

Modellierung von Autoabgaskatalysatoren

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
der Fakultät für Maschinenbau
Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte
Dissertation
von

Dipl.-Ing. Nikolay Mladenov Mladenov
aus Sofia, Bulgarien

Tag der mündlichen Prüfung:

24.07.2009

Hauptreferent:

Prof. Dr. rer. nat. habil. Olaf Deutschmann

Korreferent:

Prof. Dr.-Ing. habil. Eckart Schnack

zweiter Korreferent:

Prof. Dr. rer. nat. habil. Ulrich Maas

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der numerischen Modellierung von monolithischen Autoabgaskatalysatoren unter Berücksichtigung verschiedener Transportmodelle in Gasphase und poröser Washcoatschicht sowie heterogener Reaktionsmechanismen, die auf Elementarreaktionen aufbauen. Hierbei wird der Einfluß mehrerer Modellparameter auf die Schadstoffumsätze im Katalysator mit Hilfe des Softwarepakets zur Simulation reaktiver Strömungen DETCHEM untersucht.

Zunächst wurde eine Parameterstudie durchgeführt, die die Grundlagen der modernen Katalysatoren mit geschlossen-zelligen laminaren sowie mit radial-offenen "turbulenten" Kanälen präsentiert. Man stellt dabei fest, daß die Erhöhung der Effektivität der Abgaskatalysatoren eine Optimierung bezüglich aller Teilschritte der heterogenen Katalyse erfordert. Untersucht wird hierzu ein stationärer isothermer Zylinderkanal mit Hilfe des Modells der Grenzschichtnäherung. Die Transportlimitierung innerhalb der mit Platin beladenen Washcoatschicht wird durch ein Reaktions-Diffusions-Modell beschrieben, wobei eine Porenradienverteilung in Makro- und Mikroporen angenommen wird. Es stellt sich heraus, daß durch Variation der Parameter Temperatur, Washcoatdicke, Porengrößenverteilung und Edelmetallbeladung erhöhte Umsätze von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen erzielt werden können. Dabei wird jedoch beachtet, daß diese Parameter nur in bestimmten Grenzen zu variieren sind, um schnelle Katalysatordeaktivierung auszuschließen und Herstellungskosten möglichst gering zu halten.

Eine weitere Möglichkeit zur Umsatzerhöhung stellen strukturierte Kanäle und perforierte Folien dar, bei denen der äußere Stofftransport durch lokale Turbulenzeffekte intensiviert wird. Die Intensivierung des Stofftransports wird durch ein mit Stofftransportkoeffizienten erweitertes ideales Strömungsrohr-Modell beschrieben, wobei die Stofftransportkoeffizienten um einen zusätzlichen Faktor erhöht werden.

Der zweite Teil der Arbeit behandelt die thermische Deaktivierung von Drei-Wege-Katalysatoren. Hierbei wurde ein numerisches Simulationsmodell entwickelt, das qualitative Aussagen über den Alterungszustand der Katalysatoren ermöglicht. Ausgangspunkt dieser Studie sind externe experimentelle Daten. Gemessen wurden die instationären Temperaturprofile innerhalb und die Schadstoffkonzentrationen am Auslaß von neuen sowie nach unterschiedlichen Mechanismen gealterten Katalysatoren. Je nach Alterungszustand ergeben sich verschiedene Temperaturverläufe im Katalysator. Der implementierte Modellierungsansatz beruht auf der Annahme, daß ein direkter Zusammenhang zwischen den sich infolge der exothermen chemischen Reaktionen ergebenden Temperaturprofilen und der Menge der katalytisch aktiven Komponente existiert. Der Alterungszustand läßt sich dann bestimmen, indem die Dispersion entlang des Katalysators variiert wird, bis die gemessenen und simulierten Temperaturprofile zusammenfallen. Die Berechnungen werden ohne Vorkenntnis

der angewendeten Alterungsmechanismen durchgeführt, um objektive Vorhersagen über die Alterungszustände zu ermöglichen. Die Simulationsergebnisse zeigen, daß der verwendete Ansatz prinzipiell einsetzbar ist: die Abnahme der katalytischen Aktivität läßt sich mit der Änderung des Temperaturprofils korrelieren. Man stellt fest, daß unabhängig vom Alterungszustand die höchsten Temperaturgradienten direkt nach dem Katalysatoreinlaß auftreten.

Der letzte Teil der Arbeit bietet einen umfassenden Überblick und Vergleich der verschiedenen Modelle zur Simulation von Abgaskatalysatoren. Hierbei werden ein-, zwei- und dreidimensionale Kanalströmungsmodelle unter stationären isothermen Bedingungen betrachtet. Der Einfluß der Transportlimitierung innerhalb des Washcoats wird durch ein vereinfachtes nulldimensionales Effektivitätskoeffizientenmodell sowie durch detaillierte Reaktions-Diffusions-Modelle berücksichtigt. Die insgesamt 18 untersuchten Kanalmodelle werden mit Hilfe der Softwarepakete DETCHEM und FLUENT simuliert und mit experimentellen Daten verglichen. Die Ergebnisse zeigen, daß die radiale Diffusion sowohl in der Gasphase als auch im porösen Washcoat eine wichtige Rolle spielt. Es stellt sich heraus, daß die Transportlimitierung innerhalb des Washcoats den Einfluß des äußeren Stofftransports erheblich verringert. Weiterhin wird gezeigt, daß sich die allgemeinen dreidimensionalen Modelle durch weniger aufwendige zweidimensionale und durch Stofftransportkoeffizienten erweiterte eindimensionale Modelle gut approximieren lassen. Die zwei- und dreidimensionalen Berechnungen mit detaillierten Reaktions-Diffusions-Modellen liefern die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Das Effektivitätskoeffizientenmodell kann den mit den Reaktions-Diffusions-Modellen verbundenen Rechenaufwand signifikant reduzieren. Es ist jedoch bedingt anwendbar und hängt stark von der gewählten repräsentativen Spezies ab.

Abstract

This thesis focuses on the numerical modeling of monolithic converters coupling diverse gas-phase and porous media transport models and detailed heterogeneous reaction mechanisms. It investigates the impact of a wide spectrum of model parameters on the conversion rate of the catalysts using the CFD software package DETCHEM.

The first part of the work presents a parameter study based on the fundamentals of the conventional laminar and recently developed turbulent converters. It has been found out that an optimization at every step of the catalytic process is required in order to increase the efficiency of the exhaust gas converters. Here, calculations with a single steady-state isothermal channel of cylindrical shape are carried out using the boundary layer approach. The simulated channel is coated by a porous washcoat layer containing platinum as an active component. The transport limitation within the washcoat is described by means of a reaction-diffusion model which accounts for the distribution of macro- and micro-pores in the porous media. The study shows that an optimization with respect to operating temperature, washcoat thickness, pore radius distribution and noble metal loading results in increased conversion of carbon monoxide and hydrocarbons. However, these parameters can be varied only in certain ranges of values due to limitations such as catalyst deactivation and manufacturing costs.

Structured channels and perforated metal foils represent a further option to increase the efficiency of catalytic converters. The local turbulence effects within these constructions lead to intensification of the mass transport. In the current work, this intensification is taken into account by introducing an enhanced plug-flow model with amplified mass transfer coefficients.

The second part of the thesis handles the thermal aging of three way catalysts (TWC). The applied simulation approach allows for qualitative prediction of the deactivation state along the catalyst length. The study is based on external experimental data. Transient temperature profiles within new and aged catalysts as well as concentrations of exhaust gas species at the outlet of the catalysts have been measured. Depending on the state of deactivation, different temperature profiles have been measured. The modeling approach used here assumes a direct correlation between the temperature profiles resulting from the exothermal chemical reactions and the quantity of the active component. The state of aging is determined by varying the noble metal dispersion along the catalyst until the measured and calculated temperature profiles coincide. The simulations are carried out without precognition of the way the catalysts have been aged in order to guarantee an impartial prediction of the deactivation state. The calculation results prove the applicability of the used approach: the decrease in catalytic activity can be directly correlated to the

temperature changes inside the catalyst. Furthermore, highest deactivation is always observed close to the catalyst inlet.

The last part of the work gives a comprehensive overview and comparison of various reacting flow models of catalytic converters. For this purpose, one-, two- and three-dimensional single channel flow simulations have been conducted under isothermal operating conditions. The impact of transport limitation within the porous washcoat is taken into account by means of a simplified zero-dimensional effectiveness coefficient model as well as detailed reaction-diffusion models. In total, 18 channel models are simulated with DETCHEM and with the commercial CFD software package FLUENT and compared with experimental data. The results show that radial diffusion plays an important role in the gas phase as well in the washcoat. It has been found out that the transport limitation within the washcoat considerably reduces the impact of the mass transport in the gas phase on the catalyst's performance. Furthermore, general three-dimensional models are successfully approximated through less computationally expensive two-dimensional boundary-layer models and enhanced one-dimensional plug-flow models with mass transfer coefficients. Three- and two-dimensional channel models coupled with detailed reaction-diffusion washcoat models provide the best agreement between simulation and experiment. The effectiveness factor approach can substantially reduce the computation time. It strongly depends on the chosen representative species and has a constricted applicability.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Bedeutung der Katalyse	2
1.2	Die Katalyse in der Abgasnachbehandlung	3
1.3	Numerische Modellierung von Abgaskatalysatoren	4
1.4	Ziel der Arbeit	6
2	Grundlagen der katalytischen Autoabgasnachbehandlung	11
2.1	Grundlagen der motorischen Verbrennung	11
2.2	Schadstoffkomponenten des motorischen Abgases	13
2.3	Gesetzliche Festlegung der Schadstoffemissionen	17
2.4	Die katalytische Abgasnachbehandlung	18
2.5	Der Aufbau von Abgaskatalysatoren	19
2.6	Katalysatortypen	22
2.6.1	Drei-Wege-Katalysator	22
2.6.2	Dieseloxidationskatalysator (<i>DOC</i>)	23
2.6.3	NO_x -Speicher-/Reduktionskatalysator	23
2.6.4	<i>SCR</i> -Katalysatoren	25
2.6.5	Dieselpartikelfilter (<i>DPF</i>)	25
3	Modellierung reaktiver Strömungen in katalytischen Kanälen	27
3.1	Kanalströmungsmodelle	27
3.1.1	Allgemeines <i>Navier-Stokes</i> -Modell	27
3.1.2	Stationäres zylindersymmetrisches <i>Navier-Stokes</i> -Modell	31
3.1.3	Zylindersymmetrische Grenzschichtnäherung (<i>Boundary-Layer</i> -Modell)	33
3.1.4	Ideales Strömungsröhr (<i>Plug-Flow</i> -Modell)	35
3.1.5	Ideales Strömungsröhr mit Stofftransportkoeffizienten	36
3.2	Modellierung der Transportlimitierung im Washcoat. Festlegung der Randbedingungen	38
3.2.1	Unendlich schneller Stofftransport im Washcoat	38
3.2.2	Mehrdimensionales Reaktions-Diffusions-Modell	40
3.2.3	Eindimensionales Reaktions-Diffusions-Modell	42

3.2.4	Effektivitätskoeffizienten-Modell	44
3.3	Berechnung der Diffusionskoeffizienten	45
3.3.1	Gasphase	45
3.3.2	Washcoat	46
4	Modellierung chemischer Reaktionen	49
4.1	Spezies	49
4.2	Chemische Reaktionen	51
4.2.1	Allgemeines	51
4.2.2	Reaktionen in der Gasphase	53
4.2.3	Reaktionen auf der Oberfläche	54
4.2.4	Reaktionsmechanismen auf Oberflächen	55
5	Einfluß der Modellparameter	59
5.1	Verwendetes Kanalmodell	59
5.2	Geschwindigkeitsprofile	64
5.3	Light-Off-Verhalten. Einfluß des geometrischen Faktors $F_{\text{cat/geo}}$	65
5.4	Einfluß der Temperatur	67
5.5	Einfluß der Porenradienverteilung	68
5.6	Einfluß der Washcoat-Dicke	71
5.7	Verbesserung des Stofftransports zur Kanalwand	73
6	Modellierung von thermisch gealterten Drei-Wege-Katalysatoren	77
6.1	Stand der Forschung	77
6.2	Experimenteller Aufbau	81
6.3	Verwendetes Simulationsprogramm	84
6.4	Modellierung	86
6.4.1	Numerisches Modell	86
6.4.2	Materialparameter	87
6.4.3	Chemisches Modell	88
6.5	Voruntersuchung ohne chemische Reaktionen	92
6.6	Untersuchung mit chemischen Reaktionen. Bestimmung der Alterungszustände	94
7	Vergleich der verschiedenen Transportmodelle zur Simulation katalytischer Kanäle	101
7.1	Stand der Forschung	101
7.2	Experimentelle Untersuchung	104
7.3	Modellierung	105
7.3.1	Allgemeine Bemerkungen	105
7.3.2	Verwendete Modellparameter	106

Inhaltsverzeichnis

7.4	Numerische Modelle und verwendete Simulationsprogramme	109
7.5	Chemisches Modell	112
7.6	Vergleich der katalytischen Kanalmodelle	113
7.6.1	Simulationen mit unendlich schnellem Stofftransport inner- halb des Washcoats	113
7.6.2	Simulationen mit dem Effektivitätskoeffizienten-Modell	115
7.6.3	Simulationen mit den Reaktions-Diffusions-Modellen	116
7.6.4	Vergleich zwischen Simulationen mit verschiedenen Washcoat- Modellen und Experiment.	118
7.6.5	Dreidimensionale Transporteffekte	120
7.6.6	Vergleich der Rechenzeiten	121
8	Zusammenfassung	125
A	Reaktionsmechanismen	133
A.1	Methanoxidation auf Platin	134
A.2	C ₃ H ₆ -, CO- und NO-Oxidation und NO-Reduktion auf Platin	135
B	Diagramme und Konturplots	139
	Symbolverzeichnis	157
	Literaturverzeichnis	161

1 Einleitung

Der Verbrennungsmotor spielt seit der Erfindung des Automobils am Ende des 19. Jahrhunderts eine wesentliche Rolle für die Mobilität von Menschen und Gütern. Heutzutage zählen Automobile zu den wichtigsten Transportmitteln und sind ein unverzichtbarer Teil des täglichen Lebens. Während der Kraftfahrzeugbestand im Jahr 1960 weltweit ca. 60 Mio. betragen hat, lag er im Jahr 2000 schon bei 700 Mio. Bis 2020 rechnet *BP* mit mehr als 1 Milliarde Kraftfahrzeugen [11]. Dieser Fahrzeugzuwachs ist verbunden mit einer erheblichen Belastung der Umwelt. Die Fahrzeuge emittieren unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC), Kohlenmonoxid (CO), Stickoxide (NO, NO₂ und N₂O) und Rußpartikeln, die gesundheitsschädlichen Einfluß auf den Menschen haben und zur Veränderung der Zusammensetzung der Atmosphäre führen. Kohlenmonoxid (CO) ist aufgrund seiner hohen Affinität zur Eisenkomponente des Hämoglobins sehr giftig. Unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Stickoxide sind giftig und tragen zum Photo-smog bei. Darüber hinaus kann Stickstoffmonoxid (NO) mit Ozon zu Stickstoffdioxid (NO₂) reagieren. Durch weitere Reaktionen mit Radikalen wie OH und HO₂ entstehen HNO₂ und HNO₃, die für den sauren Regen mitverantwortlich sind. Rußpartikel sind genotoxisch und krebserregend. Kleine Partikel dringen in Bronchien und Alveolen vor und reagieren mit der menschlichen DNS oder spezifischen Rezeptoren. Des Weiteren sind rußhaltige Aerosole und das bei der Verbrennung im Motor entstehende Kohlendioxid (CO₂) die wichtigsten Treibhauskomponenten. Detaillierte Information über die möglichen Auswirkungen der oben genannten Schadstoffe auf die menschliche Gesundheit und der Umwelt sind in [12, 21, 29, 42] zu finden.

Einer Berichterstattung des Umweltbundesamtes [103] zufolge sind 1528 Gg Kohlenmonoxid von den insgesamt 4006 Gg, die im Jahr 2006 in Deutschland emittiert wurden, auf den Verkehr zurückzuführen. Dies entspricht einem Anteil am gesamten CO-Ausstoß von ca. 38%. Die im selben Jahr durch den Transport verursachten Stickoxidemissionen (NO_x) betragen 698 Gg. Bei einem Gesamtausstoß von 1394 Gg ergibt sich dementsprechend ein Anteil von 50% für den Verkehr. Weiterhin entfallen 54 Gg des emittierten Gesamtstaubs (271 Gg) auf den Transportsektor, womit dessen Anteil bei 20% liegt. Die oben dargestellten Daten veranschaulichen den wesentlichen Beitrag des Verkehrs zur Umweltbelastung. Die Notwendigkeit der Reduktion des verkehrsbedingten Schadstoffausstoßes wurde bereits in den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts erkannt. Im Jahr 1970 wurden in den USA zum ersten Mal Grenz-

werte für die Emissionen von Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und Stickoxiden eingeführt. Anfangs waren motorische Maßnahmen ausreichend, um die festgelegten Werte zu erreichen. Die weitere Verschärfung der Grenzwerte (insbesondere in Kalifornien) konnte ab Mitte der 70er Jahre nur durch Abgasnachbehandlung mit Katalysatoren eingehalten werden [51]. Die in Europa im Jahr 1985 festgelegten Grenzwerte für Abgasemissionen haben auch hier die Ausrüstung der Serienfahrzeuge mit Katalysatorsystemen erforderlich gemacht [34].

1.1 Bedeutung der Katalyse

Katalytische Prozesse kommen sowohl in der Natur als auch bei zahlreichen chemisch-technischen Anwendungen vor. Enzymatische Reaktionen, die im Stoffwechsel aller lebenden Organismen eine primäre Rolle spielen, zählen zu den bedeutendsten katalytischen Reaktionen. Als wichtige Beispiele für katalytische Prozesse, die der Menschheit bereits in der Antike bekannt waren, sind die Alkoholgärung aus Zucker und die enzymatische Herstellung von Essigsäure aus Alkohol zu erwähnen. Deren Reaktionsverlauf war jedoch zu dieser Zeit noch unbekannt. Erst Ende des 18. und Anfang des 19. Jahrhunderts fingen die Wissenschaftler an, sich mit der Katalyse detailliert zu befassen. *Parmentier* entdeckte 1781 die katalytische Spaltung von Stärke in Zucker, zwei Jahre später synthetisierte *Priestley* Ethylen durch den Zerfall von Ethanol an Tonerde [16]. *Döbereiner* erfand 1823 das nach ihm benannte Feuerzeug [59]: Ein Zinkstab wurde in ein mit Säure gefülltes Glasgefäß eingetaucht, der dabei freigesetzte Wasserstoff strömte durch einen Platinschwamm und entzündete sich zusammen mit dem Luftsauerstoff. *Berzelius* stellte 1835 fest, daß bei bestimmten Reaktionen Substanzen im Reaktionsgemisch waren, die sich sowohl auf der Eduktseite als auch auf der Produktseite im selben Zustand befanden. Daraus folgerte er, daß sie an den Reaktionen nicht teilnehmen, sondern die für den Reaktionsablauf notwendige Energie liefern und bezeichnete sie als Katalysatoren (griech. *καταλυσις*: Auslösung). Wilhelm Ostwald, der 1909 den Nobelpreis für seine Arbeit über Katalyse erhalten hat, definierte den Begriff des Katalysators folgenderweise:

„Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern.“ [16, 78]

Wichtige katalytische Verfahren, die im zwanzigsten Jahrhundert entwickelt wurden, sind das *Haber-Bosch*-Verfahren zur Ammoniaksynthese (1913), das *Fischer-Tropsch*-Verfahren zur CO-Hydrierung zu Paraffinen (1925), das Cracken von Kohlenwasserstoffen (*Houdry*, 1937), die Autoabgaskatalyse (ab 1970) [48]. Heutzutage wird Katalyse weltweit großtechnisch angewendet. Mehr als 75% aller Che-

1.2 Die Katalyse in der Abgasnachbehandlung

mikalien werden durch katalytische Verfahren hergestellt [48]. Die Bedeutung der Katalyse wurde im Positionspapier des Verbands der Chemischen Industrie zur Weiterentwicklung der Katalysatorforschung in Deutschland vom 27.11.2002 [105] zusammengefasst:

„Zur Schlüsseltechnologie für die gesamte Volkswirtschaft wird die Katalyse, weil katalytische Reaktionen für praktisch alle Industriezweige von erheblicher Bedeutung sind. Zahlreiche Dinge unseres täglichen Lebens, ob Benzin oder Kraftstoffe, Kraftfahrzeuge oder Computer, Medikamente oder Kosmetika, würde es ohne Katalyse gar nicht oder zumindest nicht in der heute verfügbaren Qualität geben.“

1.2 Die Katalyse in der Abgasnachbehandlung

Die Anwendung der Katalyse im Bereich der Autoabgasreinigung begann in den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts. Die erste Autoabgaskatalysatorserie wurde von der Firma *Johnson Matthey* im Jahr 1974 produziert [57]. Der *Volkswagen Golf 1* war eines der ersten Autos, das serienmäßig mit Abgaskatalysatoren für den amerikanischen Markt ausgerüstet wurden. 1976 wurden in den USA Autoabgaskatalysatoren eingeführt, die CO und HC oxidieren, Stickoxide jedoch nicht reduzieren konnten [22, 51]. Durch die Einführung der Drei-Wege-Katalysatoren im Jahr 1979 wurde dieses Problem behoben. Diese Technologie hat sich im Laufe der Zeit durchgesetzt und wurde weiterentwickelt. Heute ist der geregelte Drei-Wege-Katalysator Stand der Technik bei Fahrzeugen mit Otto-Motor. Seine Funktionsweise beruht auf der simultanen Oxidation von HC und CO und der Reduktion von NO_x an einer katalytisch aktiven Edelmetallkomponente (Platin/Rhodium oder Palladium/Rhodium). Dadurch lassen sich Konvertierungsraten bis zu 98% erzielen [31]. Voraussetzung für das optimale Funktionieren dieses Katalysators ist ein stöchiometrisches Luft-Kraftstoff-Gemisch, das einer Luftzahl $\lambda = 1$ entspricht. Durch ein komplexes Zusammenspiel zwischen Lambdasensor und Motorelektronik wird gewährleistet, daß die Luftzahl in einem engen Bereich um den Wert 1 gehalten wird.

In den letzten Jahren gewinnen Diesel- und Mager-Mix-Motoren zunehmend an Bedeutung. Diese bieten die Möglichkeit, den Kraftstoff effizienter auszunutzen, indem der Motor unter Sauerstoffüberschuß betrieben wird. Daraus resultiert ein reduzierter CO- und CO₂-Ausstoß. Gleichzeitig entstehen vermehrt Stickoxide, die sich durch Drei-Wege-Katalysatorsysteme nicht mehr reduzieren lassen. Der Grund dafür ist der Mangel an Reduktionsmitteln unter mageren Bedingungen. Zur Behebung dieses Problems werden heutzutage Mager-Mix-Motoren mit NO_x-Speicher-katalysatoren [9, 47, 52] und Dieselmotoren mit SCR-Katalysatoren (*Selective Catalytic Reduction*) ausgestattet [1, 2, 47].

Abgaskatalysatoren werden häufig als monolithische Reaktoren realisiert. Die Mo-

Monolithstruktur besteht aus einem wabenförmigen Trägermaterial (z.B. Cordierit) mit regelmäßig geformten Kanälen. Die Wände dieser Kanäle sind mit einer porösen Schicht (Washcoat) versehen, in die die katalytisch aktive Komponente eingebettet ist. Dadurch wird eine große Kontaktfläche zwischen Katalysator und gasförmigen Reaktanden erzielt. Als katalytisch aktive Substanz des Monolithreaktors werden die Edelmetalle Platin, Rhodium und Palladium verwendet, wodurch hohe Produktkosten entstehen.

