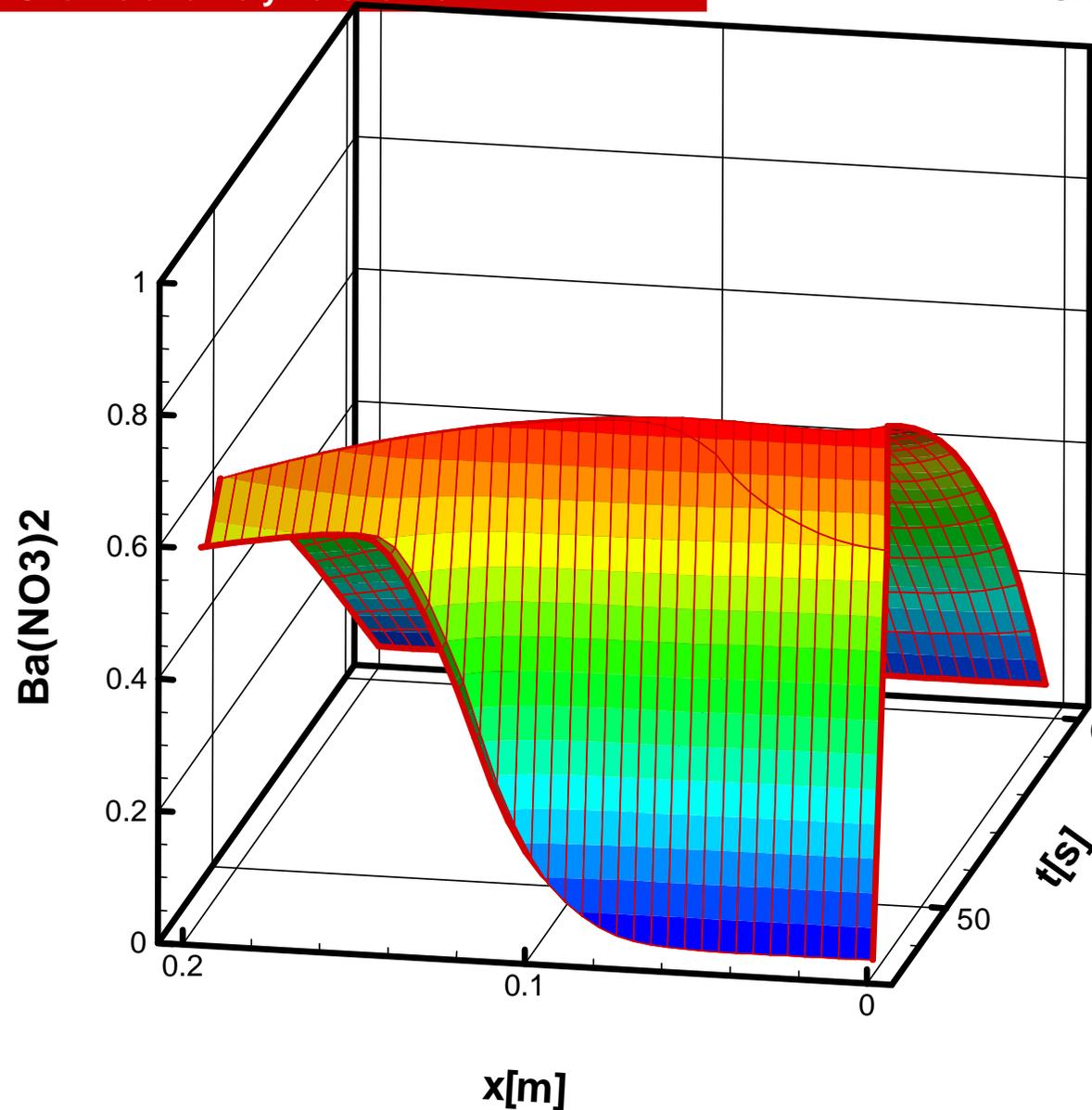
Universität Karlsruhe (TH)



Simulation der Bedeckung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 60s/5s (mager/fett) bei 350°C