Des Weiteren werden die Grenzwerte der Schadstoffemissionen immer niedriger. In diesem Zusammenhang ist die Optimierung der Abgaskatalysatoren eine besonders wichtige Aufgabe. Dafür ist ein detailliertes Verständnis der im Monolithreaktor ablaufenden Prozesse notwendig. Diese sind durch ein komplexes Wechselspiel zwischen Massen- und Wärmetransportprozesse sowohl in der Gasphase als auch im Washcoat und heterogenen katalytischen Reaktionen gekennzeichnet. Als heterogene katalytische Reaktionen werden Reaktionen bezeichnet, bei denen Katalysator und Reaktanden in unterschiedlichen Phasen vorliegen.

1.3 Numerische Modellierung von Abgaskatalysatoren

Experimente sind eine effiziente Methode zur Untersuchung des Katalysatorverhaltens. Sie ermöglichen die Analyse unter realen Betriebsbedingungen. Der Aufbau sowie die Vorbereitung und Durchführung der Experimente sind jedoch häufig mit hohen Kosten und Zeitaufwand verbunden. Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung von Abgaskatalysatoren bieten numerische Simulationen. In den letzten Jahrzehnten hat sich die numerische Strömungsmechanik (*Computational Fluid Dynamics*, abgekürzt CFD) als wichtiger Teil der Strömungsmechanik etabliert. Sie stellt eine kostengünstige Alternative zu zahlreichen Experimenten dar, durch die sich Geometrien und physikalische und chemische Vorgänge unterschiedlicher Komplexität modellieren lassen. Ein anderes Ziel der numerischen Strömungsmechanik ist es, einen detaillierten Einblick in die ablaufenden Prozesse und deren Interaktion zu ermöglichen. Für ein besseres Verständnis der Vorgänge im Abgaskatalysator ist das Zusammenspiel zwischen numerischer Simulation und Experiment heutzutage unverzichtbar.

Numerische Algorithmen sind in der Mathematik schon lange bekannt. Erst nach der Entwicklung leistungsfähiger Rechenmaschinen im vorigen Jahrhundert wurde es möglich, diese Algorithmen effizient zu implementieren. Die Entwicklung der numerischen Strömungsmechanik hängt daher mit der kontinuierlich steigenden Leistung der Rechenmaschinen eng zusammen. Während in den 50er Jahren des vorigen Jahrhunderts Hochleistungsrechner wie *EDSAC*, *Univac 1101* und *IBM 701* ca. 10^2 Fließkommaoperationen pro Sekunde (FLOPS) ausführen konnten, beträgt die Re-

1.3 Numerische Modellierung von Abgaskatalysatoren

chenleistung der Anfang des 21. Jahrhunderts erschienenen Hochleistungsrechner bereits über 10^{12} FLOPS (*Hitachi SR8000*, *ASCI White*). Im Bereich der Personalcomputer ist auch ein signifikanter Fortschritt zu verzeichnen. Die Ende der 70er Jahre eingeführten Prozessoren *8086/87* konnten ca. 10^4 Operationen pro Sekunde ausführen, während die Rechenleistung des *AMD K7/600* Prozessors aus dem Jahr 2000 in der Größenordnung von 10^8 FLOPS liegt [83]. Pauschal rechnet man mit einem Anstieg der Rechenleistung bei Hochleistungsrechnern und Personalcomputern um eine Größenordnung alle fünf Jahre. Mit den heutzutage zur Verfügung stehenden Rechanlagen lassen sich zahlreiche technische Systeme aus dem Bereich der industriellen Produktentwicklung simulieren [83].

Die numerische Strömungsmechanik beruht auf der Näherungslösung der *Navier-Stokes* Gleichungen, der Grundgleichungen der Strömungsmechanik, durch Diskretisierung des zu untersuchenden Strömungsbereichs. Diese sind Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls und Energie, die Geschwindigkeit, Dichte, Druck, Spezieskonzentrationen und Temperatur in Abhängigkeit von der räumlichen Position und der Zeit liefern [84, 114]. Daraus können Schlußfolgerungen über die Stoff- und Energie-transportprozesse innerhalb eines Strömungssystems gezogen werden. Im Laufe der Zeit wurden Diskretisierungsmethoden (*Finite Differenzen*, *Finite Volumen*, *Finite Elemente*) unterschiedlicher Genauigkeit und Anwendbarkeit entwickelt [36, 83]. In Abhängigkeit von der Komplexität des zu simulierenden Systems lassen sich Annahmen treffen, durch die die allgemeine instationäre dreidimensionale *Navier-Stokes*-Formulierung in vereinfachte drei-, zwei- oder eindimensionale Spezialfälle transformiert wird. Somit kann der Rechenaufwand erheblich reduziert werden.

Neben der Auswahl eines geeigneten *Navier-Stokes*-Modells ist die Entwicklung bzw. Auswahl eines Reaktionsmechanismus eine andere wichtige Aufgabe bei der Modellierung von Abgaskatalysatoren. Reaktionsmechanismen beschreiben die Kinetik der im Katalysator ablaufenden chemischen Reaktionen. Aus den im Mechanismus enthaltenen reaktionskinetischen Daten und den thermodynamischen Parametern der einzelnen Spezies lassen sich Ausdrücke für die Bildungs- bzw. Verbrauchsgeschwindigkeiten der Spezies ableiten, die in den *Navier-Stokes*-Gleichungen mit einbezogen werden. Unterschieden wird zwischen Gasphasen- und Oberflächenmechanismen. Oberflächenmechanismen beschreiben die katalytischen Reaktionen auf der Edelmetalloberfläche, während Gasphasenreaktionen die chemischen Vorgänge in der Kanalströmung abbilden. In der Autoabgasnachbehandlung spielen letztere häufig eine untergeordnete Rolle. Des Weiteren können Reaktionsmechanismen als Global- oder Elementarmechanismen formuliert werden. Elementarreaktionen beschreiben genau die Abläufe auf molekularer Ebene. Das Ziel ist, die tatsächlichen Reaktionspfade zu rekonstruieren und somit einen allgemein anwendbaren Mechanismus zu entwickeln. Dagegen beschreiben globale Reaktionen das Ergebnis der chemischen Vorgänge mit an kinetische Experimente angepassten Parametern. Die-

se Parameter werden für ein konkretes Katalysatorsystem abgeleitet. Daher ist die Anwendbarkeit der Globalmechanismen beschränkt.

Heutzutage existieren zwei grundlegende Ansätze zur Modellierung und Simulation von Autoabgaskatalysatoren:

- Einige Autoren betrachten Einkanalssysteme [17, 19, 50, 54, 71, 86, 96]. Solche Simulationen basieren auf der Annahme, daß alle Kanäle im Katalysator sich identisch verhalten und dementsprechend das Einzelkanalmodell repräsentativ für das Verhalten des Gesamtmonolithen ist. Bei bestimmten Betriebsbedingungen (z. B. stationär und isotherm betriebener Reaktor mit räumlich konstanten Eingangsbedingungen) ist so eine Annahme gerechtfertigt. Der Vorteil solcher Modelle liegt darin, daß man die Interaktion zwischen chemischen Prozessen und Transportvorgängen innerhalb des Kanals detailliert studieren kann.
- Andere Forscher modellieren den kompletten Monolithreaktor [4, 43, 56, 72]. Dabei interessieren vor allem die räumlichen instationären Temperatur- und Spezieskonzentrationsverteilung im Katalysator. Manche Studien behandeln neben dem Verhalten des Gesamtmonolithen auch die Strömungs- und Temperaturverhältnisse in ausgewählten Einzelkanälen des Reaktors [13, 94, 111].

1.4 Ziel der Arbeit

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Einfluß verschiedener Modellparameter bei Simulationen aus dem Bereich der Autoabgaskatalyse. Zunächst wird ein Einkanalssystem unter isothermen Betriebsbedingungen im Rahmen eines gemeinsamen Projekts mit der Firma *Emitec GmbH* simuliert [15]. Dabei werden die chemischen Vorgänge auf der katalytisch-aktiven Edelmetallkomponente (Platin) durch einen detaillierten Reaktionsmechanismus modelliert. Berechnungen mit und ohne Transportlimitierung innerhalb des Washcoats bei sonst gleichen Modellparametern werden durchgeführt und miteinander verglichen. Analysiert wird ein breites Temperaturspektrum: von 200 °C bis 800 °C. Weitere untersuchte Parameter sind die Washcoatdicke und die Porengrößenverteilung innerhalb des Washcoats. Das verwendete Reaktions-Diffusions-Washcoatmodell setzt eine Porenradienverteilung in Makro- und Mikroporen voraus. Ziel dieser Untersuchung ist eine ganzheitliche Betrachtung der Reaktionskinetik, des äußeren Stofftransports sowie der Porendiffusion innerhalb des Washcoats. Deren fundiertes Verständnis ist eine wichtige Voraussetzung für die Optimierung des Wirkungsgrads der Katalysatorsysteme.

Ein bedeutender Schritt bei der Katalysatorträgerentwicklung stellt der Übergang von geschlossen-zelligen zu radial-offenen, strukturierten Trägern mit „turbulentem“

1.4 Ziel der Arbeit

äußerem Stofftransport dar [41, 55, 75]. Dadurch wird eine Erhöhung des Katalysatorwirkungsgrades erreicht. Um diesen Effekt zu simulieren, wird im Rahmen des selben Projekts eine Berechnung mit dem erwähnten Einkanalmodell durchgeführt, wobei die *Sherwood-Zahl* (und dadurch der Stofftransportkoeffizient) ausgehend von einem radial geschlossenen Standardkanal um einen Faktor erhöht wird.

Im Laufe ihrer Lebensdauer deaktivieren Abgaskatalysatoren. Dieser Vorgang wird auch als Alterung bezeichnet und äußert sich in der Abnahme der Konvertierungsraten. Die sinkende katalytische Aktivität ist auf diverse chemische (Vergiftung und Maskierung), mechanische (Abriß) und thermische Prozesse (Sintern) zurückzuführen [47, 65, 70]. Ein anderes Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Erstellung eines Simulationsmodells zur Untersuchung von thermisch gealterten Drei-Wege-Katalysatoren im Rahmen eines Industrieprojekts. Thermische Alterung tritt bei hohen Temperaturen ein, indem:

- das Edelmetall zu sintern beginnt. Infolgedessen reduziert sich die zur Verfügung stehende katalytisch-aktive Oberfläche.
- der Washcoat zu sintern beginnt, wodurch seine spezifische Oberfläche sinkt. Dementsprechend nimmt die Anzahl der zugänglichen Edelmetallpartikel ab.

Im realen Abgaskatalysator überlagern sich beide Effekte und sind nicht unmittelbar voneinander zu trennen.

Aus den exothermen Reaktionen der Schadstoffe ergibt sich ein Temperaturprofil über die Länge des Katalysators. Eine Veränderung der Größe Dispersion, die die örtliche Verfügbarkeit des Edelmetalls repräsentiert, kann folglich zu einem veränderten Temperaturprofil führen. Aufgrund eines experimentell vermessenen ungebrauchten Drei-Wege-Katalysators wird ein instationäres Simulationsmodell des gesamten Monolithreaktors entwickelt, wobei die ablaufenden chemischen Reaktionen durch einen Globalmechanismus beschrieben werden. Die empirische Größe Dispersion wird unter Berücksichtigung der experimentell ermittelten Temperaturverteilung entlang des Katalysators und Konversionsraten für Propan (C_3H_8), Kohlenmonoxid (CO) und Stickstoffmonoxid (NO) angepasst. Das erstellte Modell wird zur Abschätzung der Dispersionverteilung von gealterten Katalysatoren verwendet, indem die Dispersion in axialer Richtung so variiert wird, daß die gemessenen und berechneten Temperaturprofile gut übereinstimmen. Dadurch werden Rückschlüsse auf den Alterungszustand der untersuchten Katalysatoren ermöglicht. Um die Anwendbarkeit des hier implementierten Ansatzes sicherzustellen, wurden mehrere, unter verschiedenen Bedingungen gealterte Katalysatoren simuliert.

Der letzte Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Modellierung von reaktiven Einkanalströmungen. Er gibt einen umfassenden Überblick und Vergleich der verschiedenen Strömungsrohrmodelle zur Simulation von Abgaskatalysatoren. Die behandelten Modelle basieren auf ein-, zwei- und dreidimensionalen Formulierungen der

Navier-Stokes-Gleichungen [77]. In den dreidimensionalen Fällen werden die kompletten *Navier-Stokes*-Gleichungen gelöst. Bei den zweidimensionalen Simulationen werden sowohl die *Navier-Stokes*-Gleichungen als auch die Grenzschicht-Näherung (*Boundary-Layer*) [61, 91] verwendet. Letztere setzt vernachlässigbare axiale Diffusion und radiale Druckgradienten voraus. Eindimensionale Kanalströmungen werden durch ein einfaches und ein modifiziertes Propfenströmungsmodell (*Plug-Flow*-Modell) beschrieben [49, 61]. Sie beruhen auf der Annahme verschwindender radialer Temperatur-, Geschwindigkeits- und Spezieskonzentrationsgradienten innerhalb des Kanals. Das modifizierte *Plug-Flow*-Modell berücksichtigt die Stofftransportlimitierung zwischen Kanalinnerem und -wand durch die Einführung von Massentransportkoeffizienten. Insgesamt drei Kanalgeometrien werden modelliert: zylindrischer Kanal und quadratische Kanäle ohne und mit abgerundeten Ecken. Des Weiteren werden heterogene katalytische Reaktionen in einem mit Washcoat beschichteten Kanal betrachtet. Folgende Washcoat-Modelle werden hierfür verwendet: einfaches Effektivitätskoeffizienten-Modell, ein- und mehrdimensionale detaillierte Reaktions-Diffusions-Modelle sowie ein Modell, das unendlich schnellen Stofftransport innerhalb des Washcoats voraussetzt. Die Diffusionskoeffizienten im porösen Medium werden anhand eines effektiven Diffusionskoeffizienten bestimmt, der molekulare und Knudsen-Diffusion einbezieht. Die katalytischen Reaktionen laufen auf Platin-Oberfläche ab und werden durch einen Elementarmechanismus beschrieben [68]. Gasphasenreaktionen bleiben dabei unberücksichtigt. Die Simulationen basieren auf am *Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT)* der Universität Stuttgart durchgeführten experimentellen Untersuchungen zur katalytischen Aktivität im Flachbettreaktor mit einem realistischen Modellabgas [93]. Der Flachbettreaktor wird stationär unter sauerstoffreichen Bedingungen betrieben. Isotherme Messungen im Temperaturbereich 250-450 °C liefern die Ortsprofile der Konzentrationen der wichtigen Gasphasenspezies (C_3H_6 , NO, NO_2) entlang des Katalysators. Die berechneten und gemessenen Konzentrationsprofile werden miteinander verglichen.

Alle Berechnungen in der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe der Softwarepakete DETCHEM [28] und FLUENT [37] durchgeführt. Das von Deutschmann *et al.* entwickelte Programm DETCHEM besteht aus mehreren Modulen zur Simulation reaktiver Strömungen. Dadurch lassen sich verschiedene Reaktortypen wie z. B. Satzreaktor, Propfenströmungsreaktor, zweidimensionaler Strömungsrohr (Grenzschichtnäherung) sowie komplette Monolithreaktoren (2D und 3D) modellieren [100]. Das Paket verfügt über weitere Werkzeuge zur Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts, der gemittelten Gasgemischeigenschaften usw. FLUENT ist ein kommerzielles CFD-Programm zur Lösung der kompletten *Navier-Stokes*-Gleichungen. Es beruht auf der *Finite Volumen Methode* und ermöglicht die Simulation von Strömungen beliebiger Geometrien. Die Funktionalität des Programms läßt sich durch benutzerdefinierte Subroutinen (*User Defined Functions*, abgekürzt

1.4 Ziel der Arbeit

UDFs) erweitern. In der vorliegenden Arbeit wurden UDFs zur Berechnung der chemischen Quellterme und der effektiven Diffusionskoeffizienten im porösen Medium verwendet.

2 Grundlagen der katalytischen Autoabgasnachbehandlung

2.1 Grundlagen der motorischen Verbrennung

Verbrennungsmotoren verrichten mechanische Arbeit, indem ein Kraftstoff-Luft-Gemisch in einem abgeschlossenen Brennraum diskontinuierlich verbrannt wird. Als klassische Verbrennungsmotorkonzepte gelten der Otto- und der Dieselmotor. Der thermodynamische Prozeß eines 4-Takt-Ottomotors bzw. eines 4-Takt-Dieselmotors wird als Druck-Volumen-Diagramm in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. Zunächst wird das Kraftstoff-Luft-Gemisch (Otto) bzw. Luft (Diesel) angesaugt (1-2). Während dieses Ansaugtaktes bewegt sich der Kolben abwärts bei geöffneten Einlaßventilen vom oberen (OT) zum unteren Totpunkt (UT) des Kurbeltriebs. Im zweiten Takt schließen die Einlaßventile und das Gemisch bzw. die Luft wird durch eine Kolbenaufwärtsbewegung verdichtet. Die Zündung des Gemisches beim Otto-Motor erfolgt durch einen elektrischen Funken (Punkt 3 links) und ruft einen nahezu sprunghaften Druckanstieg hervor. Im Fall des Diesel-Motors wird Kraftstoff in die komprimierte Luft (Punkt 3 rechts) eingespritzt. Bei der nachfolgenden Selbstzündung nimmt der Druck im Zylinder ebenfalls sprunghaft zu. Während des dritten Taktes verbrennt der Kraftstoff und die freigesetzte thermische Energie

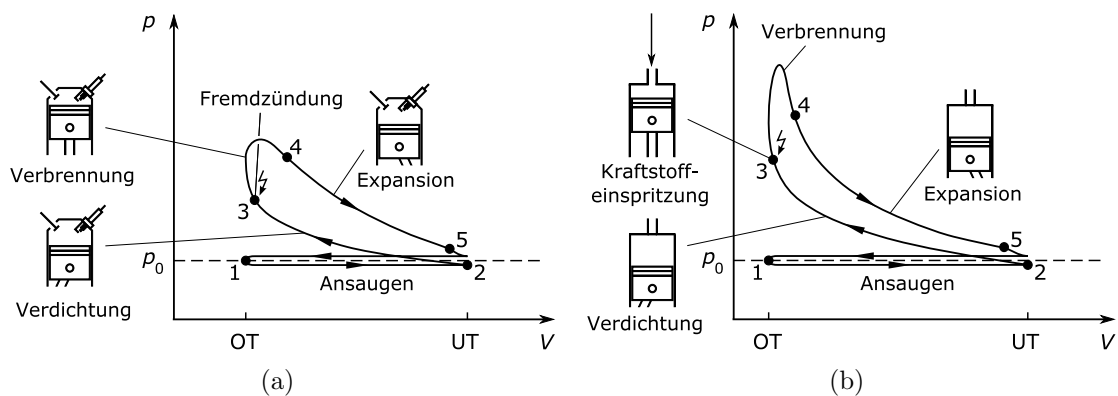


Abb. 2.1: (a) Otto-Prozeß; (b) Diesel-Prozeß [104]

2 Grundlagen der katalytischen Autoabgasnachbehandlung

wird in mechanische Arbeit umgewandelt: die expandierenden Verbrennungsgase treiben den Kolben zum unteren Totpunkt. Im Verlauf des letzten Taktes (5-1) öffnen die Auslaßventile und die Abgase werden durch eine Kolbenaufwärtsbewegung ausgestoßen.

Zur Verbrennung ist ein zündfähiges Gemisch aus Kraftstoff und Sauerstoff erforderlich. Die bei den modernen Verbrennungsmotoren verwendeten fossilen Kraftstoffe bestehen größtenteils aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Der benötigte Sauerstoff kommt aus der Luft. Die Luft beinhaltet 20,95 Vol.-% Sauerstoff, 78,08 Vol.-% Stickstoff und geringe Mengen an Edelgasen (Argon, Neon, Helium). Für die vollständige Verbrennung von 1 kg Kraftstoff (Superbenzin) sind ca. 14,7 kg Luft notwendig. Ein solches Kraftstoff-Luft-Gemisch wird als stöchiometrisch bezeichnet. Die Größe Luftverhältnis (Luftzahl) λ charakterisiert die Gemischzusammensetzung, indem sie die zugeführte Luftmenge zu der zur vollständigen Verbrennung benötigten theoretischen Mindestluftmenge ins Verhältnis setzt.

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

Die Luftzahl eines stöchiometrischen Gemisches beträgt $\lambda = 1$. Bei $\lambda > 1$ (Luftüberschuß) spricht man von einem mageren und bei $\lambda < 1$ (Luftmangel) von einem fetten Gasgemisch. Die λ -Werte der zündfähigen homogenen Gemische liegen im Bereich zwischen 0,6 und 1,6 [88]. Die Luftzahl ist einer der wichtigsten Betriebsparameter des Verbrennungsmotors, der sowohl den spezifischen Kraftstoffverbrauch als auch die Abgaszusammensetzung beeinflusst. Homogen betriebene Otto-Motoren mit Drei-Wege-Katalysatoren arbeiten im Bereich $0,98 < \lambda < 1,02$ [88], während direkteinspritzende Otto-Motoren mit Ladungsschichtung bis $\lambda \sim 4$ und mehr abmagerbar sind [7, 31]. Diesel-Motoren arbeiten unter mageren Bedingungen. Abhängig von der Reibleistung des Aggregates werden sie bei mittleren λ -Werten zwischen 1,05 und 8 betrieben [7]. Wegen der Inhomogenität des Kraftstoff-Luft-Gemisches im Dieselmotor variiert das Luftverhältnis lokal von $\lambda = \infty$ (in der reinen Luft) bis $\lambda = 0$ (im Kraftstofftropfen) [88, 104]. Die Verbrennung im Dieselmotor findet im engen Bereich von $0,3 < \lambda < 1,5$ statt [88].

Das Kraftstoff-Luft-Gemisch bei Otto-Motoren wird auf ca. 20-30 bar verdichtet. Die Kompressionsendtemperatur beträgt 400-500 °C und liegt unterhalb der Selbstzündgrenze [7]. Selbstzündung soll vermieden werden, da sie zur unkontrollierten (klopfenden) Verbrennung und somit zu thermischer und mechanischer Belastung des Motors und Klopfgeräuschen führt. Die Zündung des Gemisches erfolgt extern durch einen Zündfunken. Während der Verbrennung kann die Temperatur im Zylinder 2500 °C erreichen [7].

Bei Diesel-Motoren wird die Luft im Zylinder bis zu 55 bar (bei Saugmotoren) bzw. 110 bar (bei Lademotoren) komprimiert, was zu Kompressionsendtemperaturen

2.2 Schadstoffkomponenten des motorischen Abgases

von 700-900 °C führt [88]. Durch diese hohen Verdichtungsdrücke und -temperaturen sowie die hohe Zündwilligkeit des Kraftstoffs wird gewährleistet, daß der eingespritzte Kraftstoff sofort zündet. Die maximale Verbrennungstemperatur ist niedriger als beim Otto-Motor und liegt bei ca. 2000 °C [7].

Otto- und Diesel-Kraftstoffe unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung. Benzine enthalten mehr als 200 unterschiedlicher Kohlenwasserstoff-Verbindungen, die Vielfalt beim Diesel ist noch größer. Die identifizierten Verbindungen können grob in Paraffine, Olefine, Naphtene und Aromaten eingeteilt werden [7, 31, 79]. Otto-Kraftstoff besteht aus Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 11 C-Atomen [95], während im Diesel-Kraftstoff Kohlenwasserstoffe mit vorzugsweise 10 bis 20 C-Atomen vorhanden sind [79].