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

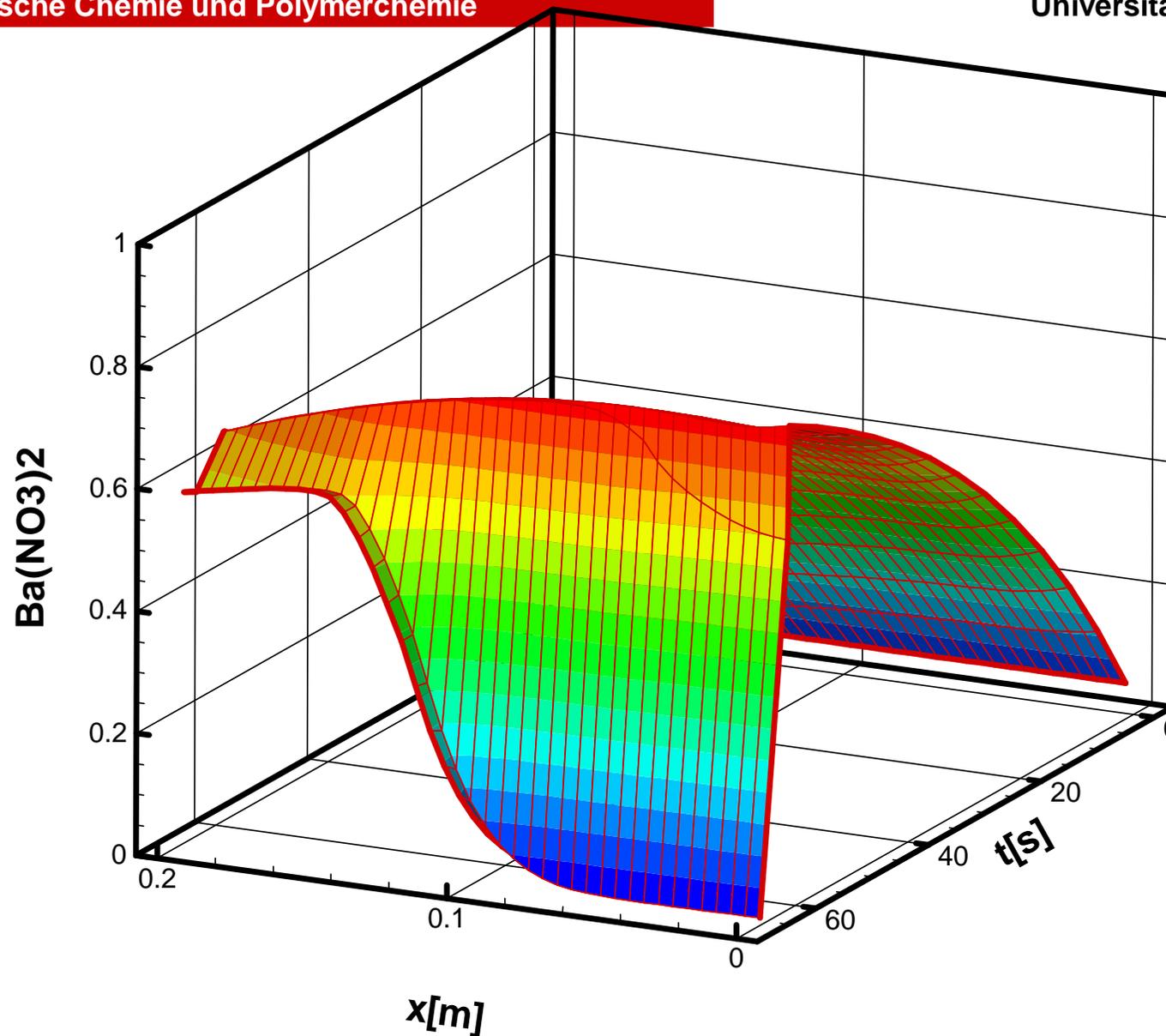
Universität Karlsruhe (TH)



Simulation der Bedeckung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 60s/5s (mager/fett) bei 350°C

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

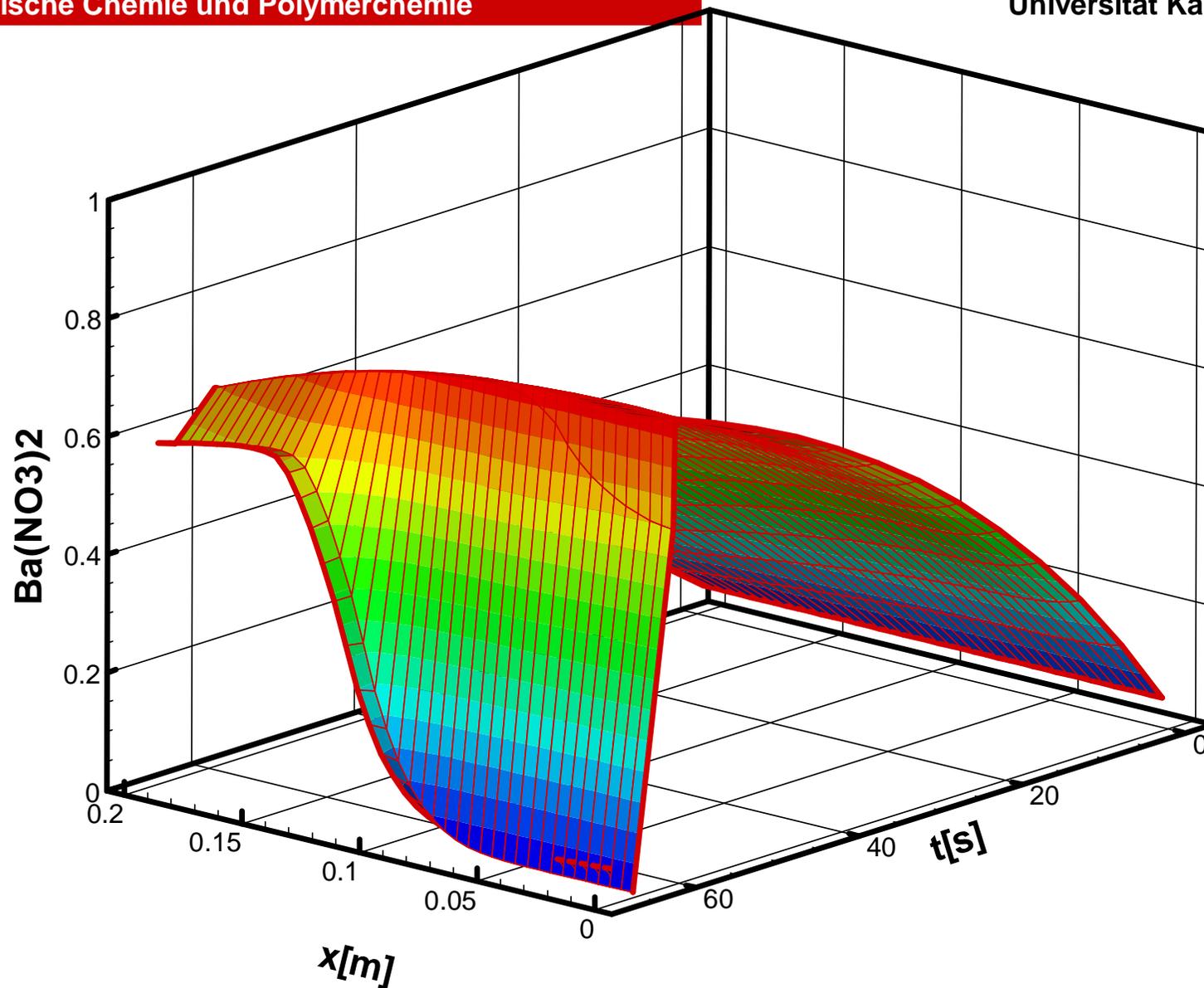
Universität Karlsruhe (TH)



Simulation der Bedeckung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 60s/5s (mager/fett) bei 350°C

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

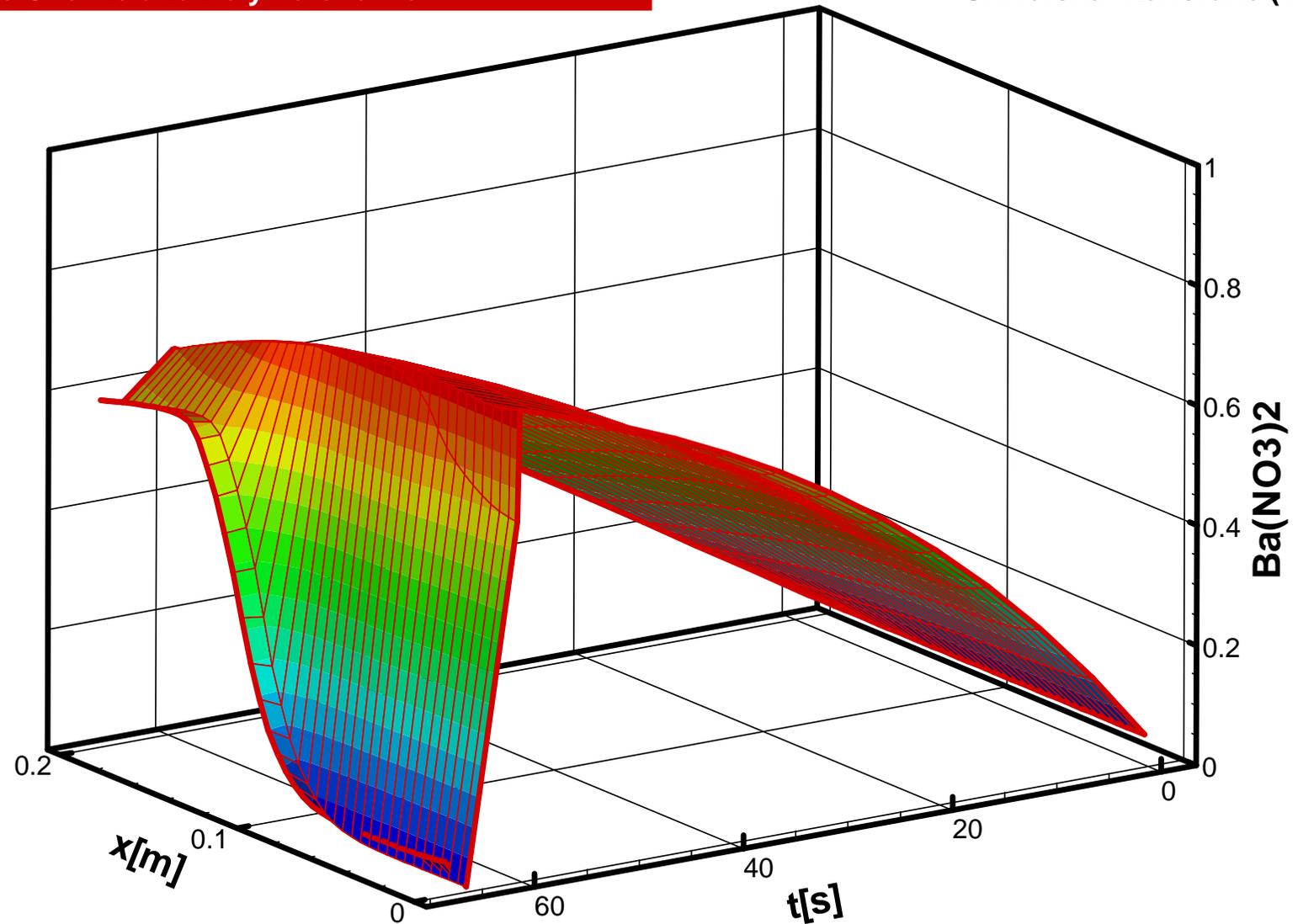
Universität Karlsruhe (TH)