2.2 Schadstoffkomponenten des motorischen Abgases

Die in Abschnitt 2.1 erwähnten Betriebsbedingungen (Luftverhältnis, Kompressionsdruck, Kompressions- und Verbrennungstemperatur) sowie die Kraftstoffzusammensetzung haben einen unmittelbaren Einfluß auf die Zusammensetzung des Rohabgases. Des Weiteren ist die unvollständige Verbrennung des Kraftstoffs im Motor zu berücksichtigen, die in Folge der kurzen Reaktionszeiten, nicht verdampften Kraftstofftropfen und der bei hohen Temperaturen thermodynamisch limitierten Umsetzung der Reaktionspartner im Zylinder stattfindet. Bei vollständiger Verbrennung eines aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Kraftstoffs entstehen Wasser und Kohlendioxid. In der Realität können ideale Verbrennungsbedingungen nicht erreicht werden: das Abgas beinhaltet außerdem Kohlenmonoxid, unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Stickoxide. Der Einfluß des Luftverhältnisses auf die Schadstoffemissionen von Otto-Motoren ist in Abb. 2.2 dargestellt. Typische Rohabgaszusammensetzungen eines Otto- und Diesel-Motors sind in Tabelle 2.1 gezeigt. Im Fall des Diesel-Motors kommen noch Rußpartikelemissionen hinzu.

Tab. 2.1: Typische Rohabgaszusammensetzung [47]

Spezies [Vol-%]	Otto-Motor	Diesel-Motor
N ₂	73	76
CO ₂	11	7
HO ₂	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

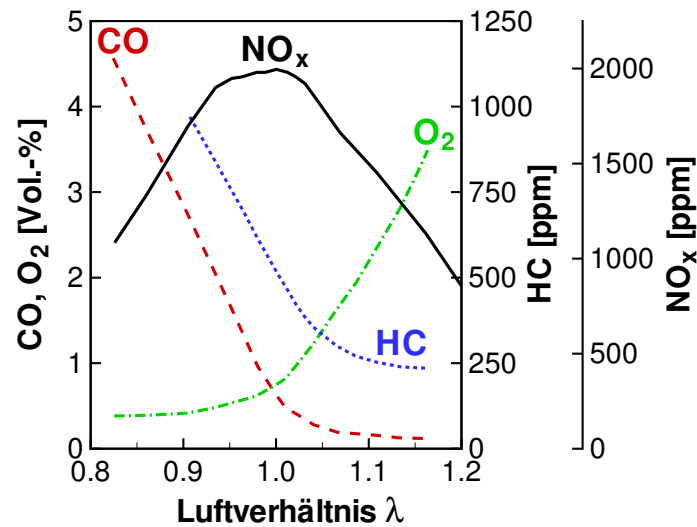


Abb. 2.2: Abhängigkeit der Schadstoffemissionen vom Luftverhältnis bei Otto-Motoren [34]

Kohlenwasserstoffe (HC): Im Motorenabgas sind diverse Kohlenwasserstoffe vorhanden. Die unvollständige Umsetzung der Kohlenwasserstoffe führt zu der Entstehung unterschiedlicher Aliphaten, Olefinen und Aromaten [34, 58, 97]. Die Entstehung der Kohlenwasserstoffe ist im Wesentlichen auf die HC-Speicherung und das unvollständige Verbrennen durch Quench-Effekte zurückzuführen (Abb. 2.3). Die HC-Speicherung ist bedingt durch die Löslichkeit des Kraftstoffs in Schmieröl an den Zylinderwänden, durch Speicherung in funktionsbedingten Spalten im Brennraum und Anlagerung von Kohlenwasserstoffen an die Brennraumablagerungen. Beim unvollständigen Abbrennen erlischt die Flammenfront im Zylinder vorzeitig, was sich durch die sogenannten Wall- und Flame-Quenching Effekte begründen lässt. Beim Flame-Quenching bricht die Verbrennung bedingt durch die lokale Gemischzusammensetzung oder Ladungsbewegung im Inneren des Brennraumes ab, während beim Wall-Quenching die Flamme bedingt durch die niedrigeren Temperaturen in der Nähe der Zylinderwand erlischt [31, 110]. Der Mangel an Oxidationsmittel unter fetten Betriebsbedingungen führt zu einem weiteren Anstieg des HC-Austoßes. Erhöhte HC-Konzentrationen im Abgas ergeben sich auch unter sehr mageren Bedingungen infolge der schleppenden Verbrennung und Entflammungsaussetzer [52].

Die emittierten Kohlenwasserstoffe können narkotische, schleimhautreizende und kanzerogene Wirkung auf den Menschen haben [52]. Alkane, Alkene und Alkine haben praktisch keinen Geruch, wohingegen der von aromatischen Verbindungen wie Benzol, Toluol und polyzyklischen Kohlenwasserstoffen deutlich wahrnehmbar sind. Aldehyde und Ketone haben einen belästigenden Geruch und bilden unter

2.2 Schadstoffkomponenten des motorischen Abgases

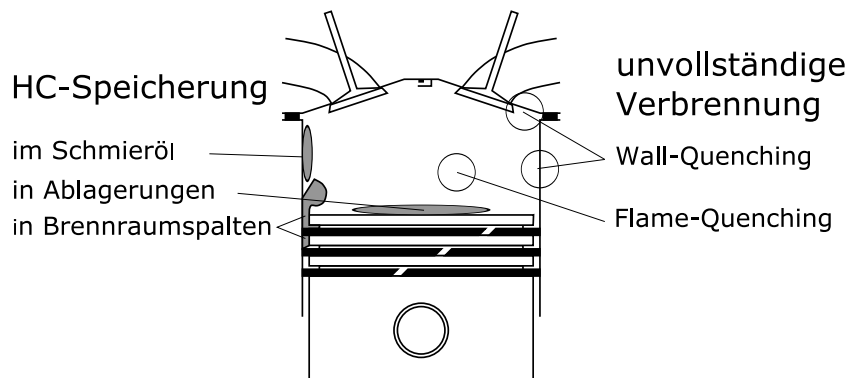
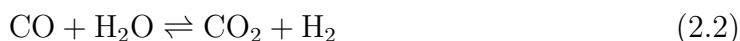


Abb. 2.3: HC-Quellen im Brennraum [53]

Sonneneinwirkung Folgeprodukte, die ab bestimmten Konzentrationen krebserregend sind [88]. Kohlenwasserstoffe beeinflussen die Luftqualität indirekt, indem sie zum Photosmog beitragen.

Kohlenmonoxid (CO): Bei vollständiger Verbrennung reagiert der im Kraftstoff enthaltene Kohlenstoff mit dem Sauerstoff aus der Luft zu CO_2 . Bei unvollständiger Verbrennung, die durch kurze Reaktionszeiten, geringe Verbrennungstemperaturen und Sauerstoffmangel verursacht wird, entsteht zusätzlich CO. Diese Spezies ist Zwischenprodukt der CO_2 -Bildung: Die höchste Konzentration wird während der Verbrennung erreicht. Während der nachfolgenden Expansion findet die Wassergas-Reaktion statt, bei der CO mit Hilfe von Wasserdampf zu CO_2 oxidiert wird:



Bei nahezu stöchiometrischen und mageren Bedingungen entsteht CO während der Verbrennung durch Dissoziation von CO_2 zu CO und O_2 . Bei der anschließenden Expansion wird der Kohlenmonoxid oxidiert [31]:



Kohlenmonoxid ist ein farb- und geruchloses Gas. Er bindet sich wesentlich stärker als Sauerstoff an Hämoglobin im Blut, wodurch der Sauerstofftransport unterbunden wird und zu Erstickung führt. Eine CO-Konzentration von 0,3 Volumenprozent CO in der Luft führt innerhalb 30 Minuten zum Tod [88].

Stickoxide (NO_x): Während der Verbrennung im Zylinder reagieren der Atmosphärenstickstoff und der im Kraftstoff enthaltene Stickstoff mit Sauerstoff

2 Grundlagen der katalytischen Autoabgasnachbehandlung

und bilden NO, NO₂ und N₂O. NO₂ ist bei höheren Temperaturen thermodynamisch instabil, weshalb vorwiegend NO emittiert wird. Die Entstehung von NO läßt sich durch folgende drei Bildungsmechanismen beschreiben:

- „Thermisches“ NO wird bei hohen Temperaturen ab ca. 1300 °C durch Oxidation des Luftstickstoffs gebildet. Es stellt die Hauptquelle der Stickoxidemissionen bei Verbrennungsmotoren dar. Die Entstehung des thermischen NO wird durch den Zeldovich-Kettenmechanismus [113, 110] beschrieben:



- „Promptes“ NO entsteht unter fetten Betriebsbedingungen aus dem intermediär gebildeten CH-Radikal, das mit Luftstickstoff reagiert. Der Mechanismus der Entstehung des prompten NO wurde von Fenimore [35, 110] postuliert:



Die gebildete Blausäure (HCN) reagiert schnell zu NO weiter [110].

- „Brennstoff-NO“ entsteht durch Oxidation des im Kraftstoff enthaltenen Stickstoffs. Wegen des geringen Stickstoffanteils im Kraftstoff spielt dieser Mechanismus eine untergeordnete Rolle.

NO ist ein farb- und geruchloses Giftgas, während NO₂ ein rotbraunes, stechendes und giftiges Gas ist. In der Luft wandelt sich NO langsam zu NO₂ um. Das als „Lachgas“ bekannte N₂O ist ein geruchloses Treibhausgas. Stickoxide nehmen an atmosphärischen Reaktionen teil, die zu saurem Regen, Smog- und Ozon-Bildung führen [10, 88].

Rußpartikel (PM – Partikulate Matter): Rußpartikel werden vorwiegend im Diesel-Abgas beobachtet, bei konventionellen Otto-Motoren mit Saugrohreinspritzung spielen sie praktisch keine Rolle. Unvollständige Verbrennung im Zylinder führt zu der Entstehung von Partikeln, die eine Aneinanderkettung von Kohlenstoffteilchen (Ruß) mit einer sehr großen spezifischen Oberfläche sind. Am Ruß binden sich verbrannte und teilverbrannte Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Kraftstoff- und Schmierölaersole und Sulfate [88]. Je nach der Größe ihres aerodynamischen Durchmessers d_p werden die Partikel in

- *PM₁₀-Partikel* mit $d_p < 10 \mu\text{m}$

2.3 Gesetzliche Festlegung der Schadstoffemissionen

- *feine Partikel* mit $d_p < 2,5 \mu\text{m}$
- *ultrafeine Partikel* mit $d_p < 0,1 \mu\text{m} = 100 \text{ nm}$
- *Nanopartikel* mit $d_p < 50 \text{ nm}$

unterteilt. Das typische Diesel-Abgas beinhaltet feine, ultrafeine und Nano-Rußpartikel, deren Durchmesser wesentlich kleiner als $1 \mu\text{m}$ sind [29]. Solche Partikel können bis in die Bronchien und Alveolen durchdringen und gelten als potentiell krebserregend.

2.3 Gesetzliche Festlegung der Schadstoffemissionen

Die schlechte Luftqualität sowie der Smog in Los Angeles und anderen großen Städten in den USA Mitte der 60er Jahre haben dazu geführt, daß die ersten Abgasgesetze verabschiedet wurden. Einige Jahre später wurden Schadstoffemissionsvorschriften auch in Europa erlassen [10]. Seitdem hat sich die Politik als ausschlaggebender Faktor bei der Entwicklung neuer Verkehrsmitteln etabliert. Heutzutage sind in allen Industrieländern die durch Transport verursachten Schadstoffemissionen gesetzlich geregelt. Dabei treten die Europäische Union und Kalifornien als Triebkräfte der Verschärfung der zukünftigen Grenzwerte auf.

Die von Fahrzeugen emittierten Produkte der Motorverbrennung werden auf Rollenprüfständen gemessen. Während der Messung wird ein gesetzlich vorgeschriebener Fahrzyklus gefahren. Beim in der EU verwendeten *Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ)* wird ein zeitabhängiges Geschwindigkeitsprofil vorgegeben, das die Betriebsbedingungen sowohl beim Stadtverkehr als auch auf Landesstraßen berücksichtigt [52]. US Amerikaner und Japaner haben ihre eigenen Fahrzyklen festgelegt. Die beim *NEFZ* gemessenen Emissionen werden auf die Fahrstrecke bezogen und in g/km dargestellt. Die Abgasgrenzwerte für CO, HC, NO_x und Rußpartikeln im

Tab. 2.2: Abgasgrenzwerte für PKW im *NEFZ* in [g/km] [30, 47]

Abgasnorm	gültig ab	Otto			Diesel			
		CO	NO _x	HC	CO	NO _x	HC+ NO _x	PM
<i>Euro 1</i>	01.07.1992	3,16	-	-	0,64	-	1,13	0,180
<i>Euro 2</i>	01.01.1996	2,20	-	-	0,50	-	0,90	0,100
<i>Euro 3</i>	01.01.2000	2,30	0,15	0,2	0,64	0,50	0,56	0,050
<i>Euro 4</i>	01.01.2005	1,00	0,08	0,1	0,50	0,25	0,30	0,025
<i>Euro 5</i>	01.09.2009	1,00	0,06	0,1	0,50	0,18	0,23	0,005
<i>Euro 6</i>	01.09.2014	1,00	0,06	0,1	0,50	0,08	0,17	0,005

NEFZ werden in den sogenannten *Euro* Normen festgelegt. 1992 erschien *Euro 1*, gefolgt 1996 von *Euro 2*. Die Weiterverschärfung der Emissionsgrenzwerte resultierte in der im Jahr 2000 erschienenen Norm *Euro 3*, bei der zusätzlich Feldüberwachung und *On Board Diagnose* eingeführt wurden [52]. Die zur Zeit in der EU geltende Abgasnorm ist *Euro 4*, die im Jahr 2005 in Kraft getreten ist. Die Entwicklung der Emissionsgrenzwerte im Laufe der Zeit kann Tabelle 2.2 entnommen werden. Mit den bereits verabschiedeten *Euro 5* und *6* Normen sollen die aktuellen Grenzwerte dem erwarteten zukünftigen Stand der Technik angepaßt werden. Der Schwerpunkt dabei liegt einerseits auf der Reduzierung der Stickoxidemissionen bei Otto- und Diesel-Motoren und andererseits auf der Verringerung der Partikelemissionen (PM) bei Diesel-Motoren. Das Einhalten der neuen PM-Grenzwerte läßt sich aufgrund der hohen Anforderungen nur durch Dieselpartikelfilter realisieren. Auch die Reduzierung der Stickoxide macht die Anwendung spezieller Abgasnachbehandlungssysteme erforderlich [67].

2.4 Die katalytische Abgasnachbehandlung

Durch innermotorische Maßnahmen wie z. B. die präzise Anpassung der Gemischzusammensetzung an die jeweiligen Motorbetriebszustände, Reduktion der Spalträume auf ein konstruktiv und technisch realisierbares Ausmaß, Minimierung des Oberflächen-Volumenverhältnisses durch kompakte Brennraumgestaltung, Abgasrückführung u.s.w. läßt sich die Abgasqualität wesentlich verbessern [104]. Die vorgeschriebenen Schadstoffemissionsgrenzwerte können mittlerweile durch solche Maßnahmen jedoch nicht mehr eingehalten werden. Nach dem gegenwärtigen Stand der Technik spielen heterogene Katalysatoren im Bereich der Abgasnachbehandlung die wichtigste Rolle. Katalysatoren sind im Allgemeinen Substanzen, die die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen erhöhen, ohne selbst eine bleibende stoffliche Veränderung zu erfahren und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts zu beeinflussen. Heterogene katalytische Reaktionen zeichnen sich dadurch aus, daß die Edukte an der Katalysatoroberfläche adsorbieren. Die dabei entstehenden Bindungen zwischen den Reaktionspartnern Gasmolekül und katalytischer Substanz schwächen die ursprünglichen Bindungen im Molekül, so daß die für die Reaktion erforderliche Aktivierungsenergie verringert wird, siehe Abbildung 2.4. Nach Ablauf der Reaktion desorbieren die Reaktionsprodukte. Für die Effizienz des Katalysators ist die schnelle Desorption der Produkte von großer Bedeutung, damit freie aktive Zentren auf seiner Oberfläche zur Verfügung stehen.

2.5 Der Aufbau von Abgaskatalysatoren

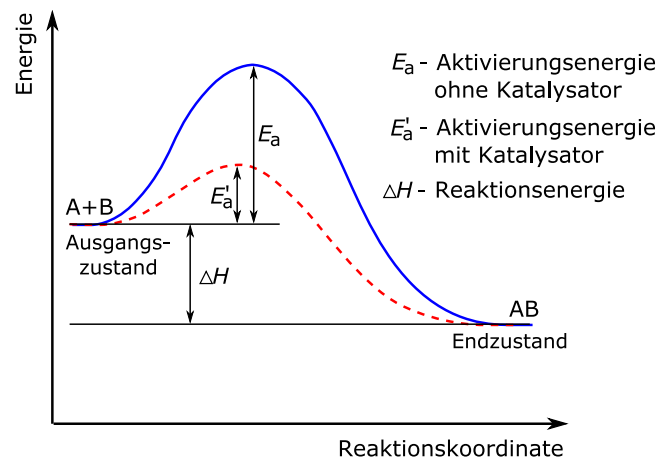


Abb. 2.4: Aktivierungsenergien einer katalytischen und einer nichtkatalytischen Reaktion

2.5 Der Aufbau von Abgaskatalysatoren

Moderne Abgaskatalysatoren setzen sich im Allgemeinen aus drei Teilen zusammen:

- der monolithischen (wabenhörmigen) Keramikträger, auf dem die katalytische Substanz aufgebracht ist,
- der Matte, die zwischen Monolith und Gehäuse liegt und zur thermischen Isolation und bruchfesten Lagerung der monolithischen Struktur dient,
- dem Metallgehäuse (Canning), das vor Beschädigungen schützt.

Der Aufbau eines typischen Abgaskatalysators ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Die wabenförmige Trägerstruktur besteht aus mehreren parallelen Kanälen, die vom Abgas durchströmt werden. Die Kanäle können unterschiedliche Querschnitte haben: rechteckig, dreieckig, hexagonal. Generell wird die katalytische Substanz nicht direkt auf dem Monolithträger aufgetragen. Der Träger wird in den meisten Fällen mit dem sogenannten Washcoat beschichtet. Dies ist eine poröse Struktur, die die spezifische Oberfläche des Trägers vergrößert. Die katalytisch aktive Komponente sind Edelmetallpartikel, die im Washcoat eingebettet sind. Auf der Oberfläche dieser Partikel werden die im Abgas enthaltenen Schadstoffe umgesetzt. Die Funktionsweise des Abgaskatalysators kann in den folgenden sieben Schritten zusammengefaßt werden:

1. Diffusion der Edukte aus der Kanalströmung zur Washcoatoberfläche
2. Diffusion der Edukte in die Poren des Washcoats

2 Grundlagen der katalytischen Autoabgasnachbehandlung

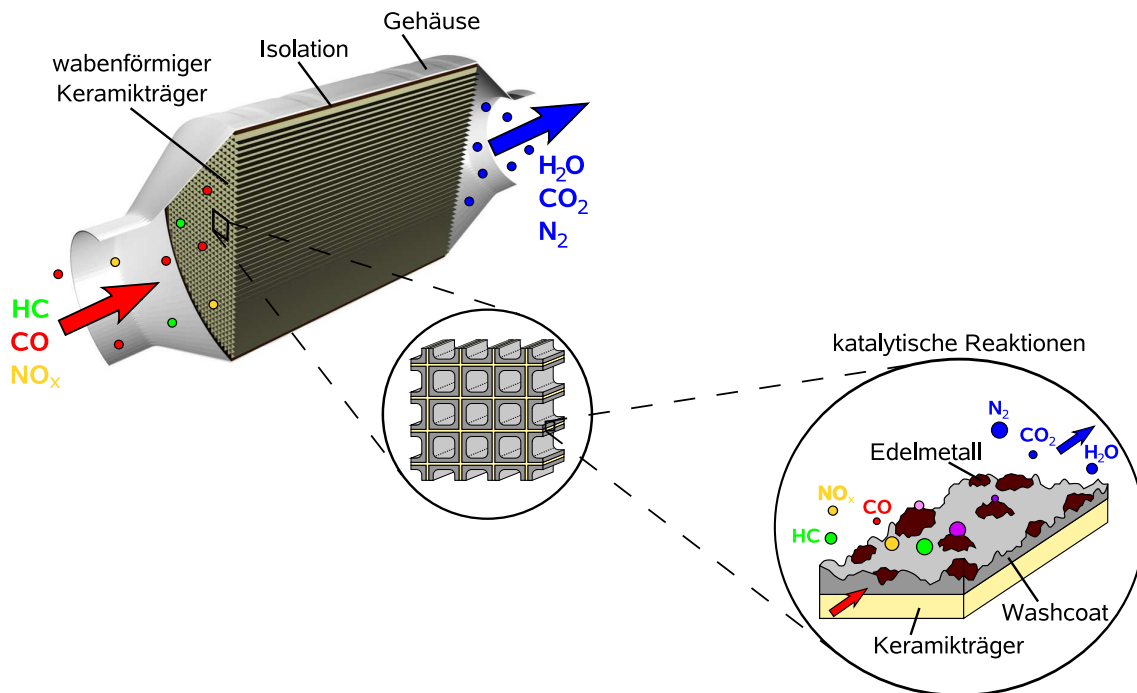


Abb. 2.5: Aufbau eines typischen Abgaskatalysators

3. Adsorption der Edukte auf der katalytischen Oberfläche
4. Chemische Reaktion auf der katalytischen Oberfläche
5. Desorption der Produkte von der katalytischen Oberfläche
6. Diffusion der Produkte aus den Poren
7. Diffusion der Produkte in die Kanalströmung

Neben monolithischen Wabenkörpern werden auch andere Trägertypen wie z. B. Schwämme, Zeolithe und Metallfolien im Bereich der Abgasnachbehandlung eingesetzt. Diese Strukturen finden jedoch nur begrenzt Anwendung. Des Weiteren zeichnen sich monolithische Katalysatoren gegenüber Katalysatorschüttungen durch ihren niedrigeren Strömungswiderstand aus. Um die Effektivität der monolithischen Katalysatoren zu verbessern, versucht man mit der katalytischen Substanz eine möglichst große katalytisch aktiven Oberfläche pro Volumen zu erreichen. Das wird zum einen durch den Washcoat erzielt. Eine weitere Möglichkeit ist die Erhöhung der Kanaldichte. Aufgrund des damit verbundenen Anstiegs des Strömungswiderstandes ist dies jedoch nur begrenzt realisierbar. Bei den gegenwärtigen Katalysatoren liegt die Kanaldichte zwischen 200 und 1200 cpsi (*cells per square*

2.5 Der Aufbau von Abgaskatalysatoren

inch, Zellen/ inch^2) bzw. zwischen 31 und 186 cpscm (*cells per square centimeter*, Zellen/ cm^2) [47]. Dünnere Kanalwände führen auch zu einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche, die thermische und mechanische Stabilität des monolithischen Trägers werden aber dadurch verringert. Übliche Wandstärken liegen zwischen 2 und 10 mil (1 *mil* = 25,4 μm = 1 *Tausendstel inch*) [47].

Keramische Monolithträger bestehen hauptsächlich aus Cordierit, ein Magnesium-Aluminium-Silikat mit der Strukturformel $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$. Typisch für diesen Werkstoff sind die geringe thermische Ausdehnung und Leitfähigkeit sowie hohe Thermoschockbeständigkeit, chemische Beständigkeit und mechanische Druckfestigkeit [47, 67]. Cordierit ist bis Temperaturen von 1200 °C einsetzbar [107]. Es weist eine relativ geringe spezifische Oberfläche von ca. 0,7 m^2/g [81]. Aus diesem Grund werden die Kanäle des monolithischen Trägers mit unterschiedlichen Metalloxiden wie Aluminium-, Titan- oder Siliziumoxid beschichtet [67]. Diese Washcoat-Schicht ermöglicht eine Vervielfachung der spezifischen Oberfläche des Trägers. Die spezifische Oberfläche des häufig verwendeten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ liegt beispielsweise in der Größenordnung von 100-200 m^2/g [47, 81]. Die Wahl eines geeigneten Werkstoffs für den Washcoat hängt nicht nur von der spezifischen Oberfläche sondern auch von anderen Faktoren wie Resistenz gegen Schadstoffen, Haftung auf dem Trägermaterial und Beständigkeit gegen Phasenumwandlungen ab, die einen direkten Einfluß auf das Katalysatorverhalten haben [67].