Simulation der Bedeckung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 60s/5s (mager/fett) bei 350°C

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

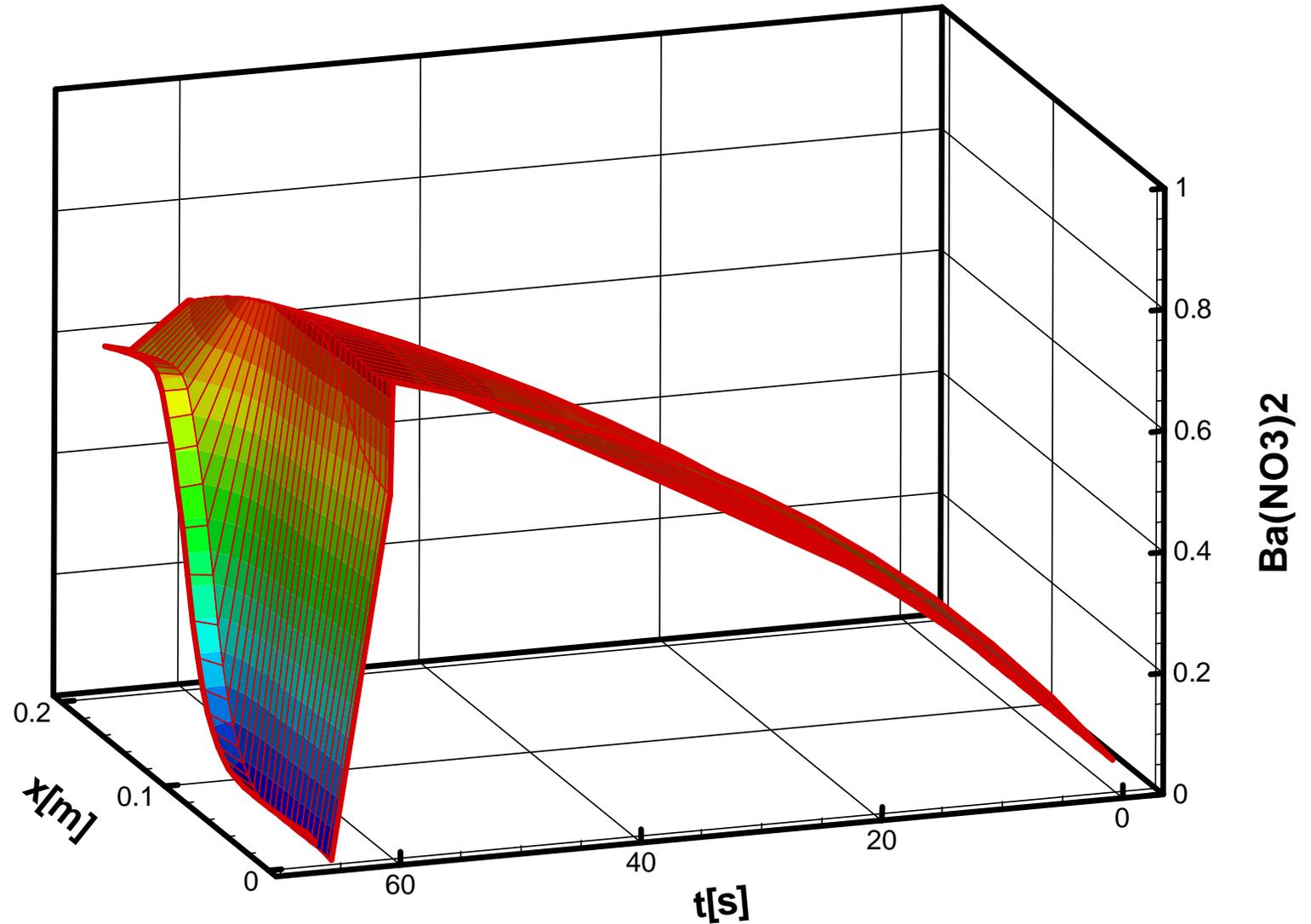
Universität Karlsruhe (TH)



Simulation der Bedeckung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 60s/5s (mager/fett) bei 350°C