Die mit dem Washcoat aufgebrauchte katalytisch aktive Komponente besteht hauptsächlich aus Edelmetallpartikeln. Charakterisch für Metalle wie Platin und Palladium sind gute Oxidationseigenschaften, während Rhodium für die Reduktion von Stickoxiden geeignet ist. Das selten verwendete Iridium katalysiert die chemischen Reaktionen zwischen Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen bei mager betriebenen Motoren. In Abhängigkeit von der konkreten Abgasnachbehandlungsapplikation und vom Preis treten die Edelmetalle in unterschiedlichen Kombinationen in Abgaskatalysatoren auf, wobei die Edelmetallbeladung im Bereich von 1-10 g/l liegt [47]. Der klassische europäische Drei-Wege-Katalysator wird mit einem Pt/Rh-Verhältnis von 5:1 beladen. Die Wahl des Edelmetalls ist einer der wichtigsten Schritte während der Katalysatorentwicklung, da Edelmetalle als Hauptkostenverursacher die Wirtschaftlichkeit des Abgaskatalysators bestimmen. Der aktuelle Preis von 1g Pt liegt bei ca. 140 Euro/g, von Pd bei ca. 100 Euro/g und von Rh bei ca. 550 Euro/g [20].

Die einzige katalytisch aktive Komponente von Bedeutung für die industrielle Abgaskataylse, die kein Edelmetall beinhaltet, ist V_2O_5 . Sie wird bei der Reduktion von Stickoxiden mittels NH_3 (der sogenannten *SCR*-Technik) eingesetzt [1, 2].

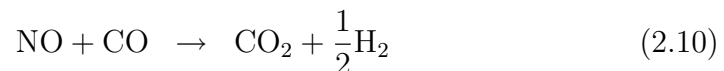
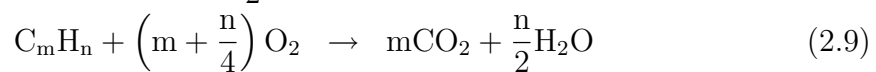
Der monolithische Träger ist in einem Metallgehäuse eingebaut, dem sogenannten Canning. Seine Aufgaben sind die bruch sichere Lagerung des monolithischen Trägers, die gleichmäßige Abgasverteilung über den Monolithquerschnitt durch op-

timale Gestaltung der Einlaß- und Auslaßtrichter und Verringerung der Wärmeverluste durch Wärmestrahlung über die Stirnfläche des Monolithen. Zwischen den Träger und Canning befindet sich eine elastische Matte, die den Monolithen thermisch isoliert, vor mechanischen Einwirkungen schützt und Bypassströmungen verhindert. Des Weiteren gleicht sie sowohl die Toleranzen als auch die verschiedenen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Träger und Gehäuse aus. In der Abgasnachbehandlung sind die Quellmatten verbreitet, die sich aus 45-60 Gew.-% Glimmer (Vermiculite) und 30-45 Gew.-% Aluminium-Silikat-Fasern zusammensetzen [47].

2.6 Katalysatortypen

2.6.1 Drei-Wege-Katalysator

Heutzutage stellen Drei-Wege-Katalysatoren (*Three-Way-Catalysts*, abgekürzt *TWC*) die effizienteste Möglichkeit zur Minimierung der Schadstoffemissionen bei homogen betriebenen Otto-Motoren dar. Der prinzipielle Aufbau dieser Katalysatoren wurde bereits im Kap. 2.5 erläutert. Die Umsetzung von HC, CO und NO_x auf den Oberflächen der katalytisch aktiven Pt-, Pd- und Rh-Komponenten kann durch die folgenden drei Globalreaktionen beschrieben werden:



Drei-Wege-Katalysatoren werden in einem engen Bereich um $\lambda = 1$ betrieben (Abb. 2.6), was gleichzeitig die nahezu vollständige Oxidation von HC und CO und Reduktion von NO_x ermöglicht. Bei einem Luftverhältnis unter 1 werden HC und CO aufgrund des Sauerstoffmangels nicht komplett oxidiert. Dagegen führen magerere Betriebsbedingungen ($\lambda > 1$) zu einem erhöhten Stickoxidausstoß, da durch die Oxidation von Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen das Reduktionsmittel schnell verbraucht wird. Aus diesem Grund ist der Motorbetrieb unter homogenen stöchiometrischen Bedingungen von entscheidender Bedeutung für die Wirksamkeit des Drei-Wege-Katalysators. Um den Luftzahlbereich möglichst konstant um den Wert 1 zu halten, wird das Kraftstoff-Luft-Gemisch mit Hilfe der sogenannten Lambda-Sonden geregelt. Dadurch läßt sich eine λ -Genauigkeit im dynamischen Betrieb von ca. 5% [88] erzielen. In Hinsicht auf die unvermeidlichen Schwankungen des Luftverhältnisses spielt die Sauerstoffspeicherfähigkeit des Drei-Wege-Katalysators eine wichtige Rolle. Überschüssiger Sauerstoff wird bei mageren Bedingungen im

2.6 Katalysatortypen

Katalysator gespeichert und in der folgenden fetten Phase abgegeben. Die Sauerstoffspeicherfähigkeit moderner Drei-Wege-Katalysatoren wird im Wesentlichen durch Washcoat-Komponenten wie z. B. Ceroxid (CeO_2) erhöht [102].

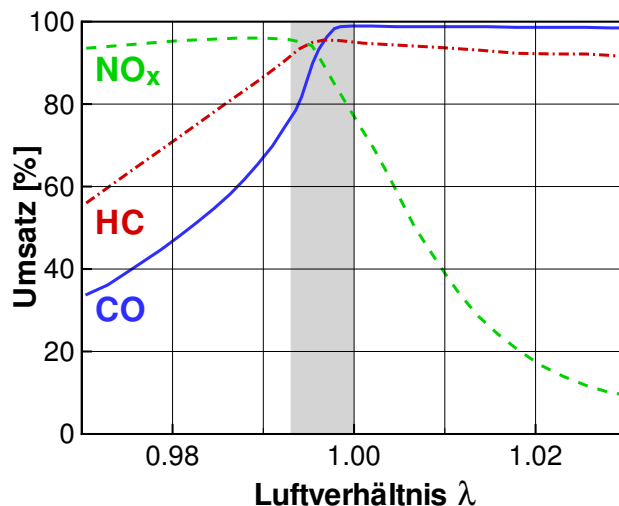


Abb. 2.6: Abhängigkeit der Schadstoffemissionen vom Luftverhältnis bei Otto-Motoren [67]

2.6.2 Dieseloxidationskatalysator (DOC)

Die bei Diesel-Motoren entstehenden HC und CO-Emissionen sind aufgrund der mageren Betriebsbedingungen niedriger als bei klassischen Otto-Motoren und werden mit Hilfe von Dieseloxidationskatalysatoren minimiert. NO wird zu NO_2 oxidiert, was für die Funktionalität einiger nachgeschalteten Abgasnachbehandlungssystemen (Partikelfilter, NO_x -Speicherkatalysatoren, *SCR*-Katalysatoren) wichtig ist [88]. Als katalytisch aktive Komponente kommt typischerweise Platin zum Einsatz [47]. Durch diesen Katalysator wird zusätzlich die Rußpartikelmasse reduziert, indem die an den Partikeln adsorbierten Kohlenwasserstoffe umgesetzt werden. Problematisch für Dieseloxidationskatalysatoren ist die Vergiftung der Katalysatoroberfläche mit Schwefel sowie die Oxidation von SO_2 zu Schwefelsäure im Abgas. Letztere führt zu einer Erhöhung der emittierten Partikelmasse [10, 47].

2.6.3 NO_x -Speicher-/Reduktionskatalysator

Direkteinspritzende Otto-Motoren mit Ladungsschichtung werden im Teillastbereich mager betrieben. In der sauerstoffreichen Atmosphäre entstehen Stickoxide, die sich

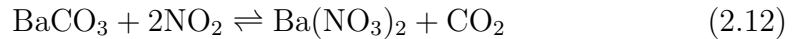
2 Grundlagen der katalytischen Autoabgasnachbehandlung

mit einem klassischen Drei-Wege-Katalysator nicht beseitigen lassen. Auch die bei Diesel-Motoren emittierten Stickoxide können durch Dieseloxidationskatalysatoren nicht reduziert werden. Eine Möglichkeit zur Verringerung der Stickoxide bietet die Technologie der NO_x -Speicherung/Reduktion [9, 52]. Der NO_x -Speicher-Katalysator ist aufgebaut wie ein Drei-Wege-Katalysator und unter stöchiometrischen Bedingungen funktioniert er tatsächlich nach dem Drei-Wege-Prinzip. Das ist notwendig, weil direkteinspritzende Otto-Motoren im Vollastbereich mit $\lambda = 1$ betrieben werden. Als katalytisch aktive Komponenten werden üblicherweise Platin und Rhodium verwendet [67]. Der Unterschied zum Drei-Wege-Katalysator besteht im Vorhandensein einer Speicherkomponente aus Alkali- bzw. Erdalkali-Metall, die bei magerem Betrieb die Stickoxide speichert. Die Funktionsweise des NO_x -Speicher-Katalysators im Teillastbereich kann am Beispiel der Speicherkomponente Bariumcarbonat (BaCO_3) folgenderweise erklärt werden [14, 67]:

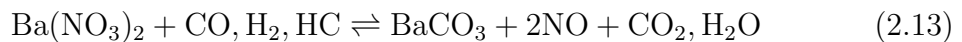
1. Unter mageren Bedingungen wird das im Abgas vorhandene NO an der Edelmetallkomponente zu NO_2 oxidiert:



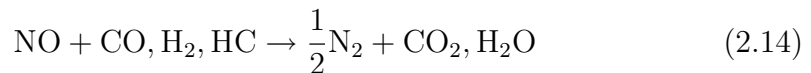
2. NO_2 wird anschließend in der Speicherkomponente als Bariumnitrat gespeichert:



3. Der Katalysator wird in regelmäßigen Zeitintervallen regeneriert, indem kurzzeitig ein fettes Kraftstoff-Luft-Gemisch zugeführt wird. Dabei werden die gespeicherten Stickoxide freigesetzt:



4. Die freigesetzten Stickoxide werden mit Hilfe der im fetten Gemisch vorhandenen Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff reduziert:



Die Funktionsweise des NO_x -Speicher-Katalysators ist in Abb. 2.7 schematisch dargestellt.

2.6 Katalysatortypen

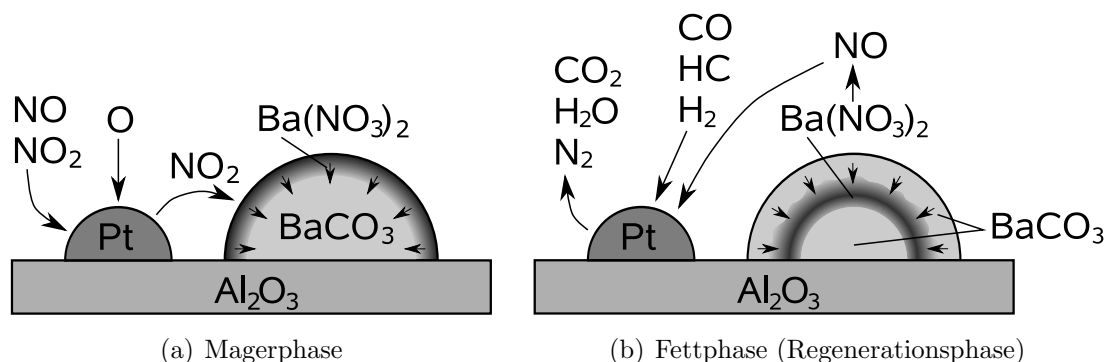


Abb. 2.7: Funktionsweise des NO_x-Speicher-/Reduktionskatalysators [67]

2.6.4 SCR-Katalysatoren

Die selektive katalytische Reduktion (*SCR*) stellt ein weiteres Konzept zur Minimierung der Stickoxide dar. Es besteht darin, daß Stickoxide in einer sauerstoffreichen Atmosphäre durch selektiv reagierende Reduktionsmittel reduziert werden. Selektiv bedeutet in diesem Fall, daß das Reduktionsmittel eher mit dem Sauerstoff der Stickoxide als dem molekularen Sauerstoff des Abgases reagiert. Heutzutage wird Ammoniak (NH₃) als typisches Reduktionsmittel bei den SCR-Katalysatoren eingesetzt. Ammoniak ist toxisch und wird aus einer ungiftigen Harnstofflösung (Markenname *AdBlue*®) erzeugt [88]. Diese Technik ist verbunden mit zusätzlichem Aufwand für Tanks, Eindüsung und Zersetzung des Harnstoffs und wird deswegen nur bei der Serienproduktion von Nutzfahrzeugen implementiert [14].

2.6.5 Dieselpartikelfilter (DPF)

Die vom Diesel-Motor emittierten Rußpartikel werden mit Hilfe von Dieselpartikelfiltern (*DPF*) beseitigt. Eine typische *DPF*-Ausführung bei den gegenwärtigen Diesel-Fahrzeugen stellen keramische Partikelfilter dar. Das sind Wabenkörper aus Siliziumcarbid oder Cordierit, die aus mehreren parallelen Kanälen der Wandstärke 300-400 µm aufgebaut sind. Die Zelldichte variiert zwischen 100 und 300 cpsi [88]. Die benachbarten Kanäle sind wechselseitig verschlossen und das strömende Abgas diffundiert durch die porösen Kanalwände hindurch. Dabei bleiben die im Abgas enthaltenen Rußpartikel an den Porenwänden (Tiefenfilterung) haften oder lagern sich auf den Oberflächen der Kanalwände in der Form einer Rußschicht (Oberflächenfilterung) an. Die steigende Rußbelastung des Filters führt zu einem erhöhten Gegendruck. Der Dieselpartikelfilter wird regeneriert, indem der Ruß bei hohen Temperaturen (ca. 550-600 °C) verbrannt wird [47, 88]. Um die Aktivierungsenergie der Rußverbrennung zu erniedrigen wird der *DPF* häufig katalytisch beschichtet.

2 Grundlagen der katalytischen Autoabgasnachbehandlung

3 Modellierung reaktiver Strömungen in katalytischen Kanälen

Gegenstand dieser Arbeit ist die Simulation monolithischer Katalysatoren. Hauptaufgabe dabei ist die Modellierung der Strömungen in den einzelnen Kanälen, der sowohl auf der katalytischen Oberfläche als auch in der Gasphase ablaufenden chemischen Reaktionen und der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Kanälen. Das vorliegende Kapitel präsentiert unterschiedliche Ansätze, die bei der Modellierung monolithischer Kanäle Verwendung finden. Je nach Komplexität des ausgewählten Ansatzes läßt sich die Strömung ein-, zwei- oder dreidimensional modellieren. Alle dargestellten Modelle sind aus den *Navier-Stokes*-Gleichungen, den Grundgleichungen der Strömungsmechanik, ableitbar. Dabei werden nur laminare Strömungen betrachtet. Das Umsatzverhalten des Abgaskatalysators hängt nicht nur von den Strömungsbedingungen in der Gasphase ab, sondern auch von den Eigenschaften der porösen Struktur, dem Washcoat, mit dem die Kanäle üblicherweise beschichtet sind. Im Hinblick darauf werden in diesem Kapitel Modelle zur Beschreibung der Transportlimitierung sowie Ansätze zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten im Washcoat dargestellt.

3.1 Kanalströmungsmodelle

3.1.1 Allgemeines Navier-Stokes-Modell

Das *Navier-Stokes*-Modell besteht aus kontinuumsmechanischen Gleichungen für die Erhaltung von Masse, Impuls und Energie, die dreidimensionale laminare Strömungen in viskosen Fluiden allgemein beschreiben. Es stellt ein System nichtlinearer partieller Differentialgleichungen zweiter Ordnung dar. Die Lösung dieses Gleichungssystems liefert die Geschwindigkeitskomponenten u , v und w in x -, y - und z -Richtung, den Druck p , die Dichte ρ und die Temperatur T für jeden Punkt des Strömungsfeldes in Abhängigkeit von der Zeit t . Bei der Modellierung von Mehrstoffsystemen, in denen sich die Fluidzusammensetzung infolge von Diffusionsprozessen

3 Modellierung reaktiver Strömungen in katalytischen Kanälen

und/oder chemischer Reaktionen verändert, müssen zusätzlich Bilanzgleichungen für die Massenanteile der einzelnen Spezies Y_i vorhanden sein.

Zur Herleitung der *Navier-Stokes*-Gleichungen wird ein infinitesimal kleines raumfestes Volumenelement innerhalb eines Strömungsfeldes betrachtet. Dieses würfelförmige Element ist so im Raum positioniert, daß seine Kanten jeweils zu den entsprechenden Koordinatenachsen x , y und z des Strömungsfeldes parallel sind. Des Weiteren wird angenommen, daß das durch das Element strömende Fluid als Kontinuum behandelt werden kann. Die Massenerhaltungsgleichung (Kontinuitätsgleichung) wird als zeitliche Änderung der Masse im Volumenelement definiert, die durch die Differenz der in das Element einströmenden und aus dem Element ausströmenden Massenströme ausgedrückt wird. Durch Umformung erhält man für eine instationäre kompressible Strömung [83, 84]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (3.1)$$

Hier repräsentiert der Ausdruck $\nabla \cdot (\rho \vec{v})$ die Divergenz des Produkts der Dichte ρ und des Geschwindigkeitsvektors $\vec{v} = (u, v, w)$. Im Fall einer stationären Strömung fällt der zeitabhängige Term weg.

Die zeitliche Änderung des Impulses im Volumenelement setzt sich aus der Differenz der eintretenden und austretenden Impulsströme, den auf das Element wirkenden Normal- und Tangentialspannungen sowie den Volumenkräften zusammen. Volumenkräfte sind solche Kräfte, die auf die Masse des Volumenelements wirken. Ein typisches Beispiel für eine Volumenkraft ist die Schwerkraft. Die Impulserhaltung muß in allen drei Raumrichtungen erfüllt sein. Dementsprechend werden Impulsbilanzgleichungen in x -, y - und z -Richtung aufgestellt, die nach Umformung wie folgt lauten:

- in x -Richtung:

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) = F_x - \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left[\mu \left(2 \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \right] \quad (3.2)$$

- in y -Richtung:

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = F_y - \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} \left[\mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\mu \left(2 \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \right] \quad (3.3)$$

3.1 Kanalströmungsmodelle

- in z -Richtung:

$$\rho \left(\frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) = F_z - \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial x} \left[\mu \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\mu \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \left(2 \frac{\partial w}{\partial z} - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} \right) \right] \quad (3.4)$$

Hierbei ist μ die dynamische Viskosität des Fluids. Die Größen F_x , F_y und F_z bezeichnen die Volumenkräfte in den drei Raumrichtungen. In der vorliegenden Arbeit wird deren Einfluß vernachlässigt. Der zeitabhängige Term auf der linken Seite der Impulsgleichungen beschreibt die lokale Beschleunigung instationärer Strömungen. Die restlichen Terme auf der linken Seite repräsentieren die konvektive Beschleunigung. Die Strömungsbeschleunigung wird von Volumen-, Druck- und Reibungskräften verursacht, die durch die Terme auf der rechten Seite der Gleichungen berücksichtigt werden.

Die Strömungstemperatur wird durch die Energieerhaltungsgleichung bestimmt. Die Energieerhaltung beschreibt die zeitliche Änderung der inneren Energie im Volumenelement. Diese Änderung wird durch folgende Vorgänge verursacht [83, 84]:

- Ein- und Ausströmen von Energie, die mit dem Fluid transportiert wird
- Energietransport durch Wärmeleitung
- Energieaustausch infolge stofflicher Diffusion bei Mehrstoffströmungen
- äußere Energiezufuhr
- Wärmeaufnahme bzw. -freisetzung infolge von chemischen Reaktionen
- von Druck-, Normalspannungs- und Tangentialspannungskräften am Element geleistete Arbeit
- von Volumenkräften am Element geleistete Arbeit (hier vernachlässigt)

Nach Aufstellen der Energiebilanz im Volumenelement und anschließender Umformung erhält man für ein reaktives Mehrstoffsystem:

3 Modellierung reaktiver Strömungen in katalytischen Kanälen

$$\begin{aligned} \rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} + w \frac{\partial T}{\partial z} \right) &= \frac{\partial p}{\partial t} + u \frac{\partial p}{\partial x} + v \frac{\partial p}{\partial y} + w \frac{\partial p}{\partial z} + \\ &\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{\text{WL}} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_{\text{WL}} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{\text{WL}} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \\ &\sum_{i=1}^{N_G} c_{p,i} \left(j_{i,x} \frac{\partial T}{\partial x} + j_{i,y} \frac{\partial T}{\partial y} + j_{i,z} \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \sum_{i=1}^{N_G} h_i \dot{\omega}_i M_i + \mu \Phi \end{aligned} \quad (3.5)$$

Hier sind c_p und $c_{p,i}$ die spezifischen Wärmekapazitäten des Gesamtsystems bzw. der Spezies i und h_i die spezifische Enthalpie der Spezies i . Dabei wird angenommen, daß das Mehrstoffsystem aus insgesamt N_G Gasphasenspezies besteht. Mit λ_{WL} wird die Wärmeleitfähigkeit des Gesamtsystems bezeichnet. $j_{i,x/y/z}$ sind die diffusiven Massenstromdichten der i -ten Spezies in x -, y - und z -Richtung. M_i steht für die molare Masse der Spezies i und $\dot{\omega}_i$ für die Bildungsgeschwindigkeit der Spezies i infolge chemischer Reaktionen in der Gasphase. Mit der Dissipationsfunktion Φ wird der Einfluß der Normal- und Tangentialspannungen berücksichtigt. In der vorliegenden Arbeit wird eine vernachlässigbar kleine Dissipation vorausgesetzt.

Die zeitliche und räumliche Änderung der Konzentrationen der einzelnen Spezies bei Mehrstoffströmungen wird durch Diffusionsprozesse und/oder chemische Reaktionen hervorgerufen. Die Spezies-Massenerhaltungsgleichung lautet dann:

$$\rho \left(\frac{\partial Y_i}{\partial t} + u \frac{\partial Y_i}{\partial x} + v \frac{\partial Y_i}{\partial y} + w \frac{\partial Y_i}{\partial z} \right) = - \frac{\partial j_{i,x}}{\partial x} - \frac{\partial j_{i,y}}{\partial y} - \frac{\partial j_{i,z}}{\partial z} + \dot{\omega}_i M_i \quad (3.6)$$

Hierbei ist Y_i der Massenbruch der i -ten Spezies ($i = 1, \dots, N_G$).

Das *Navier-Stokes*-Modell beinhaltet keine explizite Differentialgleichung für den Druck p . Der Zusammenhang zwischen Druck, Dichte und Temperatur unter den hier betrachteten Bedingungen wird durch das ideale Gasgesetz hergestellt.

$$p = \frac{\rho R T}{\bar{M}} \quad (3.7)$$

In der algebraischen Gleichung 3.7 wird die universelle Gaskonstante mit R und die molare Masse des Gasgemisches mit \bar{M} bezeichnet. \bar{M} wird aus den Massenanteilen und molaren Massen der im Gasgemisch enthaltenen Spezies berechnet:

$$\bar{M} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{N_G} \frac{Y_i}{M_i}} \quad (3.8)$$

Die diffusiven Massentromdichten in Gleichungen 3.5 und 3.6 können mit Hilfe des

3.1 Kanalströmungsmodelle

mittleren Diffusionskoeffizienten-Ansatzes folgenderweise definiert werden [60, 61]:

$$j_{i,x} = -\rho \frac{M_i}{M} D_{i,M} \frac{\partial X_i}{\partial x} - D_{i,T} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3.9)$$

$$j_{i,y} = -\rho \frac{M_i}{M} D_{i,M} \frac{\partial X_i}{\partial y} - D_{i,T} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial y} \quad (3.10)$$

$$j_{i,z} = -\rho \frac{M_i}{M} D_{i,M} \frac{\partial X_i}{\partial z} - D_{i,T} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (3.11)$$

Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichungen 3.9-3.11 beschreibt die Diffusion aufgrund von Konzentrationsunterschieden, der zweite die durch Temperaturdifferenzen bedingte Diffusion. Hierbei ist $D_{i,M}$ der Diffusionskoeffizient der i -ten Spezies im Gasgemisch (siehe Abschnitt 3.3.1) und $D_{i,T}$ der thermische Diffusionskoeffizient für dieselbe Spezies. In dieser Arbeit wird die thermische Diffusion nicht weiter berücksichtigt. Die Größe X_i stellt den molaren Anteil der Spezies i im Gasgemisch dar. Zwischen ihr und dem Massenbruch Y_i gilt folgende Relation:

$$Y_i = \frac{M_i}{M} X_i \quad (3.12)$$

Eine allgemeinere auf dem *Stefan-Maxwell*-Modell ([8, 37]) basierende Multikomponenten-Formulierung des diffusiven Massenstroms findet man in [37, 60, 61].

Die Strömungsmodelle, die in den folgenden Abschnitten beschrieben werden, basieren alle auf dem stationären *Navier-Stokes*-Modell. Dementsprechend entfallen die zeitabhängigen Terme in den Erhaltungsgleichungen.

3.1.2 Stationäres zylindersymmetrisches Navier-Stokes-Modell

Da sich der Washcoat beim Beschichten bevorzugt in den Ecken ablagert, weisen monolithische Kanäle mit quadratischem Querschnitt gerundete Kanten auf. Demzufolge können Kanalströmungen als annähernd zylindersymmetrisch angenommen und in zylindrischen Koordinaten modelliert werden. Da externe Einflüsse (z. B. Gravitationskräfte) hier vernachlässigt werden, entfällt die Winkelabhängigkeit. Dadurch kann das dreidimensionale *Navier-Stokes*-Modell auf zwei Dimensionen reduziert werden. Die unabhängigen Variablen sind die axiale Koordinate z und die radiale Koordinate r . Die zu berechnenden Größen sind die axiale und radiale Geschwindigkeitskomponenten w und v , die Dichte ρ , der Druck p , die Temperatur T und die Massenteile der einzelnen Spezies Y_i . Die reduzierten Erhaltungsgleichungen lauten in Zylinderkoordinaten [61]:

3 Modellierung reaktiver Strömungen in katalytischen Kanälen

- Kontinuität

$$\frac{\partial(\rho w)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\rho v)}{\partial r} = 0 \quad (3.13)$$

- Impulserhaltung in axialer Richtung

$$\rho \left(w \frac{\partial w}{\partial z} + v \frac{\partial w}{\partial r} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \left(2 \frac{\partial w}{\partial z} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial w}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(rv)}{\partial r} \right) \right) \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\mu r \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial r} \right) \right] \quad (3.14)$$

- Impulserhaltung in radialer Richtung

$$\rho \left(w \frac{\partial v}{\partial z} + v \frac{\partial v}{\partial r} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial r} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial r} \left[\mu \left(2 \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial w}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(rv)}{\partial r} \right) \right) \right] + \frac{2\mu}{r} \left(\frac{\partial v}{\partial r} - \frac{v}{r} \right) \quad (3.15)$$

- Energieerhaltung

$$\rho c_p \left(w \frac{\partial T}{\partial z} + v \frac{\partial T}{\partial r} \right) = w \frac{\partial p}{\partial z} + v \frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{\text{WL}} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_{\text{WL}} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \sum_{i=1}^{N_G} c_{p,i} \left(j_{i,z} \frac{\partial T}{\partial z} + j_{i,r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \sum_{i=1}^{N_G} h_i \dot{\omega}_i M_i \quad (3.16)$$

- Spezies-Massenerhaltung

$$\rho \left(w \frac{\partial Y_i}{\partial z} + v \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right) = -\frac{\partial j_{i,z}}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial(rj_{i,r})}{\partial r} + \dot{\omega}_i M_i \quad (i = 1, \dots, N_G) \quad (3.17)$$

Unter Vernachlässigung der thermischen Diffusion ergeben sich folgende diffusive Massenstromdichten:

$$j_{i,z} = -\rho \frac{M_i}{M} D_{i,M} \frac{\partial X_i}{\partial z} \approx -\rho D_{i,M} \frac{\partial Y_i}{\partial z} \quad (3.18)$$

$$j_{i,r} = -\rho \frac{M_i}{M} D_{i,M} \frac{\partial X_i}{\partial r} \approx -\rho D_{i,M} \frac{\partial Y_i}{\partial r} \quad (3.19)$$

Im Vergleich zum allgemeinen *Navier-Stokes*-Modell stellt das zylindersymmetrische Kanalmodell eine wesentliche Vereinfachung dar: Zum Einen entfällt eine Im-

3.1 Kanalströmungsmodelle

pulsleichung komplett, zum Anderen entfallen auch in den restlichen Gleichungen mehrere Terme.

3.1.3 Zylindersymmetrische Grenzschichtnäherung (Boundary-Layer-Modell)

Der mit dem zylindersymmetrischen *Navier-Stokes*-Modell verbundene Rechenaufwand kann durch einige zusätzliche Annahmen erheblich reduziert werden. Dabei wird von der zu Beginn des 20. Jahrhunderts von Prandtl entwickelte *Boundary-Layer*-Näherung (Grenzschichtnäherung) ausgegangen. Es wird angenommen, daß die axiale Diffusion gegenüber der radialen Diffusion und dem axialen konvektiven Transport im Kanal vernachlässigt werden kann [61, 91]. Demzufolge verschwinden alle zweiten Ableitungen mit mindestens einer axialen Komponente, die Terme in v^2 und die radialen Druckgradienten in den Gleichungen 3.13-3.17. Es ergibt sich dann folgendes Gleichungssystem:

- Kontinuität

$$\frac{\partial(\rho w)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho v)}{\partial r} = 0 \quad (3.20)$$

- Impulserhaltung in axialer Richtung

$$\rho \left(w \frac{\partial w}{\partial z} + v \frac{\partial w}{\partial r} \right) = - \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\mu r \frac{\partial w}{\partial r} \right) \quad (3.21)$$

- Impulserhaltung in radialer Richtung

$$\frac{\partial p}{\partial r} = 0 \quad (3.22)$$

- Energieerhaltung

$$\rho c_p \left(w \frac{\partial T}{\partial z} + v \frac{\partial T}{\partial r} \right) = w \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_{\text{WL}} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \sum_{i=1}^{N_G} c_{p,i} j_{i,r} \frac{\partial T}{\partial r} - \sum_{i=1}^{N_G} h_i \dot{\omega}_i M_i \quad (3.23)$$

- Spezies-Massenerhaltung

$$\rho \left(w \frac{\partial Y_i}{\partial z} + v \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right) = - \frac{1}{r} \frac{\partial(r j_{i,r})}{\partial r} + \dot{\omega}_i M_i \quad (i = 1, \dots, N_G) \quad (3.24)$$

3 Modellierung reaktiver Strömungen in katalytischen Kanälen

Die radiale diffusive Massenstromdichte $j_{i,r}$ wird nach Gleichung 3.19 berechnet.

Der Vorteil des *Boundary-Layer*-Modells besteht darin, daß das elliptische Differentialgleichungssystem des *Navier-Stokes*-Problems in ein parabolisches System transformiert wird. Der Unterschied zwischen elliptischen und parabolischen Problemen ist Abb. 3.1 zu entnehmen. Elliptische Probleme zeichnen sich dadurch aus, daß der Zustand eines Punktes von den Ereignissen in allen Nachbarpunkten beeinflusst wird. Aus Sicht der Numerik bedeutet das, daß alle das diskretisierte Strömungsfeld beschreibenden Differentialgleichungen gleichzeitig gelöst werden müssen. Parabolische Probleme können dagegen stromabwärts iterativ gelöst werden, da der Zustand in einem Punkt nur von den stromaufwärts liegenden Punkten abhängt.

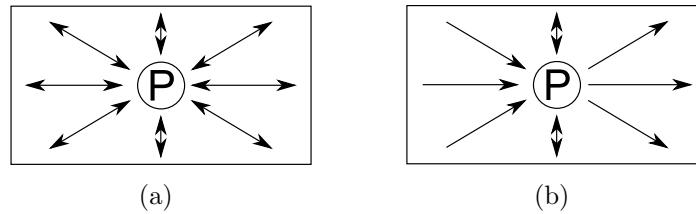


Abb. 3.1: (a) elliptisches Problem; (b) parabolisches Problem

Die Anwendbarkeit des *Boundary-Layer*-Ansatzes wird durch die Gültigkeit der Bedingung $ReSc\frac{d}{L} \gg 1$ überprüft [86]. Dadurch wird sichergestellt, daß der konvektive über den diffusiven Transport in axialer Richtung überwiegt. Re und Sc stehen für die dimensionslosen *Reynolds*- und *Schmidt*-Zahlen. Die *Reynolds*-Zahl beschreibt das Verhältnis der Trägheitskräfte zu den viskosen Kräften

$$Re = \frac{\rho wd}{\mu} = \frac{wd}{\nu}, \quad (3.25)$$

während die *Schmidt*-Zahl das Verhältnis von viskosem Impulstransport zu diffusivem Stofftransport darstellt:

$$Sc = \frac{\nu}{D}. \quad (3.26)$$

In den obigen Gleichungen wird die kinematische Viskosität mit ν und der charakteristische Diffusionskoeffizient mit D bezeichnet. Der Durchmesser eines monolithischen Kanals d beträgt üblicherweise ca. 1 mm, während die Kanallänge L im cm-Bereich liegt. Typische Strömungsgeschwindigkeiten im Kanal sind $0,5 - 25 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, woraus Re -Zahlen zwischen 10 und 300 resultieren [34]. Für die meisten im Autoabgas enthaltenen Spezies gilt $Sc \approx 1$ [8, 86]. Daraus folgt, daß sich das *Boundary-Layer*-Modell zur Simulation monolithischer Kanäle gut eignet.

3.1 Kanalströmungsmodelle

3.1.4 Ideales Strömungsrrohr (Plug-Flow-Modell)

Beim idealen Strömungsrrohr handelt es sich um eine eindimensionale Vereinfachung der Gleichungen 3.20-3.24. Es wird unendlich schnelle Diffusion in radialer Richtung vorausgesetzt. Demzufolge verschwinden die radialen Gradienten: die Geschwindigkeit, Spezies-Konzentrationen und Temperatur sind über den gesamten Rohrquerschnitt konstant, (Abb. 3.2). Als einzige unabhängige Variable bleibt die axiale Koordinate z . Diese idealisierte Strömung wird noch Propfen- oder Kolbenströmung (auf Englisch *Plug Flow*) genannt und durch folgende Erhaltungsgleichungen beschrieben:

- Kontinuität

$$\frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = \frac{4}{d} \sum_{i=1}^{N_G} F_{\text{cat/geo}} M_i \dot{s}_i \quad (3.27)$$

- Impulserhaltung in axialer Richtung

$$\rho w \frac{\partial w}{\partial z} = -\frac{\partial p}{\partial z} - \frac{4}{d} w \sum_{i=1}^{N_G} F_{\text{cat/geo}} M_i \dot{s}_i + \frac{4}{d} \tau_W \quad (3.28)$$

Für die Tangentialspannung an der Kanalwand gilt $\tau_W = \frac{\rho w^2}{2} f$ mit $f = \frac{16}{Re}$ für laminare Strömungen [61].

- Energiebilanz

$$\rho w c_p \frac{\partial T}{\partial z} = -\sum_{i=1}^{N_G} h_i \dot{\omega}_i M_i - \frac{4}{d} \sum_{i=1}^{N_G} F_{\text{cat/geo}} h_i \dot{s}_i M_i + \frac{4}{d} k_W (T_W - T) \quad (3.29)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient k_W ist eine empirische Größe, die den Wärmeaustausch mit der Wand beschreibt. In ihm werden Wärmeleitfähigkeit, Geometrie und Strömungsgeschwindigkeit berücksichtigt.

- Spezies-Massenerhaltung

$$\rho w \frac{\partial Y_i}{\partial z} = \frac{4}{d} F_{\text{cat/geo}} M_i \dot{s}_i - \frac{4}{d} Y_i \sum_{j=1}^{N_G} F_{\text{cat/geo}} M_j \dot{s}_j + M_i \dot{\omega}_i \quad (i = 1, \dots, N_G) \quad (3.30)$$

Der Term $\frac{4}{d}$ in den Gleichungen 3.28-3.30 stellt das Verhältnis des Umfangs zur Fläche des Querschnitts des Zylinderkanals dar. Bei Kanälen mit nicht kreisförmigem Querschnitt ist dieser Term durch das entsprechende Verhältnis

3 Modellierung reaktiver Strömungen in katalytischen Kanälen

Umfang/Querschnittsfläche zu ersetzen. Im Unterschied zu den *Navier-Stokes*- und *Boundary-Layer*-Modellen, bei denen chemische Oberflächenreaktionen in den Randbedingungen an der Grenze Kanalströmung-Washcoat (siehe Abschnitt 3.2) berücksichtigt werden, treten die Oberflächenreaktionsterme beim *Plug-Flow*-Modell direkt in den Erhaltungsgleichungen auf. Die Größe \dot{s}_i charakterisiert hierbei die Bildungsgeschwindigkeit der i -ten Spezies aufgrund der Oberflächenreaktionen¹. Die rechte Seite von Gl. 3.27 sowie die zweiten Terme auf den rechten Seiten der Gleichungen 3.28 und 3.30 repräsentieren die Massenänderung in der Gasphase infolge chemischer Abscheidungs- oder Ablationsprozesse. Bei der Modellierung stationär ablaufender heterogener katalytischer Reaktionen, bei denen solche Prozesse ausgeschlossen werden können, verschwinden die drei Terme. Für die Beschreibung instationärer Prozesse wie z. B. katalytischer Zündung ist die Berücksichtigung dieser Terme durchaus wichtig [87]. Das Verhältnis der katalytisch aktiven Oberfläche zur Manteloberfläche des Kanals wird mit $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ bezeichnet.

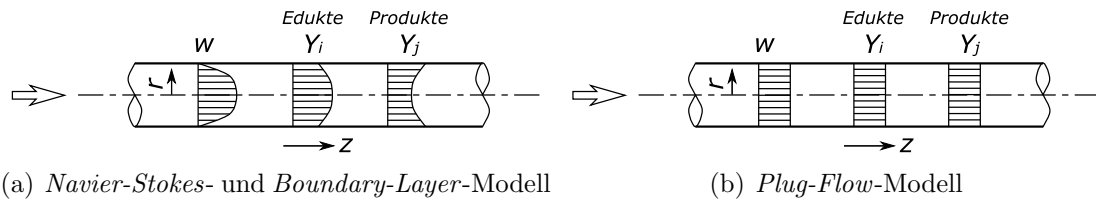


Abb. 3.2: Vergleich der verschiedenen Strömungsmodelle

Das *Plug-Flow*-Modell kann vereinfacht werden, indem man konstanten Druck voraussetzt. Somit fällt die Impulserhaltungsgleichung 3.28 aus. Bei der Simulation von Abgaskatalysatoren, wo keine signifikanten Druckänderungen entlang der einzelnen Kanäle erwartet werden, ist eine solche Annahme gerechtfertigt.

3.1.5 Ideales Strömungrohr mit Stofftransportkoeffizienten

Das *Plug-Flow*-Modell kann durch die Einführung von Stofftransportkoeffizienten (*Mass-Transfer Coefficients*, abgekürzt *MTC*) erweitert werden. Mit deren Hilfe wird die Transportlimitierung in radialer Richtung modelliert. In diesem Zusammenhang wird folgende radiale diffusive Massenstromdichte $j_{i,r}$ definiert:

$$j_{i,r} = h_{i,\text{MTC}}(\rho_S Y_{i,S} - \bar{\rho} \bar{Y}_i) \quad (i = 1, \dots, N_G) \quad (3.31)$$

In der obigen Gleichung stellt $h_{i,\text{MTC}}$ den Stofftransportkoeffizienten der i -ten Spezies dar. $Y_{i,S}$ und ρ_S repräsentieren den Massenbruch der Spezies i und die Dichte

¹Die Quellterme aufgrund chemischer Oberflächenreaktionen werden bei den zwei- und dreidimensionalen Kanalmodellen in den Randbedingungen berücksichtigt (siehe Abschnitt 3.2).

3.1 Kanalströmungsmodelle

an der Kanaloberfläche. Die Größen $\bar{\rho}$ und \bar{Y}_i sind die über den Kanalquerschnitt gemittelten Massenbrüche der Spezies i und Dichte, die folgenderweise formuliert werden:

$$\bar{Y}_i = \frac{\int_{r=0}^{d/2} \rho w r Y_i dr}{\int_{r=0}^{d/2} r w dr} \quad (3.32)$$

$$\bar{\rho} = \frac{\int_{r=0}^{d/2} \rho r dr}{\int_{r=0}^{d/2} r dr} \quad (3.33)$$

Die Massenbrüche an der Kanaloberfläche $Y_{i,S}$ werden aus der Bedingung

$$h_{i,\text{MTC}}(\rho_S Y_{i,S} - \bar{\rho} \bar{Y}_i) = F_{\text{cat/geo}} M_i \dot{s}_i \quad (3.34)$$

ermittelt. Das Gleichungssystem 3.34 wird mit dem allgemeinen *Plug-Flow*-Modell gekoppelt, indem \bar{Y}_i durch die gesuchten Y_i aus Gleichung 3.30 ersetzt werden. Darüber hinaus wird die in Gleichungen 3.29, 3.30 und 3.34 auftretende Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit \dot{s}_i nicht aus Y_i wie beim allgemeinen *Plug-Flow*-Modell sondern aus $Y_{i,S}$ berechnet. Die Bestimmung von \dot{s}_i wird im nächsten Kapitel behandelt. Vorausgesetzt wird weiterhin, daß $\rho = \rho_S = \bar{\rho}$ gilt. Formel 3.34 stellt dann ein nichtlineares algebraisches Gleichungssystem dar, das zusammen mit dem Differentialgleichungssystem 3.27-3.30 gelöst werden muß.

Die Stofftransportkoeffizienten h_i können durch die *Sherwood*-Zahl abgeleitet werden. Diese dimensionlose Zahl ist als Verhältnis der effektiv übergehenden Stoffmenge zu der durch Diffusion transportierten definiert:

$$Sh_i = \frac{h_i d}{D_{i,M}} \quad (3.35)$$

Derzeit gibt es keine allgemeingültige Formulierung der *Sherwood*-Zahl für reaktive Strömungen. Aus diesem Grund werden bereits abgeleitete Ansätze für nicht reagierende laminare Strömungen mit verschiedenen Querschnitten (kreisförmig, dreieckig, viereckig, hexagonal) verwendet [18, 49, 101]. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten *Sherwood*-Zahlen für ein kreisförmiges Kanal basieren auf empirischen Ansätzen und werden als Funktion der *Graetz*-Zahl folgenderweise ausgedrückt ([28]):

- bei konstanter Gasphasenzusammensetzung

$$Sh_i = 3,657 + 8,827 \left(\frac{1000}{Gz} \right)^{-0,545} e^{-\frac{48,2}{Gz}} \quad (3.36)$$

- bei konstanter Reaktionsgeschwindigkeit

$$Sh_i = 4,364 + 13,18 \left(\frac{1000}{Gz} \right)^{-0,524} e^{-\frac{60,2}{Gz}} \quad (3.37)$$

Für die dimensionlose *Graetz-Zahl* gilt:

$$Gz = \frac{zD_{i,M}}{d^2w} \quad (3.38)$$

Da das *Plug-Flow-Modell* mit Stofftransportkoeffizienten auf empirischen Korrelationen beruht, ist es mit Vorsicht anzuwenden. Darüber hinaus können instationäre Kanalströmungen mit ihm nicht simuliert werden.

3.2 Modellierung der Transportlimitierung im Washcoat. Festlegung der Randbedingungen

Die im Abschnitt 3.1 präsentierten Kanalmodelle werden mit Washcoatmodellen gekoppelt, die die Transportlimitierung innerhalb der porösen Schicht berücksichtigen. Damit das daraus resultierende Gleichungssystem eindeutig lösbar ist, müssen Randbedingungen an den Grenzen Kanalströmung-Washcoat und Washcoat-Kanalwand definiert werden.

Bei der Modellierung zylindersymmetrischer zweidimensionaler Kanalströmungen müssen zusätzlich Randbedingungen an der Symmetrieachse ($r = 0$) festgelegt werden [76]:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial w}{\partial r} \right|_{r=0} &= 0, & v(r=0) &= 0, & \left. \frac{\partial p}{\partial r} \right|_{r=0} &= 0, \\ \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} &= 0, & \left. \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right|_{r=0} &= 0 \quad (i = 1, \dots, N_G). \end{aligned} \quad (3.39)$$

3.2.1 Unendlich schneller Stofftransport im Washcoat

Unter der Annahme verschwindender Transportlimitierung im Washcoat kann der Einfluß von Washcoat-Dicke, Porösität, Porendurchmesser- und Partikeldurchmesser vernachlässigt werden. Das bedeutet, daß der Stofftransport so schnell ist, daß man sich den Washcoat als ein Medium vorstellen kann, bei dem die ganze katalytisch aktive Komponente an der Grenze Kanalströmung-Washcoat verteilt ist. Die Modellierung des Washcoats mit den entsprechenden Randbedingungen reduziert sich dann zur Festlegung von Randbedingungen an der Grenze Kanalströmung-

3.2 Modellierung der Transportlimitierung im Washcoat. Festlegung der Randbedingungen

Washcoat, wobei diese Grenze als Wand betrachtet wird. Eine erste Randbedingung besagt, daß alle drei Geschwindigkeitskomponenten u , v und w dort verschwinden:

$$u = v = w = 0 \quad (3.40)$$

Die allgemeine Temperatur-Randbedingung für eine stationäre dreidimensionale Kanalströmung lautet in Differentialform:

$$\left(\lambda_{\text{WL}} \nabla T - \sum_{i=1}^{N_G} (\vec{j}_i + \rho Y_i \vec{v}_{\text{St}}) h_i \right) \cdot \vec{n} = \sigma_{\text{SB}} \epsilon_{\text{Emis}} (T^4 - T_0^4) + \lambda_{\text{WL,W}} \nabla T \cdot \vec{n} + \sum_{i=N_G+1}^{N_G+N_S} \dot{s}_i M_i F_{\text{cat/geo}} h_i \quad (3.41)$$

Hierbei ist \vec{j}_i der diffusive Massenstromvektor an der Grenzoberfläche. \vec{v}_{St} bezeichnet die Stefan-Geschwindigkeit an der Grenzoberfläche, \vec{n} repräsentiert den Normalenvektor an der Grenze Kanalströmung-Washcoat in Richtung Strömung. Diese drei Vektoren werden in kartesischer Form dargestellt. ∇T stellt den Temperaturgradienten $\left(\frac{\partial T}{\partial x}, \frac{\partial T}{\partial y}, \frac{\partial T}{\partial z} \right)$ dar. σ_{SB} und ϵ_{Emis} stehen für die Stefan-Boltzmann-Konstante und die Emissivität, $\lambda_{\text{WL,W}}$ für die Wärmeleitfähigkeit der Wand und T_0 für die Umgebungstemperatur. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß der thermischen Strahlung nicht berücksichtigt. Demzufolge fällt der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung 3.41 weg.

Die Randbedingung für die Spezies-Massenerhaltungsgleichungen im dreidimensionalen stationären Fall wird folgendermassen bilanziert:

$$\left(\vec{j}_i + \rho Y_i \vec{v}_{\text{St}} \right) \cdot \vec{n} = \dot{s}_i M_i F_{\text{cat/geo}} \quad (i = 1, \dots, N_G) \quad (3.42)$$

Die Temperatur-Randbedingung im Fall einer zweidimensionalen zylindersymmetrischen Kanalströmung lautet:

$$- \lambda_{\text{WL}} \frac{\partial T}{\partial r} + \sum_{i=1}^{N_G} (j_{i,r} + \rho Y_i v_{\text{St}}) h_i = \lambda_{\text{WL,W}} \frac{\partial T}{\partial r} + \sum_{i=N_G+1}^{N_G+N_S} \dot{s}_i M_i F_{\text{cat/geo}} h_i \quad (3.43)$$

Die Größe v_{St} bezeichnet die Stefan-Geschwindigkeit in radialer Richtung.