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

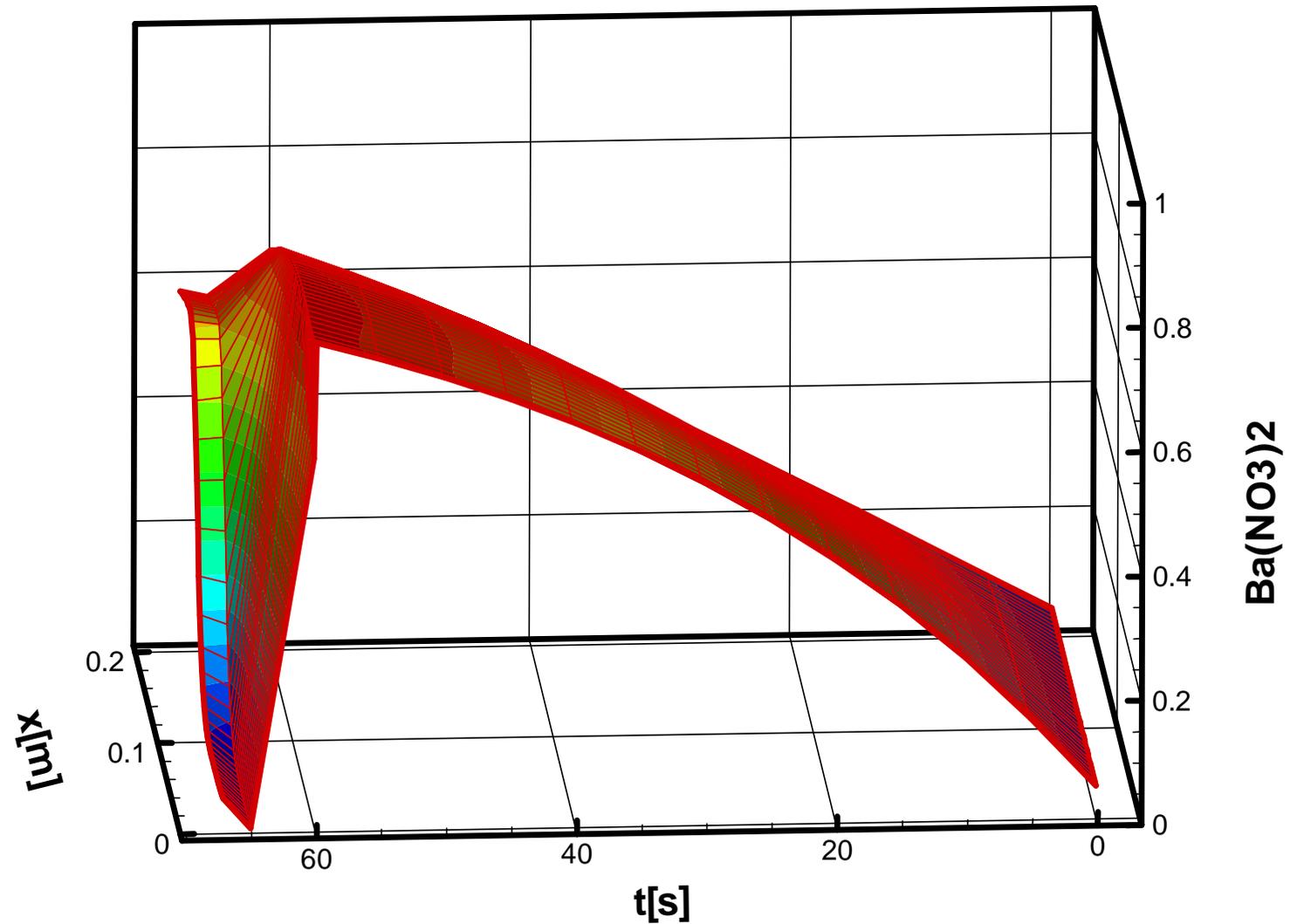
Universität Karlsruhe (TH)



Simulation der Bedeckung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 60s/5s (mager/fett) bei 350°C

Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

Universität Karlsruhe (TH)



Zusammenfassung

- ✓ Instationäres und orts aufgelöstes Modell eines Speicherkatalysators zur Minderung der NO_x -Emission
- ✓ Verwendung eines mikrokinetischen Modells, gekoppelt mit der zweidimensionalen numerischen Simulation des Massentransports durch Strömung und Diffusion
- Heutige Modelle ermöglichen die detaillierte Simulation von Abgaskatalysatoren und liefern einen Beitrag zur Auslegung von Autoabgassystemen und zur Optimierung von Katalysatorzusammensetzung und Morphologie

Danksagung:

Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV)

V. Schmeißer, G. Eigenberger vom ICVT, Universität Stuttgart

**Vielen Dank
Für Ihre Aufmerksamkeit**

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

Zylindersymmetrische Erhaltungsgleichungen

Boundary-Layer Ansatz

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

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

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

Spezies-Massen
$$\frac{\partial(\rho u Y_i)}{\partial z} = -\frac{1}{r} \frac{\partial(r\rho v Y_i)}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \dot{m}_i) + M_i \dot{\omega}_i$$