Die Randbedingung für die Spezies-Massenerhaltungsgleichungen im zweidimensionalen zylindersymmetrischen Fall läßt sich in der Form

$$- (j_{i,r} + \rho Y_i v_{\text{St}}) = \dot{s}_i M_i F_{\text{cat/geo}} \quad (i = 1, \dots, N_G) \quad (3.44)$$

3 Modellierung reaktiver Strömungen in katalytischen Kanälen

darstellen. Gleichungen 3.43 und 3.44 lassen sich durch folgende zwei Annahmen vereinfachen:

- Die Stefan-Geschwindigkeit, die den Stoffstrom von/zur Grenzoberfläche infolge von Ablations-/Abscheidungsprozessen beschreibt, kann im stationären Fall vernachlässigt werden:

$$v_{\text{St}} = 0 \quad (3.45)$$

Da in der vorliegenden Arbeit nur katalytische Oberflächenreaktionen behandelt werden, ist so eine Annahme gerechtfertigt.

- Im stationären Zustand bleiben die Oberflächenspezies-Konzentrationen unverändert. Daraus folgt:

$$\dot{s}_i = 0 \quad (i = N_G + 1, \dots, N_G + N_S) \quad (3.46)$$

Für Gleichung 3.44 ergibt sich dann:

$$-j_{i,r} = \dot{s}_i M_i F_{\text{cat}/\text{geo}} \quad (i = 1, \dots, N_G) \quad (3.47)$$

Einsetzen von 3.46 und 3.47 in 3.43 liefert folgende Temperatur-Randbedingung:

$$-\lambda_{\text{WL}} \frac{\partial T}{\partial r} = \lambda_{\text{WL,W}} \frac{\partial T}{\partial r} + \sum_{i=1}^{N_G} \dot{s}_i M_i F_{\text{cat}/\text{geo}} h_i \quad (3.48)$$

(Bemerkung: Ideale Strömungsrohr-Modelle brauchen keine Randbedingungen. Gleichungen 3.27-3.30 beschreiben vollständig eindimensionale Kanalströmungen mit unendlich schnellem Massentransport innerhalb des Washcoats.)

3.2.2 Mehrdimensionales Reaktions-Diffusions-Modell

Zur Beschreibung der Transportlimitierung im Washcoat werden Rechenmodelle unterschiedlicher Komplexität verwendet. Ein sehr detaillierter Ansatz wurde von Keil [62, 90] vorgeschlagen. Er hat Multikomponentendiffusion in ein zufälliges, dreidimensionales Porennetzwerk modelliert. Dieser Ansatz hat den Vorteil, daß beliebige Porengrößenverteilungen berücksichtigt werden können, ist allerdings mit einem hohen Rechenaufwand verbunden.

Eine weniger rechenaufwendige Alternative zum Porennetzwerkmodell stellt das Reaktions-Diffusions-Modell dar. In der vorliegenden Arbeit wird dieses Modell mit den in Abschnitten 3.1.1 und 3.1.2 dargestellten drei- und zweidimensionalen *Navier-Stokes*-Kanalströmungsmodellen gekoppelt. Dabei werden Kanalströmung und Washcoat als ein gesamtes Kontinuum betrachtet. Das bedeutet, daß in beiden

3.2 Modellierung der Transportlimitierung im Washcoat. Festlegung der Randbedingungen

Medien die *Navier-Stokes*-Gleichungen gelöst werden. Die Erhaltungsgleichungen für den Washcoat werden jedoch durch zusätzliche Quellterme erweitert, die den Einfluß der Washcoatparameter und der chemischen Oberflächenreaktionen mit einbeziehen. Die Washcoatparameter (Porösität, Porendurchmesser und Tortuosität) werden ebenso bei der Berechnung der Diffusionsparameter (siehe Abschnitt 3.3.2) berücksichtigt. Beliebige Porengrößenverteilungen lassen sich nicht mehr ohne Weiteres verwenden.

Die Impulsgleichungen für den Washcoat werden durch die Einführung eines zusätzlichen Verlustterms erweitert. Dieser Verlustterm basiert auf dem von Forchheimer [38] modifizierten *Darcy*-Gesetz [23] und setzt sich aus einem viskosen und einem inertialen Anteil zusammen. Im Fall eines dreidimensionalen homogenen isotropen Washcoats werden die Verlustterme in x -, y - und z -Richtung folgenderweise definiert [37]:

$$S_x = - \left(\frac{\mu}{\alpha} + \frac{C_2 \rho v_{\text{abs}}}{2} \right) u \quad (3.49)$$

$$S_y = - \left(\frac{\mu}{\alpha} + \frac{C_2 \rho v_{\text{abs}}}{2} \right) v \quad (3.50)$$

$$S_z = - \left(\frac{\mu}{\alpha} + \frac{C_2 \rho v_{\text{abs}}}{2} \right) w \quad (3.51)$$

Die in den obigen Gleichungen aufgeführten Verlustterme bewirken einen Druckabfall im porösen Medium, der proportional zu der jeweiligen Geschwindigkeitskomponente ist. Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichungen repräsentiert den viskosen (*Darcy*-Gesetz) und der zweite den inertialen Impulsverlust. Hierbei sind α die Permeabilität und C_2 der inertielle Widerstand des Washcoats. Sie können als Funktionen der Porösität und des Durchmessers der den Washcoat aufbauenden Partikel ausgedrückt werden. $v_{\text{abs}} = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$ ist die absolute Geschwindigkeit des Fluids. Für den zylindersymmetrischen zweidimensionalen Fall ergibt sich dementsprechend:

$$S_z = - \left(\frac{\mu}{\alpha} + \frac{C_2 \rho v_{\text{abs}}}{2} \right) w \quad (3.52)$$

$$S_r = - \left(\frac{\mu}{\alpha} + \frac{C_2 \rho v_{\text{abs}}}{2} \right) v \quad (3.53)$$

Die Energieerhaltungsgleichung für den Washcoat wird erweitert, indem der Term $\sum_{i=1}^{N_G} \dot{s}_i M_i F_{\text{cat/geo}} h_i$ als zusätzlicher Wärmequellterm infolge chemischer Ober-

3 Modellierung reaktiver Strömungen in katalytischen Kanälen

flächenreaktionen eingeschlossen wird. Darüber hinaus wird die Größe λ_{WL} , die in Gleichungen 3.5 und 3.16 die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches darstellt, durch die effektive Wärmeleitfähigkeit des Washcoats $\lambda_{\text{WL,eff}}$ ersetzt:

$$\lambda_{\text{WL,eff}} = \varepsilon_{\text{Pore}}\lambda_{\text{WL}} + (1 - \varepsilon_{\text{Pore}})\lambda_{\text{WL,F}} \quad (3.54)$$

Hier ist $\varepsilon_{\text{Pore}}$ die Porösität des Washcoats und $\lambda_{\text{WL,F}}$ die Wärmeleitfähigkeit des Feststoffs (Al_2O_3), aus dem der Washcoat besteht.

In den Spezies-Massenerhaltungsgleichungen für den Washcoat ist zusätzlich der Quellterm $\dot{s}_i M_i \gamma_{\text{cat}}$ ($i = 1, \dots, N_G$) infolge chemischer Oberflächenreaktionen mit zu berücksichtigen. Hierbei bezeichnet γ_{cat} das Verhältnis aus katalytisch aktiver Oberfläche und Washcoatvolumen.

Um das Gleichungssystem zu vervollständigen, müssen Randbedingungen an der Grenze Washcoat-Kanalwand festgelegt werden. Die erste Randbedingung setzt verschwindende Geschwindigkeitskomponenten an der Grenze voraus: $u = v = w = 0$ im dreidimensionalen und $w = v = 0$ im zweidimensionalen Fall. Eine weitere Randbedingung besagt, daß der Gradient der Spezieskonzentrationen senkrecht zur Kanalwand verschwindet: $\nabla Y_i \cdot \vec{n} = 0$ ($i = 1, \dots, N_G$). Dies gilt unter der Voraussetzung, daß an der Wand keine katalytischen Reaktionen ablaufen. Für einen zylindersymmetrischen zweidimensionalen beschichteten Kanal ergibt sich dann:

$$\left. \frac{\partial Y_i}{\partial r} = 0 \right|_{r=d/2+t_{\text{Wash}}} \quad (i = 1, \dots, N_G) \quad (3.55)$$

t_{Wash} bezeichnet die Dicke der Washcoat-Schicht.

In der vorliegenden Arbeit werden Gleichungen 3.41 und 3.43 bzw. 3.48 als Randbedingungen für die Temperatur an der Kanalwand verwendet. Da die Kanalwand nicht katalytisch aktiv ist und die thermische Strahlung vernachlässigt wird, entfallen alle chemischen Reaktionsterme sowie die Strahlungsterme.

3.2.3 Eindimensionales Reaktions-Diffusions-Modell

Die Modellierung poröser Medien kann vereinfacht werden, indem eine Reaktions-Diffusions-Gleichung statt der *Navier-Stokes*-Erhaltungsgleichungen gelöst wird. Die allgemeine Form dieser Gleichung lautet:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{i,\text{eff}} \nabla c_i) + \gamma_{\text{cat}} \dot{s}_i \quad (i = 1, \dots, N_G) \quad (3.56)$$

Hier sind c_i und $D_{i,\text{eff}}$ die molare Konzentration bzw. der effektive Diffusionskoeffizient der Spezies i .

In der vorliegenden Arbeit wird die Gleichung 3.56 mit den zylindersymmetrischen

3.2 Modellierung der Transportlimitierung im Washcoat. Festlegung der Randbedingungen

Boundary-Layer- und *Plug-Flow*-Modellen gekoppelt. Dabei wird angenommen, daß die radialen Konzentrationsgradienten im Washcoat wesentlich größer sind als diese in axialer Richtung. Demzufolge läßt sich die Reaktions-Diffusions-Gleichung als ein-dimensionales Problem behandeln. Für die stationären Konzentrationsverläufe der einzelnen Spezies in radialer Richtung ergibt sich dann der folgende Zusammenhang:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(D_{i,\text{eff}} \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) + \gamma_{\text{cat}} \dot{s}_i = 0 \quad (3.57)$$

Zur Lösung dieser Gleichung werden Randbedingungen an der Grenze Kanalwand-Washcoat:

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial r} \right|_{r=d/2+t_{\text{Wash}}} = 0 \quad (3.58)$$

und an der Grenze Kanalströmung-Washcoat:

$$c(r = d/2) = c_{i,0} \quad (3.59)$$

definiert. In der oberen Gleichung bezeichnet $c_{i,0}$ die Konzentration der i -ten Spezies an der Grenze Kanalströmung-Washcoat. Bei einer gleichmäßigen Verteilung der katalytisch aktiven Komponente im Washcoat folgt, daß

$$\gamma_{\text{cat}} = \frac{F_{\text{cat}/\text{geo}}}{t_{\text{Wash}}} \quad (3.60)$$

gilt. Die Reaktions-Diffusions-Gleichung wird mit dem zylindersymmetrischen *Boundary-Layer*-Modell über die Bildungsgeschwindigkeit an der Grenze Kanalströmung-Washcoat gekoppelt, die der radialen Massenstromdichte an der Grenze entspricht:

$$j_{i,r}(r = d/2) = M_i \dot{s}_{i,\text{eff}} = -M_i D_{i,\text{eff}} \left. \frac{\partial c_i}{\partial r} \right|_{r=d/2} \quad (3.61)$$

Dabei wird $\dot{s}_{i,\text{eff}}$ als effektive Reaktionsgeschwindigkeit bezeichnet. Die Kopplung der Reaktions-Diffusions-Gleichung mit dem *Plug-Flow*-Modell erfolgt durch Einsetzen von

$$M_i F_{\text{cat}/\text{geo}} \dot{s}_i = -M_i \dot{s}_{i,\text{eff}} = M_i D_{i,\text{eff}} \left. \frac{\partial c_i}{\partial r} \right|_{r=d/2} \quad (3.62)$$

in Gleichungen 3.27-3.30 und 3.34 (gilt auch für den Term $M_j F_{\text{cat}/\text{geo}} \dot{s}_j$ in Gl. 3.30).

3.2.4 Effektivitätskoeffizienten-Modell

Die stationäre eindimensionale Reaktions-Diffusionsgleichung kann unter folgenden Annahmen für eine einzelne Spezies analytisch gelöst werden [49]:

- der Diffusionskoeffizient D ist konstant,
- die Spezies wird verbraucht und die Reaktionsgeschwindigkeit \dot{s} ist proportional zu der Konzentration c , d. h. $\dot{s} = -kc$ mit k als Geschwindigkeitskonstante,
- die Washcoatschicht ist dick genug, so daß der Konzentrationsgradient an der Grenze Washcoat-Kanalwand verschwindet.

Die analytische Lösung für die Spezies-Konzentration entlang der Washcoat-Dicke lautet dann:

$$c(l) = \frac{\cosh(\phi l - \phi t_{\text{Wash}})}{\cosh(\phi t_{\text{Wash}})} c_0 \quad \text{mit } l \in [0, t_{\text{Wash}}] \quad (3.63)$$

Die Größe ϕ ist vorgegeben als:

$$\phi = \sqrt{\frac{\gamma_{\text{cat}} k}{D}} \quad (3.64)$$

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit wird analog zu dieser aus Gleichungen 3.61 und 3.62 definiert:

$$\dot{s}_{\text{eff}} = D \left. \frac{\partial c}{\partial l} \right|_{l=0} \quad (3.65)$$

Berücksichtigt man Gleichungen 3.63 und 3.64 in 3.65, so erhält man:

$$\dot{s}_{\text{eff}} = -D\phi c_0 \tanh(\phi t_{\text{Wash}}) \quad (3.66)$$

Für die maximale Reaktionsgeschwindigkeit bei vernachlässigter Transportlimitierung innerhalb des Washcoats ergibt sich:

$$\dot{s}_{\text{max}} = -F_{\text{cat/geo}} k c_0 = -\gamma_{\text{cat}} t_{\text{Wash}} k c_0 \quad (3.67)$$

Der Effektivitätskoeffizient η_{eff} wird als Verhältnis von effektiver zu maximaler Reaktionsgeschwindigkeit definiert:

$$\eta_{\text{eff}} = \frac{\dot{s}_{\text{eff}}}{\dot{s}_{\text{max}}} = \frac{\tanh(\phi t_{\text{Wash}})}{\phi t_{\text{Wash}}} \quad (3.68)$$

Das Produkt ϕt_{Wash} wird Thiele-Modul genannt. Der Effektivitätskoeffizienten-Ansatz wird auf Mehrstoffsysteme übertragen, indem der Effektivitätskoeffizient für

3.3 Berechnung der Diffusionskoeffizienten

eine Spezies berechnet wird, die die oben aufgeführten Bedingungen erfüllt. Die effektiven Bildungsgeschwindigkeiten der einzelnen Spezies werden dann aus der Gleichung

$$\dot{s}_{i,\text{eff}} = \eta_{\text{eff}} \dot{s}_i \quad (3.69)$$

ermittelt. Durch Einsetzen der nach Gl. 3.69 berechneten $\dot{s}_{i,\text{eff}}$ -Werte in Gleichungen 3.61 und 3.62 können die diffusiven Massenstromdichten $j_{i,r}$ im *Boundary-Layer*- bzw. die Terme $M_i F_{\text{cat/geo}} \dot{s}_i$ im *Plug-Flow*-Kanalströmungsmodell berechnet werden.

Das nulldimensionale Effektivitätskoeffizienten-Modell stellt eine wesentliche Vereinfachung des eindimensionalen Reaktions-Diffusions-Modell dar. Es impliziert jedoch, daß die mit der ausgewählten Spezies verbundene Transportlimitierung repräsentativ für das Geschehen im gesamten System ist. Daher sollte die Wahl einer geeigneten repräsentativen Spezies sorgfältig vorgenommen werden.

3.3 Berechnung der Diffusionskoeffizienten

3.3.1 Gasphase

Unter Diffusion versteht man den durch Konzentrations- (*Fick'sche* Diffusion) und Temperaturunterschiede (Thermodiffusion) bedingten Stoffaustausch, der zu einer gleichmäßigen Verteilung der einzelnen Komponenten in einem Mehrstoffsystem führt. Zur Berechnung des Diffusionsstroms in einem Zweistoffsystem (Spezies i und j) wird der sogenannte binäre Diffusionskoeffizient D_{ij} eingeführt. Dieser läßt sich mit Hilfe der von *Chapman* und *Enskog* entwickelten Theorie verdünnter Gase folgenderweise darstellen [8, 61]:

$$D_{ij} = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{2R^3 T^3}{\pi} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)} \frac{10^5}{N_A p \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(1,1)}} \quad (3.70)$$

Hier sind σ_{ij} der reduzierte Moleküldurchmesser und $\Omega_{ij}^{(1,1)}$ der sogenannte reduzierte Stoßintegral. Die Lösung eines binären Diffusionsmodells ist aufwendig, so daß die Diffusion der Spezies i in einem Gasgemisch durch einen gemittelten Diffusionskoeffizienten $D_{i,M}$ berücksichtigt wird [61]:

$$D_{i,M} = \frac{1 - Y_i}{\sum_{j \neq i}^{N_G} \frac{X_j}{D_{ij}}} \quad (i = 1, \dots, N_G) \quad (3.71)$$

Die gemittelten Diffusionskoeffizienten werden in Gleichungen 3.9-3.11 und 3.18-3.19 eingesetzt.

3.3.2 Washcoat

Der diffusive Stofftransport in porösen Medien ist durch Molekül-Molekül-Stöße und Molekül-Porenwand-Stöße gekennzeichnet, Abb. 3.3. Dabei werden die Diffusionsvorgänge von der Porenstruktur beeinflusst. Ist die mittlere freie Weglänge der Teilchen kürzer als der Porendurchmesser d_{Pore} , so überwiegen die Molekül-Molekül-Stöße (molekulare Diffusion). Bei Porendurchmessern, die kleiner als die freie mittlere Weglänge sind, stoßen die Moleküle häufiger auf die Porenwand (Knudsen-Diffusion) als gegeneinander. Die Bedingungen für die Knudsen-Diffusion bei 25 °C können Tabelle 3.1 entnommen werden. In der vorliegenden Arbeit wird die bei hohen Druckgradienten in der Pore zusätzlich beobachtete *Poiseuille*-Strömung nicht berücksichtigt.

Tab. 3.1: Bedingungen für Knudsen-Diffusion bei 25 °C [5]

p [bar]	0,1	1	10	50
d_{Pore} [nm]	< 1000	< 100	< 10	< 2

Zur Modellierung der Diffusionsvorgänge im Washcoat werden effektive Diffusionskoeffizienten $D_{i,\text{eff}}$ eingeführt, die in den bereits behandelten diversen Washcoat-Modelle einzusetzen sind. Liegt molekulare Diffusion vor, so wird der effektive Diffusionskoeffizient als Produkt des gemittelten Diffusionskoeffizienten $D_{i,M}$ und des Verhältnisses der Porösität $\varepsilon_{\text{Pore}}$ und der Tortuosität τ_{Pore} ausgedrückt:

$$D_{i,\text{eff}}^{\text{mol}} = \frac{\varepsilon_{\text{Pore}}}{\tau_{\text{Pore}}} D_{i,M} \quad (3.72)$$

Hierbei stellt das Verhältnis Porösität zu Tortuosität einen dimensionslosen washcoatspezifischen Korrekturfaktor dar. Die Porösität $\varepsilon_{\text{Pore}}$ ist das Verhältnis des Po-

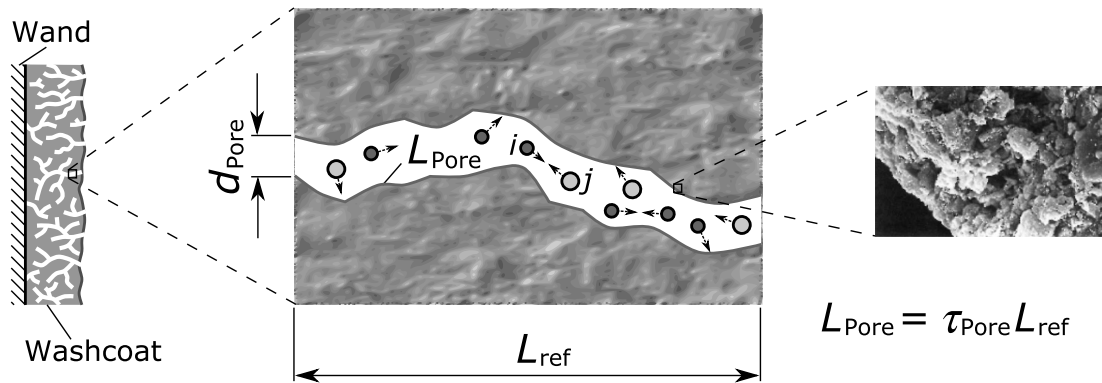


Abb. 3.3: Porendiffusion im Washcoat

3.3 Berechnung der Diffusionskoeffizienten

rengesamt volumens zum Washcoatgesamt volumen (inklusive Poren). Die empirische Größe Tortuosität berücksichtigt die Abweichung der Porengeometrie von der idealen Zylindergeometrie sowie die netzartige Verknüpfung der Poren. Üblicherweise wird mit τ_{Pore} -Werten zwischen 3 und 4 gerechnet [5].

Im Falle von Knudsen-Diffusion läßt sich der effektive Diffusionskoeffizient aus der kinetischen Gastheorie und dem idealen Gasgesetz ableiten [5]:

$$D_{i,\text{eff}}^{\text{Knud}} = \frac{\varepsilon_{\text{Pore}} d_{\text{Pore}}}{\tau_{\text{Pore}}} \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (3.73)$$

Zur Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten in Bereichen, in denen die mittlere freie Weglänge in der Größenordnung des Porendurchmessers liegt, kann die *Bosanquet*-Formel verwendet werden [49]:

$$D_{i,\text{eff}}^{\text{Bos}} = \frac{1}{\frac{1}{D_{i,\text{eff}}^{\text{mol}}} + \frac{1}{D_{i,\text{eff}}^{\text{Knud}}}} \quad (3.74)$$

Je nach Porendurchmesser wird zwischen folgenden drei Porenklassen unterschieden:

Tab. 3.2: Porenklassen [49]

Klasse	d_{Pore}
Mikroporen	$< 20 \text{ \AA}$
Mesoporen	$20 - 500 \text{ \AA}$
Makroporen	$> 500 \text{ \AA}$

Wakao und Smith haben ein erweitertes *Random-Pore*-Modell entwickelt [108], das die Porenradienverteilung in Makroporen und Meso- bzw. Mikroporen berücksichtigt. Dabei entfällt die Tortuosität als anpaßbarer Washcoat-Parameter. Der effektive Diffusionskoeffizient $D_{i,\text{eff}}^{\text{RP}}$ läßt sich dann aus den jeweiligen Diffusionskoeffizienten $D_{i,\text{makro}}$ und Porösität $\varepsilon_{\text{Pore,makro}}$ der Makroporen und der Mikroporen $D_{i,\text{mikro}}$ bzw. $\varepsilon_{\text{Pore,mikro}}$ ermitteln:

$$D_{i,\text{eff}}^{\text{RM}} = D_{i,\text{makro}} \varepsilon_{\text{Pore,makro}}^2 + \frac{\varepsilon_{\text{Pore,mikro}}^2 (1 + 3\varepsilon_{\text{Pore,makro}})}{1 - \varepsilon_{\text{Pore,makro}}} D_{i,\text{mikro}} \quad (3.75)$$

Hierbei werden die Diffusionskoeffizienten $D_{i,\text{makro}}$ und $D_{i,\text{mikro}}$ nach der *Bosanquet*-Formel berechnet:

- Makroporen:

3 Modellierung reaktiver Strömungen in katalytischen Kanälen

$$D_{i,\text{makro}} = \frac{1}{\frac{1}{D_{i,\text{M}}} + \frac{1}{D_{i,\text{makro}}^{\text{Knud}}}}, \text{ wobei } D_{i,\text{makro}}^{\text{Knud}} = \frac{d_{\text{Pore,makro}}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (3.76)$$

- Mikroporen:

$$D_{i,\text{mikro}} = \frac{1}{\frac{1}{D_{i,\text{M}}} + \frac{1}{D_{i,\text{mikro}}^{\text{Knud}}}}, \text{ wobei } D_{i,\text{mikro}}^{\text{Knud}} = \frac{d_{\text{Pore,mikro}}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (3.77)$$

4 Modellierung chemischer Reaktionen

Die Modellierung der physikalischen und chemischen Vorgänge in Monolithreaktoren erfolgt auf verschiedenen Ebenen. Diese Ebenen können in einem allgemeinen hierarchischen Modell zusammengefasst werden (siehe Abb. 4.1). Die Beschreibung der Kanalströmung (oben rechts) sowie der Transportprozesse im Washcoat (unten links) wurden bereits im vorigen Kapitel behandelt. Das vorliegende Kapitel befasst sich mit den mathematischen Ansätzen zur Beschreibung chemischer Vorgänge in katalytischen Kanälen (unten rechts). Ziel ist die Berechnung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten, die bei der Modellierung der reaktiven Strömungen und des Washcoats miteinbezogen werden. Schwerpunkt dabei sind die katalytischen Reaktionen auf der Oberfläche. Für die in dieser Arbeit untersuchten Temperaturbereiche sind Gasphasenreaktionen nicht relevant und werden daher nur kurz angerissen.

4.1 Spezies

Phänomenologisch untersuchte thermodynamische Systeme setzen sich aus miteinander interagierenden Spezies zusammen. Die hier betrachteten Spezies sind Teilchen, die auf molekularer Ebene identisch sind: die Moleküle einer Substanz, die Moleküle in einem bestimmten Anregungszustand oder die Adsorptionsplätze einer katalytischen Oberfläche [100]. Eine quantifizierende Größe der Spezies ist ihre Konzentration c_i . Diese wird als die auf eine mesoskopische Raumeinheit (Volumen bei Gasphasen-Spezies bzw. Fläche bei Oberflächenspezies) bezogene Anzahl von Teilchen einer Spezies definiert. Aus massenbehafteten Teilchen bestehende Spezies können darüber hinaus durch ihre molare Masse M_i charakterisiert werden.

Gasphasen-Spezies sind die sich in der Gasphase befindenden massenbehafteten Teilchen (atomare Gase, Moleküle und Radikale), die sich aus einem oder mehreren Atomen zusammensetzen. Jede Gasphasen-Spezies zeichnet sich durch die Art, Anzahl und räumliche Anordnung der Atome ihrer Teilchen aus. Die Gesamtkonzentration \bar{c} und mittlere molare Masse \bar{M} eines Gasgemisches lassen sich durch die Konzentrationen c_i und molaren Massen M_i der einzelnen Spezies folgenderweise

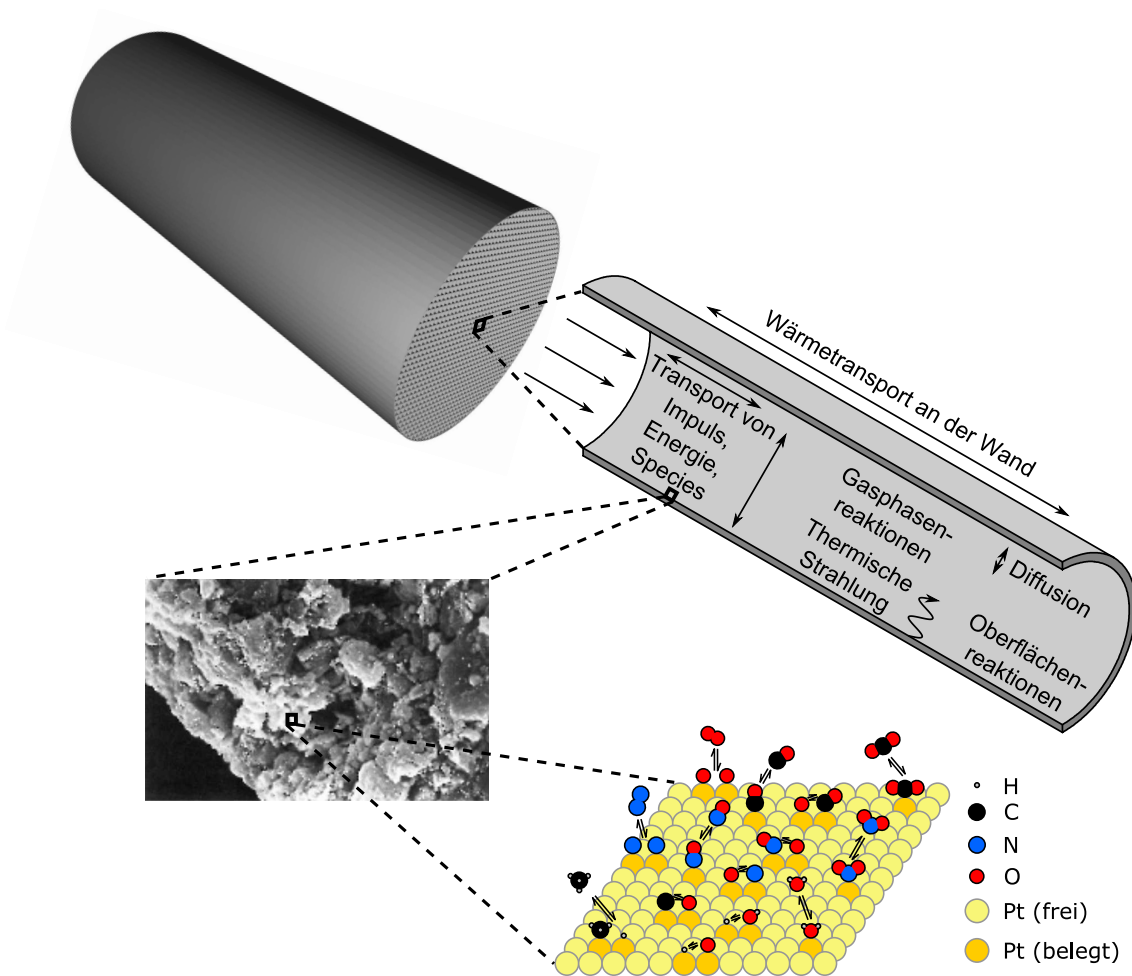


Abb. 4.1: Modellierung chemischer Reaktionen

ausdrücken:

$$\bar{c} = \sum_{i=1}^{N_G} c_i \quad (i = 1, \dots, N_G) \quad (4.1)$$

bzw.

$$\bar{M} = \frac{\sum_{i=1}^{N_G} c_i M_i}{\bar{c}} \quad (4.2)$$

Der molare Anteil einer Spezies im Gasmisch X_i kann bezogen auf die Gesamtkonzentration als

$$X_i = \frac{c_i}{\bar{c}} \quad (i = 1, \dots, N_G) \quad (4.3)$$

4.2 Chemische Reaktionen

geschrieben werden.

Oberflächen-Spezies: Heterogene katalytische Reaktionen zeichnen sich dadurch aus, daß zunächst die Gasphasen-Spezies auf der Oberfläche des Katalysators adsorbieren. Solche Spezies werden als Adsorbate bezeichnet. Sie können mit weiteren Adsorbaten oder Gasphasen-Spezies reagieren und anschließend desorbieren. Die chemischen Eigenschaften der Adsorbate unterscheiden sich von denen der Gasphasen-Spezies, weshalb sie separat als Oberflächen-Spezies zusammengefasst werden. Oberflächen-Spezies unterscheiden sich nicht nur durch die Art der adsorbierten Gasphasen-Spezies sondern auch durch die Art der katalytischen Oberfläche voneinander: ein auf Pt-Oberfläche adsorbiertes O-Atom O(Pt) und ein auf Rh-Oberfläche adsorbiertes O-Atom O(Rh) sind zwei verschiedene Oberflächen-Spezies.

Des Weiteren wird vorausgesetzt, daß die katalytische Oberfläche aus diskreten Adsorptionsplätzen (Adsorbens) aufgebaut ist. Die freien Oberflächenplätze werden ebenfalls als Oberflächen-Spezies betrachtet.

Die verschiedenen Adsorbate belegen unterschiedliche Anzahl von Adsorptionsplätzen. Die Anzahl der Oberflächenplätze bleibt jedoch erhalten, so daß es praktischer ist, die Oberflächen-Spezies durch Bedeckungsgrade θ_i statt durch Oberflächenkonzentrationen $c_{i,S}$ zu charakterisieren:

$$\theta_i = \frac{c_{i,S}\sigma_i}{\Gamma_{\text{cat}}} \quad (4.4)$$

Hierbei steht σ_i für die Anzahl der durch Spezies i belegten Adsorptionsplätze und Γ_{cat} für die Oberflächenplatzdichte der katalytischen Komponente. Weiterhin gilt, daß sich die Bedeckungsgrade aller Oberflächen-Spezies zu Eins addieren:

$$\sum_{i=1}^{N_S} \theta_i = 1 \quad (4.5)$$

4.2 Chemische Reaktionen

4.2.1 Allgemeines

Als chemische Reaktion bezeichnet man die aus Stößen auf molekularer Ebene resultierende Umwandlung von Spezies ineinander. Diese Umwandlung äußert sich in Austausch und/oder Umlagerung von Atomen. Die allgemeine Form einer Reaktionsgleichung lautet:



4 Modellierung chemischer Reaktionen

A_i ist das Symbol der i -ten Spezies, ν_i' und ν_i'' stehen für die ganzzahligen stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte bzw. Produkte. Mit N wird die Gesamtanzahl der Spezies bezeichnet. Die Anzahl der Atome auf der linken Seite der Gleichung entspricht denen auf der rechten Seite.

Parallel zur Hinreaktion 4.6 läuft eine entsprechende Rückreaktion ab:



Mit der Zeit stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Edukten und Produkten ein.

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von den Konzentrationen der beteiligten Spezies (Wahrscheinlichkeit eines Stoßes) und der Temperatur (Energie des Stoßes) ab. Diese Abhängigkeit wird für eine Hinreaktion durch den folgenden Ansatz berücksichtigt:

$$\frac{dc_i}{dt} = (\nu_i' - \nu_i'') k_f \prod_{j=1}^N c_j^{\tilde{\nu}_j'} \quad (4.8)$$

Hierbei ist k_f der temperaturabhängige Geschwindigkeitskoeffizient der Hinreaktion und $\tilde{\nu}_j'$ die Reaktionsordnungen der Edukte. Dementsprechend gilt für die Rückreaktion:

$$\frac{dc_i}{dt} = (\nu_i'' - \nu_i') k_r \prod_{j=1}^N c_j^{\tilde{\nu}_j''} \quad (4.9)$$

k_r ist der temperaturabhängige Geschwindigkeitskoeffizient der Rückreaktion und $\tilde{\nu}_j''$ die Reaktionsordnungen der Produkte.

Eine chemische Reaktion läuft dann ab, wenn die kinetische Energie der aufeinander stoßenden Teilchen ausreichend ist, um die Energiebarriere E_a zu überwinden. Die Größe E_a wird noch als Aktivierungsenergie bezeichnet. Der Geschwindigkeitskoeffizient k einer chemischen Reaktion wird mit Hilfe des *Arrhenius*-Ansatzes als Funktion der Temperatur und der Aktivierungsenergie ausgedrückt:

$$k = AT^\beta \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.10)$$

Die Größe A ist der sogenannte präexponentielle Faktor. Bei unimolekularen Reaktionen entspricht A^{-1} der mittleren Lebensdauer des Moleküls, bei bimolekularen Reaktionen der Stoßzahl. Der Temperaturexponent β kann verwendet werden, um eine vom empirischen Arrheniusgesetz abweichende Temperaturabhängigkeit von k zu modellieren.

4.2 Chemische Reaktionen

Elementarreaktionen zeichnen sich dadurch aus, daß deren Reaktionsgleichungen auf molekularer Ebene ablaufende Reaktionen exakt beschreiben. Dadurch können die einzelnen Schritte bei der Umwandlung der Edukte in Produkte rekonstruiert werden. Charakteristisch für Elementarreaktionen ist, daß die stöchiometrischen Koeffizienten mit den Reaktionsordnungen übereinstimmen:

$$\nu'_i = \tilde{\nu}'_i \quad \text{bzw.} \quad \nu''_i = \tilde{\nu}''_i \quad (4.11)$$

Im Gleichgewicht sind die Hin- und Rückreaktionsgeschwindigkeiten gleich. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten der Hin- und Rückreaktion entspricht dann der Gleichgewichtskonstante K_c :

$$K_c = \frac{k_f}{k_r} = \prod_{j=1}^N c_j^{\nu'_j - \nu''_j} \quad (4.12)$$

K_c wird aus den thermodynamischen Daten der an der Reaktion beteiligten Spezies berechnet.

Üblicherweise werden Elementarreaktionsgleichungen mit bis zu drei Teilchen auf der Eduktseite aufgestellt. Die Wahrscheinlichkeit, daß vier oder mehr Teilchen aufeinander treffen, ist praktisch ausgeschlossen.

Globalreaktionen beschreiben den Zusammenhang zwischen Edukten und Produkten für ein konkretes System mit Hilfe komplexer Reaktionsgleichungen: die Anzahl der Teilchen auf der Edukt- und Produktseite kann prinzipiell beliebig groß sein. Dabei werden die zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten erforderlichen kinetischen Parameter durch Anpassung an experimentelle Ergebnisse bestimmt. Im Unterschied zu Elementarreaktionen können Globalreaktionen nicht-ganzzahlige Reaktionsordnungen besitzen und lassen keine Extrapolation auf den nicht vom Experiment abgedeckten Parameterbereich zu.

4.2.2 Reaktionen in der Gasphase

Gasphasen-Reaktionen werden vorrangig durch den im vorigen Abschnitt präsentierten *Arrhenius*-Ansatz beschrieben. Der Ansatz kann sowohl für elementare als auch für globale Reaktionen verwendet werden. Die Bildungsgeschwindigkeit jeder einzelner Gasphasen-Spezies $\dot{\omega}_i$ wird als Summe der Geschwindigkeiten aller Reaktionen, an denen sich die Spezies beteiligt, berechnet:

$$\dot{\omega}_i = \frac{dc_i}{dt} = \sum_{k=1}^{R_G} (\nu'_{ik} - \nu''_{ik}) k_k \prod_{j=1}^{N_G + N_M} c_j^{\tilde{\nu}'_{jk}} \quad (4.13)$$

Hierbei ist R_G die Anzahl der Gasphasenreaktionen. Mit N_G und N_M werden die Anzahl der Gasphasen-Spezies bzw. die Anzahl der Stoßpartner bezeichnet. Reaktionen, die den Zerfall einer Spezies oder die Rekombination von zwei Spezies beschreiben, erfordern Stoßpartner, die die zum Zerfall benötigte Energie abgeben bzw. bei Rekombination abzuführende Energie des elastischen Stoßes aufnehmen können. Jede Gasphasen-Spezies kann als Stoßpartner definiert werden. Eine Stoßpartner-Reaktionsgleichung läßt sich prinzipiell folgenderweise ausdrücken:



Der Stoßpartner M geht keine chemischen Bindungen mit den restlichen Spezies ein.

Neben der allgemeinen *Arrhenius*-Formulierung können auch weitere Ansätze zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit verwendet werden, z. B. bei der Beschreibung druckabhängiger Dissoziations- und Rekombinationsreaktionen. Detailliertere Information darüber kann in [61, 89, 100] gefunden werden.

4.2.3 Reaktionen auf der Oberfläche

Zur Beschreibung der hier betrachteten heterogenen Reaktionen wurde die so genannte *Mean-Field*-Approximation gewählt. Dabei wird der Zustand der Oberfläche durch lokal gemittelte Oberflächenbedeckungen θ_i und die Temperatur T dargestellt. Des Weiteren gelten folgende Annahmen:

- Wechselwirkungen zwischen benachbarten Adsorbaten werden vernachlässigt. Sie können durch kinetische *Monte-Carlo*-Simulationen auf molekularer Ebene untersucht werden [63, 69].
- Oberflächenstrukturdefekte (Stufen und Ecken) werden nicht explizit in Betracht gezogen, sondern sind in der Mittelung berücksichtigt.
- die Oberflächenplätze haben alle die gleichen Eigenschaften. Es wird über die verschiedenen kristallographischen Netzebenen der katalytischen Partikel gemittelt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche wird analog zu Gleichung 4.13 als

$$\dot{s}_i = \frac{dc_i}{dt} = \sum_{k=1}^{R_S} (\nu'_{ik} - \nu''_{ik}) k_k \prod_{j=1}^{N_G} c_j^{\tilde{\nu}'_{jk}} \prod_{j=1}^{N_S} c_{j,S}^{\tilde{\nu}''_{jk}} \quad (4.15)$$

definiert. Summiert wird über die Menge der Oberflächenreaktionen, an denen sich die Spezies i beteiligt. Die Gesamtanzahl der Oberflächenreaktionen wird mit R_S

4.2 Chemische Reaktionen

bezeichnet. Im Unterschied zu Gasphasen-Reaktionen beziehen sich die Reaktionsgeschwindigkeiten \dot{s}_i und die Spezies-Konzentrationen $c_{j,S}$ in Gleichung 4.15 nicht auf das Volumen, sondern auf die Fläche.

Mit zunehmender Oberflächenbedeckung ändern sich die Adsorptionswahrscheinlichkeiten und die Potentialverhältnisse auf der Oberfläche. Diese Änderungen werden in Betracht gezogen, indem der *Arrhenius*-Ansatz 4.16 durch einen zusätzlichen Faktor $f_k(\theta_1, \dots, \theta_{N_S})$ erweitert wird:

$$k_k = A_k T^{\beta_k} \exp\left(\frac{-E_{a,k}}{RT}\right) f_k(\theta_1, \dots, \theta_{N_S}) \quad (4.16)$$

f_k beschreibt die Änderung der Reaktionsordnung infolge der geänderten Adsorptionswahrscheinlichkeit sowie die Änderung der Aktivierungsenergie für bestimmte Reaktionen, bedingt durch die geänderten Potentialverhältnisse an der bedeckten Oberfläche:

$$f_k = \prod_{j=1}^{N_S} \theta_j^{\mu_{jk}} \exp\left(\frac{\epsilon_{jk}\theta_j}{RT}\right) \quad (4.17)$$

In der obigen Gleichung werden die Änderung der Reaktionsordnung durch μ_{jk} und die Änderung der Aktivierungsenergie durch Bedeckung mit der Spezies j durch ϵ_{jk} berücksichtigt.

Es ist häufig sinnvoll, Adsorptionsreaktionen mit Hilfe von Haftkoeffizienten $S_{i,0}$ zu beschreiben, die Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Durch sie wird die Wahrscheinlichkeit angegeben, mit der die auf einen freien Oberflächenplatz treffende Gasphasen-Spezies adsorbiert wird. Durch die Einführung der Größe effektive Adsorptionswahrscheinlichkeit $S_{i,\text{eff}}$ wird zusätzlich berücksichtigt, wie hoch die Wahrscheinlichkeit ist, daß der betrachtete Oberflächenplatz tatsächlich frei ist:

$$S_{i,\text{eff}} = S_{i,0} \prod_{j=1}^{N_S} \theta_j^{\nu'_{jk} + \mu_{jk}} \quad (4.18)$$

Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\dot{s}_i = S_{i,\text{eff}} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}} c_i \quad (4.19)$$

4.2.4 Reaktionsmechanismen auf Oberflächen

Die auf Katalysatoroberflächen ablaufenden Prozesse werden in drei Schritten unterteilt: Adsorption, Reaktionen zwischen/mit Adsorbaten und Desorption.

Adsorption: Bezüglich der Stärke der Wechselwirkungen zwischen adsorbierter Spezies und katalytischer Oberfläche wird zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden. Die Physisorption zeichnet sich dadurch aus, daß der Adsorbat durch schwache Van-der-Waals-Kräfte an der Oberfläche gebunden ist. Aufgrund der geringen Adsorptionsenthalpien (8-30 kJ/mol) findet sie nur bei tiefen Temperaturen ($< 200\text{ K}$) statt. Bei der Chemisorption gehen Adsorbat und Adsorbens eine chemische Bindung ein. Die Adsorptionsenthalpien sind höher als bei der Physisorption (40-800 kJ/mol), was zu dissoziativer Adsorption führen kann [18]. Dabei werden die Bindungen im adsorbierten Molekül gespalten (z. B. O_2 auf Pt). Ein prinzipieller Vergleich zwischen einfacher und dissoziativer Chemisorption kann Abb. 4.2 entnommen werden.

Charakteristisch für die meisten Adsorptionsvorgänge ist die geringe Aktivierungsenergie.

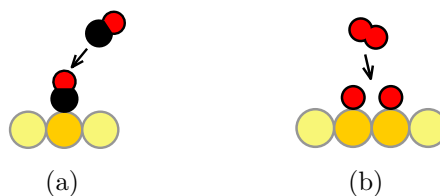


Abb. 4.2: (a) einfache Adsorption von CO; (b) dissoziative Adsorption von O_2

Reaktionen zwischen/mit Adsorbaten: Chemische Reaktionen mit der Beteiligung von adsorbierten Spezies werden hauptsächlich durch zwei Mechanismen beschrieben:

- Beim *Langmuir-Hinshelwood*-Mechanismus wird angenommen, daß die Adsorbate miteinander reagieren, Abb. 4.3.a.
- Der *Eley-Rideal*-Mechanismus beschreibt die Reaktion zwischen einem Adsor-

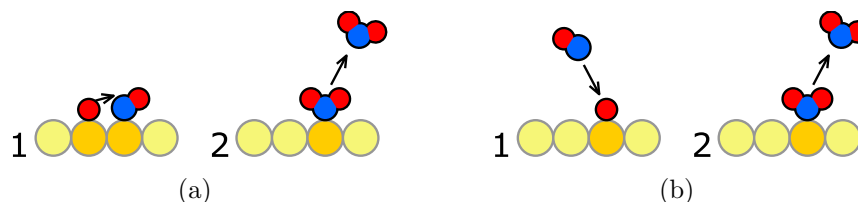


Abb. 4.3: NO_2 -Bildung: (a) *Langmuir-Hinshelwood*-Mechanismus; (b) *Eley-Rideal*-Mechanismus

4.2 Chemische Reaktionen

bat und einer Gasphasen-Spezies, Abb. 4.3.b. Nach erfolgter Reaktion desorbiert die neu entstandene Spezies von der Oberfläche.

Desorption: Analog zur Chemiesorption wird bei der Desorption zwischen einfacher und assoziativer Desorption unterschieden (siehe Abb. 4.4). Die einfache Desorption ist die Rückreaktion der einfachen Adsorption. Dementsprechend ist die assoziative Desorption die Rückreaktion der dissoziativen Adsorption. Ein typisches Beispiel für assoziative Desorption ist die Desorption von N_2 von einer Pt-Oberfläche.

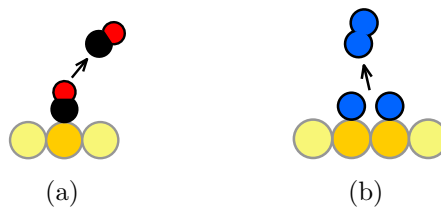


Abb. 4.4: (a) einfache Desorption von CO; (b) assoziative Desorption von N_2

5 Einfluß der Modellparameter

Das vorliegende Kapitel befaßt sich mit dem Einfluß verschiedener Modellparameter auf das simulierte Umsatzverhalten einzelner katalytischer Kanäle. Die Studie wurde in Kooperation mit der Firma *Emitec GmbH* [15] durchgeführt. Ziel der Zusammenarbeit war es, die Grundlagen der heutzutage verbreiteten Katalysatoren mit geschlossen-zelligen laminaren sowie mit radial-offenen „turbulenten“ Kanälen durch Simulations- und Versuchsergebnisse zu veranschaulichen. Dadurch lassen sich die Möglichkeiten zur Erhöhung der Schadstoffumsätze bzw. das Optimierungspotential in Abgaskatalysatoren analysieren. Die im Kapitel behandelten reaktiven Kanalströmungen wurden mit Hilfe des Programmpakets DETCHEM [28] simuliert.