Kopplung von heterogenen chemischen Reaktionen mit der umgebenden Gasphase

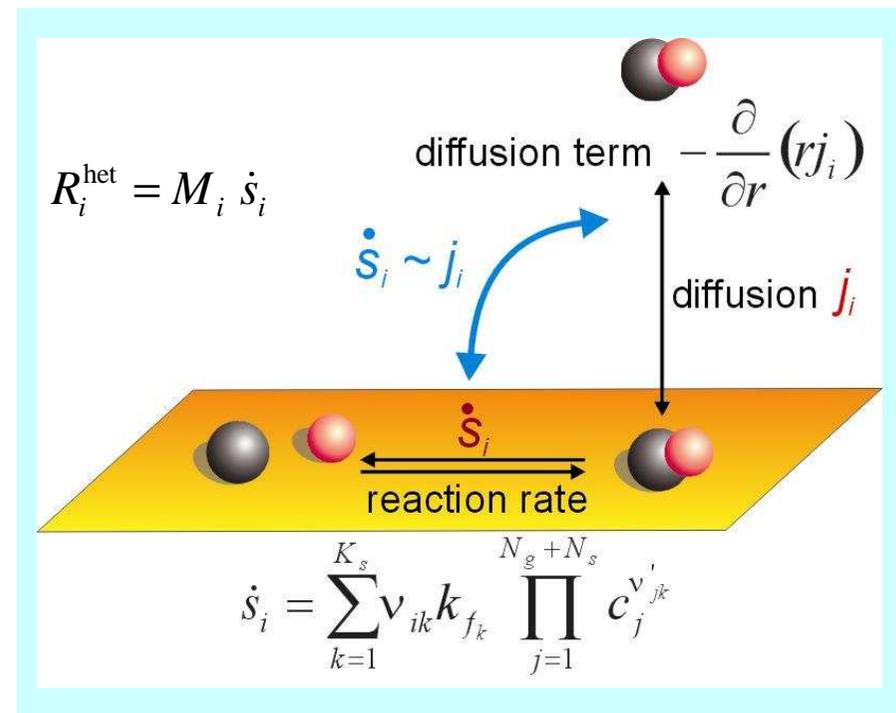
Die Kopplung der Prozesse an reaktiven Oberflächen (heterogene Katalyse) mit der Strömung kann im stationären Zustand über Randbedingungen erfolgen:

$$j_{i_{\text{surf}}} = \eta_i F_{\text{cat/geo}} R_i^{\text{het}}$$

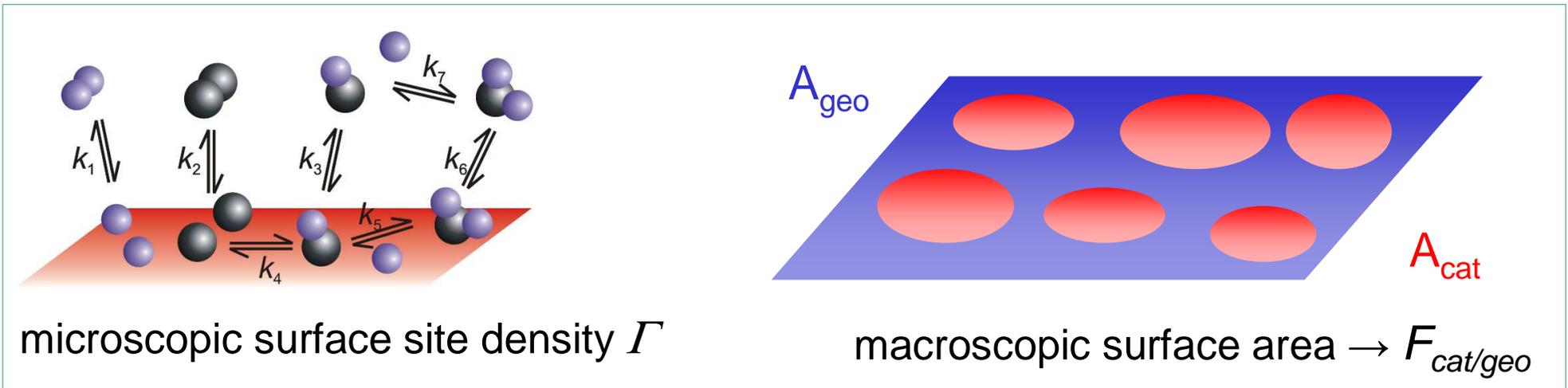
berücksichtigt Transportlimitierung im Washcoat (poröse Struktur, in der die aktive Komponente sitzt)

berücksichtigt aktive katalytische Oberfläche

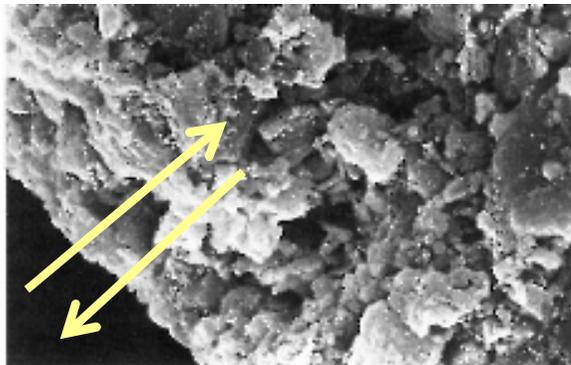
Die Prozesse im Washcoat können auch durch gekoppelte Reaktions-Diffusionsgleichungen gelöst werden.



Catalyst loading and transport limitation of the reaction by diffusion in the washcoat



$$j_{i,s} = F_{cat/geo} \eta_i M_i \dot{s}_i$$

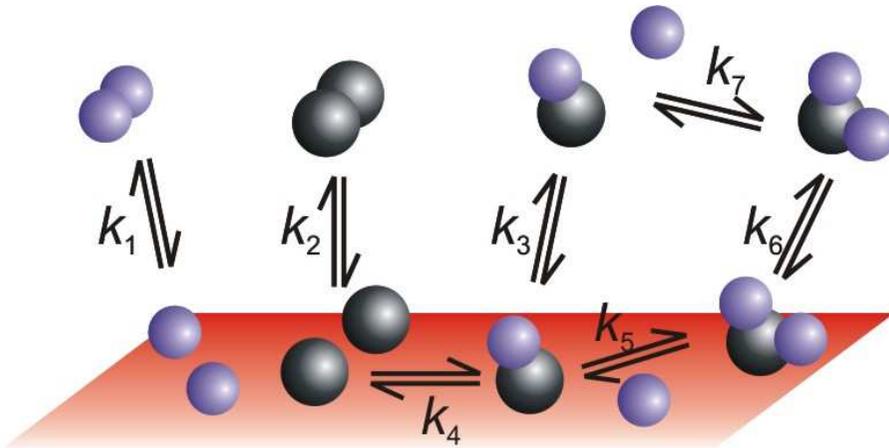


Effectiveness factor

$$\eta_i = \frac{\tanh(\Phi_i)}{\Phi_i}$$

$$\Phi_i = L \sqrt{\frac{\dot{s}_i \gamma}{D_{eff,i} c_{i,0}}}$$

Modeling heterogeneous reactions: Mechanistic approach (mean field approximation)



Adsorbed species are randomly distributed

Rate expression for single reaction results from averaging over inhomogeneities and lateral interactions

Surface coverage

$$\Theta_i = \frac{c_i \sigma_i}{\Gamma} \quad \frac{\partial \Theta_i}{\partial t} = \frac{\dot{s}_i M_i}{\Gamma}$$

Surface reaction rate

$$\dot{s}_i = \sum_{k \in \mathbf{R}} \nu_{ik} k_{fk} \prod_{j \in \mathbf{S}} c_j^{\nu_{jk}}$$

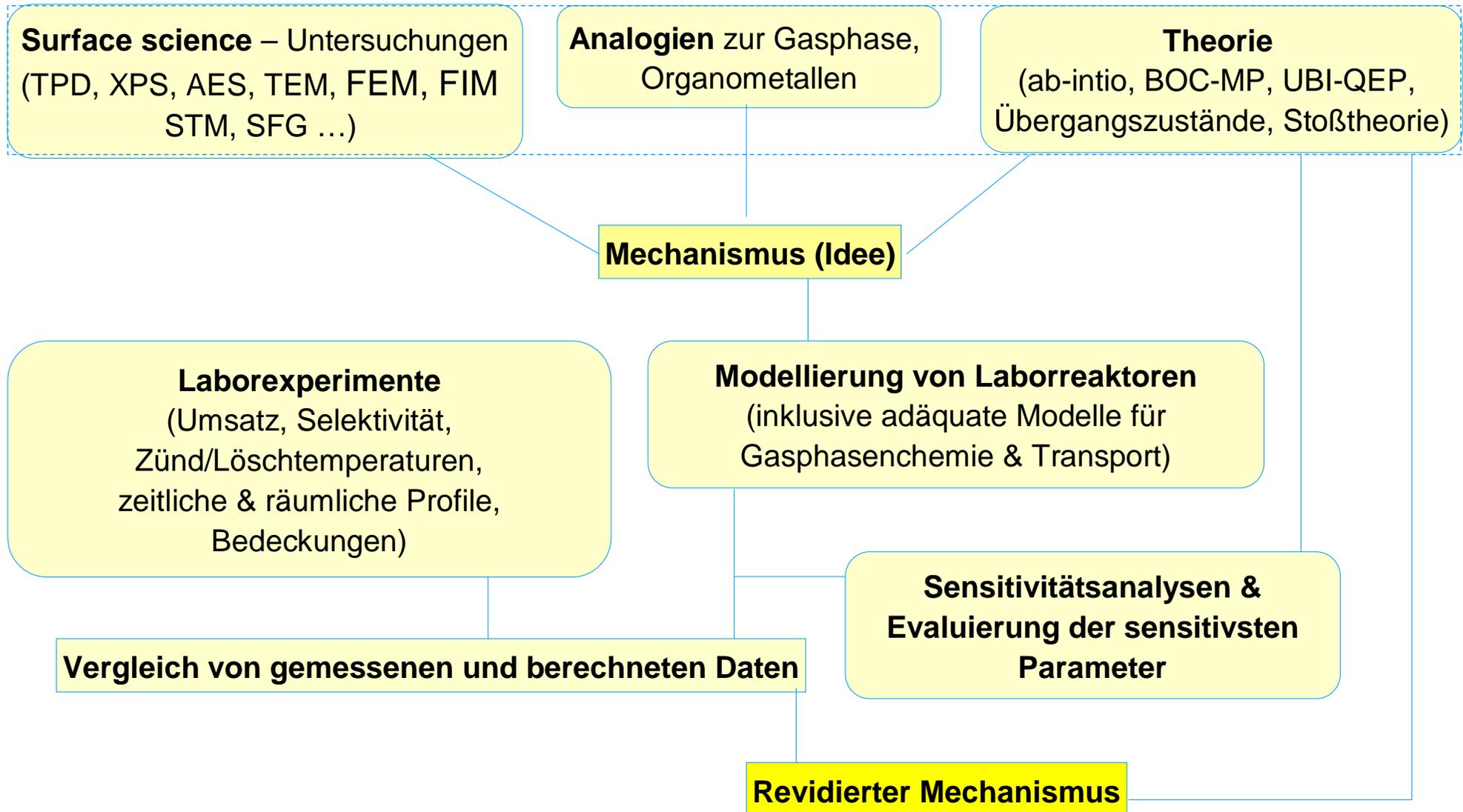
Rate coefficients

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

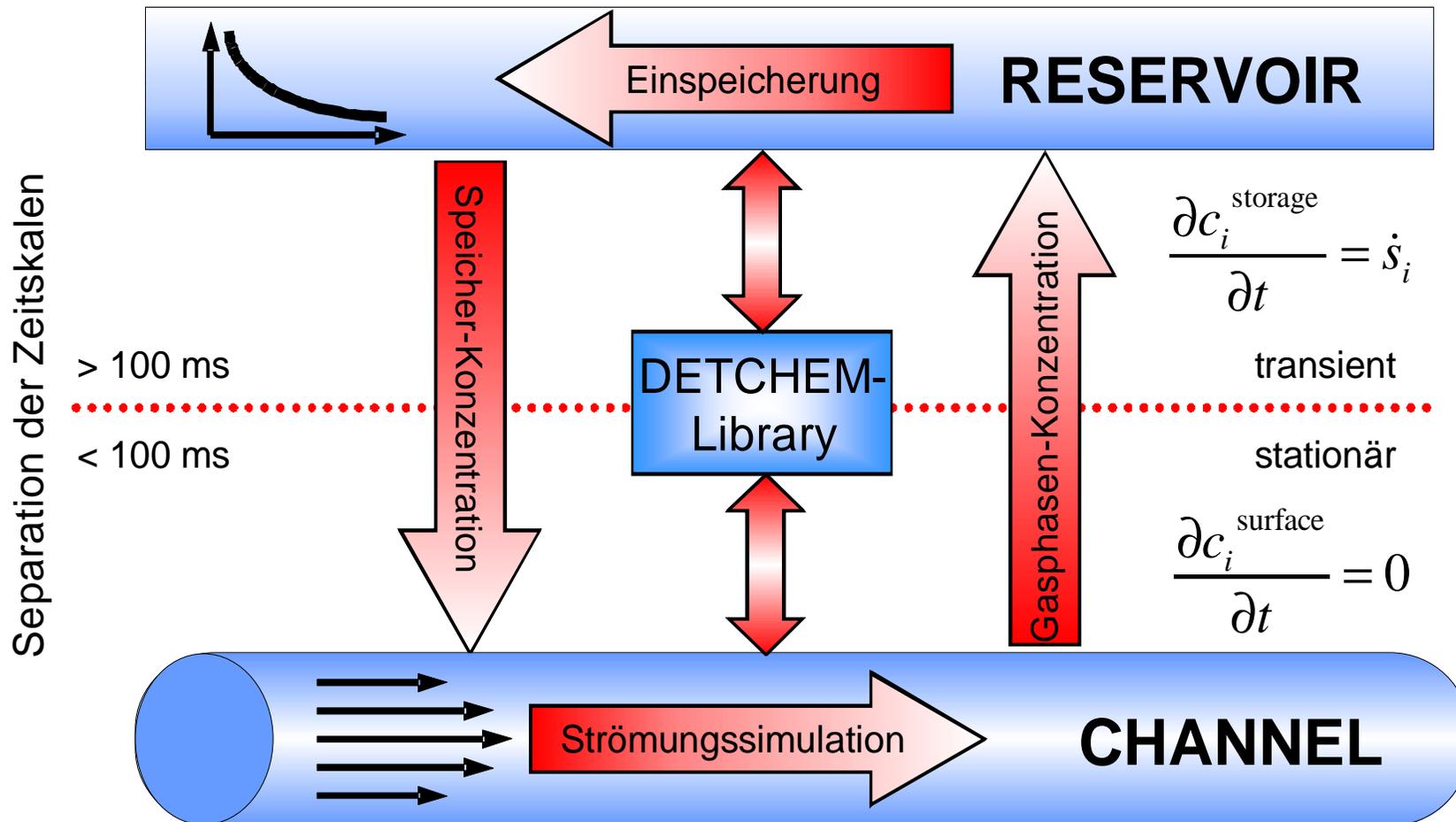
$$f_k(\Theta_1, \dots, \Theta_{N_s}) = \prod_{i \in \mathbf{S}} \Theta_i^{\mu_{ik}} \exp\left[\frac{\varepsilon_{ik} \Theta_i}{RT}\right]$$

$$k_{rk}(T) = \frac{k_{fk}(T)}{K_{ck}(T)}$$

Aufklärung heterogener Reaktionsmechanismen



Funktionsweise von DETCHEM^{RESERVOIR}



Thermodynamisch konsistente Anpassung von Oberflächen-Reaktionsmechanismen (DETCHEM^{ADJUST})