5.1 Verwendetes Kanalmodell

Die Geometrie und Randbedingungen des verwendeten zylindrischen Kanalmodells können Abbildung 5.1 entnommen werden. Die gewählten Werte für Länge L und Durchmesser d des Kanals sind typisch für Drei-Wege-Katalysatoren in Personenkraftwagen. Die Washcoatdicke t_{Wash} ist einer der in der vorliegenden Studie variierten Parameter: gerechnet wurde mit $t_{\text{Wash}} = 0, 25$ und $50 \mu\text{m}$. Die aus CH_4 , CO , O_2 und N_2 bestehende synthetische Gasmischung stellt ein vereinfachtes Dieselabgasmodell dar. Sie strömt mit einer Raumgeschwindigkeit (*Gas Hourly Space Velocity, GHSV*) von 60000 h^{-1} (berechnet für $25 \text{ }^\circ\text{C}$) durch den Kanal. Die Raumgeschwindigkeit ist als Verhältnis des Volumenstroms im Kanal \dot{V} zu dem Kanalvolumen V_K berechnet:

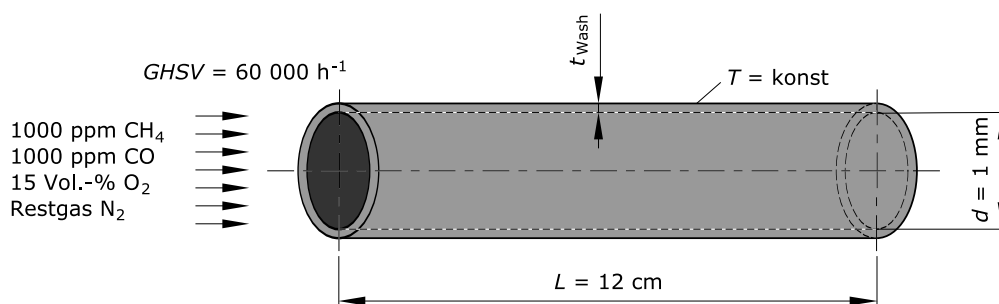


Abb. 5.1: untersuchter Einzelkanal

$$GHSV = \frac{\dot{V}}{V_K} = \frac{w_0}{L} \quad (5.1)$$

Hierbei ist w_0 die mittlere Geschwindigkeit, mit der das Gasgemisch in den Kanal einströmt. Aus Gleichung 5.1 ergibt sich $w_0 = 2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Die hier simulierte Strömung ist stationär. Weiterhin wird vorausgesetzt, daß der Druck am Eingang des Katalysators 1 bar beträgt. Darüber hinaus werden konstante Wandtemperaturen angenommen: untersucht wird der Bereich zwischen 200 und $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Das in den Kanal eintretende Gasgemisch hat die gleiche Temperatur wie die Wandtemperatur. Die Dichte des Gasgemisches ist temperaturabhängig, weshalb w_0 für jede Gaseintrittstemperatur Neuberechnet werden muß. Durch Anwendung des idealen Gasgesetzes wurden w_0 -Werte von $3,17 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$) bis $7,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$) berechnet.

Numerisches Modell: Zur Simulation der reaktiven Rohrströmung wird das im Abschnitt 3.1.3 präsentierte stationäre zylindersymmetrische *Boundary-Layer*-Modell angewendet. Bei den Kanälen mit verschwindender Washcoatdicke wird aufgrund der fehlenden Transportlimitierung ein unendlich schneller Stofftransport im Washcoat (Abschnitt 3.2.1) angenommen. Bei den Kanälen mit 25 und $50 \text{ } \mu\text{m}$ Washcoatdicke wurde die Transportlimitierung mit Hilfe des eindimensionalen (normal zur Grenze Gasphase/Washcoat) Reaktions-Diffusions-Modell berücksichtigt (Abschnitt 3.2.3). Die Berechnung der effektiven Diffusionskoeffizienten im Washcoat erfolgte nach dem *Random-Pore*-Modell, das bereits in Abschnitt 3.3.2 beschrieben wurde. Hierbei wurden die von Chatterjee [18] ermittelten Daten über Porosität und mittleren Durchmesser der Makro- und Mikroporen verwendet. Dementensprechend wurde mit einer Gesamtporosität von 50% und mittleren Makro- und Mikroporendurchmessern von $6 \text{ } \mu\text{m}$ bzw. 4 nm gerechnet. Um den Einfluß der Porenradialverteilung auf die Porendiffusion und dadurch auf das Umsatzverhalten des katalytischen Kanals zu untersuchen, wird das Verhältnis von Makro- zu Mikroporenvolumen variiert.

Chemisches Modell: In der vorliegenden Studie wird Platin als katalytisch aktive Komponente gewählt. Zur Modellierung der katalytischen Prozesse auf der Pt-Oberfläche wurde der von Deutschmann *et al.* entwickelte elementare Reaktionsmechanismus zur Oxidation von H_2 , CH_4 und CO verwendet [24, 26]. Dieser Mechanismus besteht aus 24 Reaktionen zwischen 10 Gasphasen- und 11 Oberflächenspezies, siehe Anhang A.1. Die zur Ermittlung der Bedeckungen nach Gleichung 4.4 erforderliche Oberflächenplatzdichte von Platin beträgt $2,72 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$. Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten erfolgt wie im Abschnitt 4.2.3 beschrieben. Reaktionen mit Stickoxiden sowie Gasphasen-Reaktionen werden hier betrach-

5.1 Verwendetes Kanalmodell

tet. Des Weiteren wurden die Masse, Kristallitgröße und Dispersion des Platins so gewählt, daß es sich in Form einer Kugelmonoschicht auf der Manteloberfläche des Kanals verteilen lässt. Dies entspricht einem $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Wert von 1. Daraus ergibt sich bei einer Dispersion von 100 % eine Pt-Beladung von $0,021 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ($0,6 \text{ g}\cdot\text{ft}^{-3}$).

Aufgrund der Gasgemischzusammensetzung und des verwendeten Reaktionsmechanismus kann das oben dargestellte Kanalmodell als ein vereinfachtes Dieseloxidationskatalysatormodell betrachtet werden (siehe Abschnitt 2.6.2).

Simulation: Die vorliegende Untersuchung wurde mit Hilfe des Softwarepakets DETCHEM durchgeführt [28]. Dieses Paket zur numerischen Simulation reaktiver Strömungen wurde von Deutschmann *et al.* in der Programmiersprache *FORTRAN* entwickelt. Seine Basis bildet die Bibliothek DETCHEM – LIBRARY, durch die Spezies und Reaktionsmechanismen verwaltet werden. Sie enthält numerische Funktionen zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten von globalen und elementaren Gasphasen- und Oberflächenreaktionen sowie zur Ermittlung der Transportkoeffizienten (Viskositäts-, Wärmeleitfähigkeits- und molekulare Diffusionskoeffizienten). Die Transportkoeffizienten werden aus den in Datenbank-Dateien *thermdata* und *moldata* gespeicherten thermodynamischen bzw. molekulspezifischen Parametern sowie der Zusammensetzung jeder Spezies berechnet. Die DETCHEM – LIBRARY wird gekoppelt mit den einzelnen Anwendungen des Softwarepakets. Dazu gehören zum einen Werkzeuge zur Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung von Gasmischungen aus thermodynamischen Daten (DETCHEM^{EQUIL}), zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit von Gasphasen-Reaktionen und der thermodynamischen Parameter der einzelnen Spezies einer Gasmischung (DETCHEM^{GASPROBE}) und zur Berechnung der Oberflächenbedeckungen bei vorgegebenen Druck, Temperatur und Zusammensetzung (DETCHEM^{SURFPROBE}). Eine weitere Klasse von DETCHEM-Anwendungen bilden die verschiedenen Reaktor-Modelle. In DETCHEM sind folgende Modelle implementiert:

- nulldimensionaler diskontinuierlich betriebener Rührkessel mit idealer Durchmischung (DETCHEM^{BATCH}),
- nulldimensionaler kontinuierlich betriebener Rührkessel mit idealer Durchmischung (DETCHEM^{CSTR}),
- eindimensionaler idealer Strömungsreaktor (DETCHEM^{PLUG}), implementiert mit dem *Plug-Flow*-Modell (Abschnitt 3.1.4 bzw. 3.1.5)
- eindimensionaler Festbettreaktor (DETCHEM^{PACKEDBED}),

- zweidimensionaler Rohrreaktor (DETCHEM^{CHANNEL}), implementiert mit dem *Boundary-Layer*-Modell (Abschnitt 3.1.3),
- zwei/dreidimensionales transientes Modell eines monolithischen Reaktors (DETCHEM^{MONOLITH}), basierend auf DETCHEM^{PLUG} oder DETCHEM^{CHANNEL}.

Die aufgeführten Reaktormodelle lassen sich zusätzlich mit der Bibliothek WASHCOAT – LIBRARY koppeln, die ebenso Teil des DETCHEM-Pakets ist. Dadurch können neben dem Standardmodell mit unendlich schnellem Stofftransport im Washcoat (Abschnitt 3.2.1) auch die in Abschnitten 3.2.3 und 3.2.4 beschriebenen Modelle der Transportlimitierung im Washcoat in die Simulation mit einbezogen werden. Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten erfolgt nach den im Abschnitt 3.3.2 dargestellten Formeln.

Darüber hinaus verfügt DETCHEM über eine Schnittstelle zum kommerziellen CFD-Programm FLUENT, was die Simulation reaktiver Strömungen mit beliebigen Geometrien ermöglicht. Hierbei werden die kompletten *Navier-Stokes*-Gleichungen gelöst (siehe Abschnitt 3.1.1 bzw. 3.1.2).

Detaillierte Informationen über die Funktionalität von DETCHEM können in [28] und [100] gefunden werden.

Das oben beschriebene Modell einer reaktiven Kanalströmung wurde mit DETCHEM^{CHANNEL} simuliert, Abbildung 5.2. Bei diesem stationären *Boundary-Layer*-Code wird das parabolische Differentialgleichungssystem 3.20-3.24 mittels der Linienmethode in ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen transformiert [44]. Aufgrund der fehlenden axialen Diffusion erfolgt die Berechnung stromabwärts. Das Differentialgleichungssystem für jede axiale Position wird mit Hilfe des differential-algebraischen Gleichungslösers LIMEX gelöst, der von Ehrig, Nowak und Deuffhard [32] entwickelt wurde. Die Diskretisierung in radialer Richtung erfolgt nach der *Finite-Volumen*-Methode. Die Anzahl der diskreten Punkte wird vom Benutzer bestimmt. In der vorliegenden Studie wurde eine radiale Auflösung des Kanals mit 20 Punkten gewählt. Dieses radiale Gitter ist nicht konstant: die radialen Koordinaten der Punkte ändern sich mit fortschreitender Lösung bei jeder axialen Position. Somit stellt das in DETCHEM^{CHANNEL} implementierte Diskretisierungsverfahren sicher, daß das Differentialgleichungssystem eindeutig lösbar ist [100]. Die axiale Schrittweite wird automatisch vom Löser bestimmt, der Benutzer hat jedoch die Möglichkeit, die Berechnung zu großer Schritte durch die Einführung einer maximalen axialen Schrittweite zu unterbinden. In manchen Fällen kann eine benutzerdefinierte maximale Schrittweite entscheidend für die Konvergenz der Lösung sein. Die hier verwendete maximale Schrittweite beträgt 1 cm. Die höchsten axialen Konzentrationsgradienten treten beim vorliegenden Modell unmittelbar

5.1 Verwendetes Kanalmodell

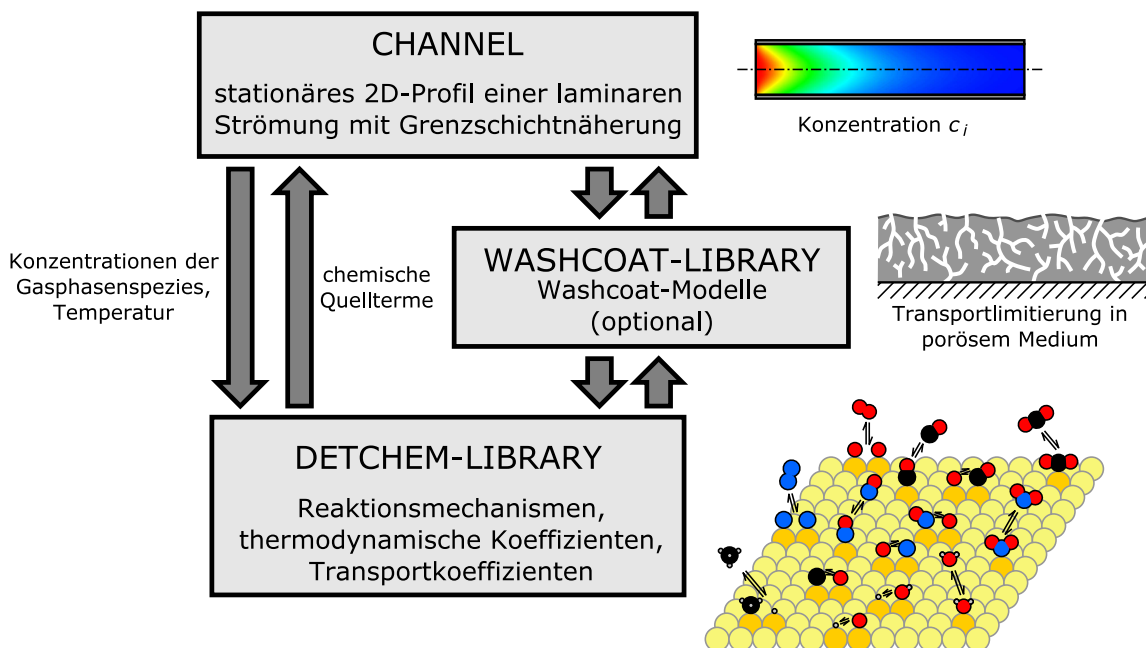


Abb. 5.2: Programmstruktur des Simulationsprogramms **DETCHEM^{CHANNEL}**

nach dem Eintritt der Gasmischung in den katalytischen Kanal auf. Dementsprechend rechnet LIMEX mit den geringsten Schrittweiten (Größenordnung 10^{-8} - 10^{-6} m) in diesem Bereich. Stromabwärts nehmen die berechneten Schrittweiten zu. Unabhängig davon, ob die Transportlimitierung im Washcoat berücksichtigt wurde oder nicht, wurden bei jeder der hier betrachteten Kanalsimulationen ca. 100 axiale Positionen gerechnet.

Bei den Simulationen mit verschwindender Washcoatdicke (d.h. fehlende Transportlimitierung im Washcoat) ruft **DETCHEM^{CHANNEL}** das Unterprogramm **CHEMSURF** auf. Diese **DETCHEM**-Subroutine integriert die Oberflächenbedeckungen für vorgegebene Gasphasenzusammensetzung und Temperatur über einen benutzerdefinierten Zeitintervall. Die Integrationszeit muß ausreichend lang sein, damit die Bedingung für einen stationären Zustand auf der Kanaloberfläche (Gleichung 3.46) erfüllt wird. Bei der vorliegenden Untersuchung konnten stationäre Zustände innerhalb einer **CHEMSURF**-Integrationszeit von 1 s erreicht werden.

Bei den Modellen mit Transportlimitierung im Washcoat wird das eindimensionale Reaktions-Diffusions-Gleichungssystem 3.57 gelöst, wobei eine radiale Diskretisierung des Washcoats mittels der *Finite-Differenzen*-Methode vorgenommen wird. Zur Lösung der gewöhnlichen Differentialgleichungen wird LIMEX aufgerufen. Die Oberflächenbedeckungen werden auch hier über ein benutzerdefiniertes Zeitintervall integriert, innerhalb dessen ein stationärer Zustand erreicht werden muß. In der vor-

liegenden Studie hat sich eine Integrationszeit von 10 s als ausreichend erwiesen. Im Unterschied zu der Diskretisierung in der Gasphase bleibt das radiale Washcoat-Gitter konstant. Die meisten Simulationen wurden mit einem äquidistanten Gitter mit 15 Punkten durchgeführt. Bei einigen Berechnungen bei höheren Temperaturen (im Bereich 700-800 °C) musste aufgrund von Konvergenzschwierigkeiten ein äquidistantes Gitter mit 25 Punkten verwendet werden.

Die einzelnen Rechnungen ohne Transportlimitierung im Washcoat dauerten ca. 5-10 s, diese mit Transportlimitierung ca. 20 min. Der hierbei verwendete Rechner hatte einen Prozessor vom Typ Intel(R) Pentium(R) 4 CPU 2.80GHz und 1 GB RAM-Speicher. Die Simulationen wurden mit Suse Linux 9.3 durchgeführt.

Es muß erwähnt werden, daß die Integration der Oberflächenbedeckungen bei der Anwendung in thermodynamischer Hinsicht inkonsistenter Reaktionsmechanismen nicht immer zu einem stationären Zustand führt. Stattdessen fängt die Lösung an zu oszillieren [100]. Durch die Einführung einer vorgegebenen Integrationszeit können solche Rechnungen trotz auftretender Oszillationen häufig erfolgreich abgeschlossen werden.

5.2 Geschwindigkeitsprofile

Bei dem im Rahmen dieser Studie untersuchten Temperaturbereich von 200-800 °C stellt sich das für laminare Kanalströmungen charakteristische axiale Geschwindigkeitsprofil innerhalb der ersten 2 mm ein. Abbildung 5.3.a zeigt das berechnete w -Profil für den Fall ohne Transportlimitierung im Washcoat bei $T = 600$ °C. Hierbei stimmt der Ursprung der radialen Koordinate mit der Symmetrieachse des

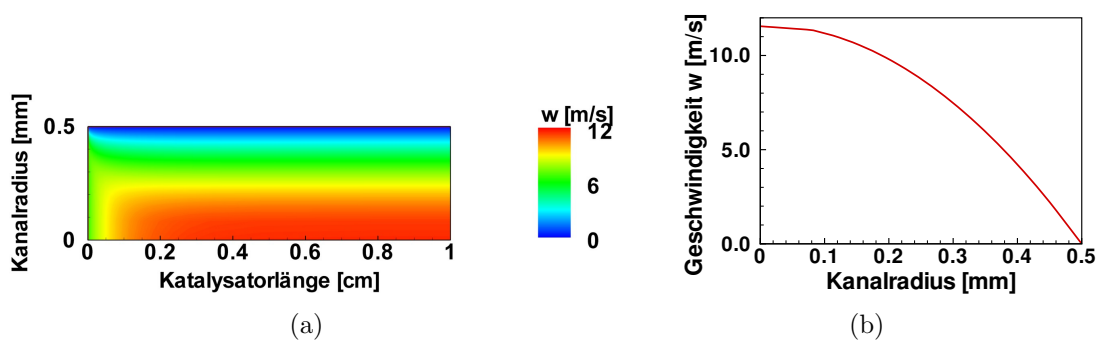


Abb. 5.3: Simulation ohne Transportlimitierung im Washcoat, $T = 600$ °C, $F_{\text{cat}/\text{geo}} = 1$: (a) axiales Geschwindigkeitsprofil innerhalb des ersten Zentimeters der Kanallänge; (b) radialer Verlauf der axialen Geschwindigkeit bei $z = 0,5$ cm

5.3 Light-Off-Verhalten. Einfluß des geometrischen Faktors $F_{\text{cat}/\text{geo}}$

Kanals überein. Die ausgebildete laminare Strömung weist einen parabolischen Verlauf in radialer Richtung auf, Abbildung 5.3.b. An der Wand verschwindet die axiale Geschwindigkeit und in der Kanalmitte erreicht sie ihren Maximalwert. Dieser Maximalwert hängt von der Eintrittsgeschwindigkeit des Gasmisches in den Kanal ab. Am niedrigsten ist er bei Simulationen mit einer Wandtemperatur von 200 °C , wo die Eintrittsgeschwindigkeit $w_0 = 3,17\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ beträgt: $w_{\text{max}} \approx 6,2\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Bei Simulationen mit einer Wandtemperatur von 800 °C und einer Eintrittsgeschwindigkeit $w_0 = 7,2\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ist der Maximalwert am höchsten: $w_{\text{max}} \approx 14,2\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Das Maximum der radialen Geschwindigkeit v tritt unmittelbar nach dem Eintritt des Gasmisches in den Kanal auf, siehe Abbildung 5.4.a. Bei den untersuchten Kanalströmungen liegen die berechneten Maximalwerte in der Größenordnung von $1\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ in Richtung Kanalmitte. Hohe axiale und radiale Gradienten von v werden in den ersten 1-2 mm der Katalysatorlänge beobachtet. Für den restlichen Teil des Kanals gilt $v \ll 0,1\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Das für diesen Bereich charakteristische radiale v -Profil ist in Abbildung 5.4.b dargestellt.

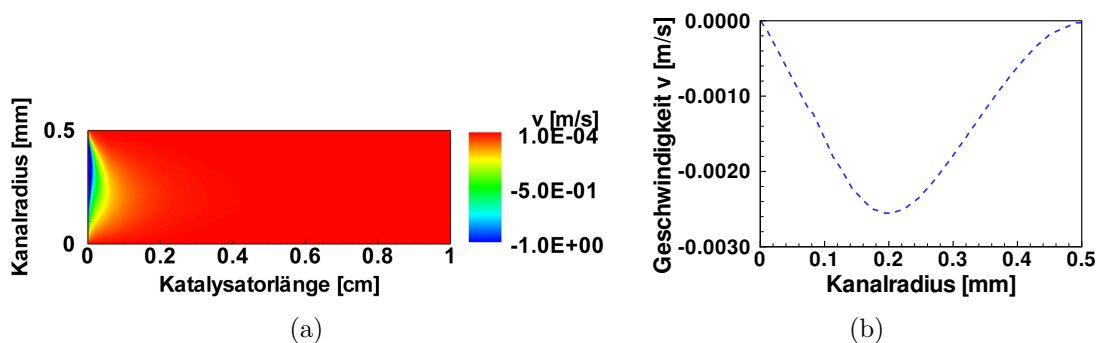


Abb. 5.4: Simulation ohne Transportlimitierung im Washcoat, $T = 600\text{ °C}$, $F_{\text{cat}/\text{geo}} = 1$: (a) radiales Geschwindigkeitsprofil innerhalb des ersten Zentimeters der Kanallänge; (b) radialer Verlauf der radialen Geschwindigkeit bei $z = 0,5\text{ cm}$

5.3 Light-Off-Verhalten. Einfluß des geometrischen Faktors $F_{\text{cat}/\text{geo}}$

Die Temperatur, bei der Wärmefreisetzung durch katalytische Reaktionen auftritt, wird als Anspring- oder Light-Off-Temperatur bezeichnet. Üblicherweise wird vereinfachend angenommen, daß die Anspringtemperatur der Temperatur entspricht, bei der Umsätze von mehr als 50 % erzielt werden [7]. Abbildung 5.5.a zeigt ei-

ne schematische Darstellung der einzelnen Bereiche einer Light-Off-Kurve. Der Gesamtprozeß im heterogenen Abgaskatalysator setzt sich aus den im Abschnitt 2.5 aufgeführten sieben Teilschritten zusammen. Seine Geschwindigkeit wird in jedem der drei Bereiche der Light-Off-Kurve im Wesentlichen durch die Geschwindigkeit einzelner Teilschritte bestimmt. Bei tieferen Temperaturen wird sie beispielsweise durch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen limitiert. Die Porendiffusion ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Temperaturbereich, in dem die Reaktionen im Katalysator anspringen. Im Hochtemperaturbereich hängt die Geschwindigkeit hauptsächlich vom äußeren Stofftransport ab, d. h. von der Diffusion der Edukte aus dem Kanalinneren zur Washcoatoberfläche.

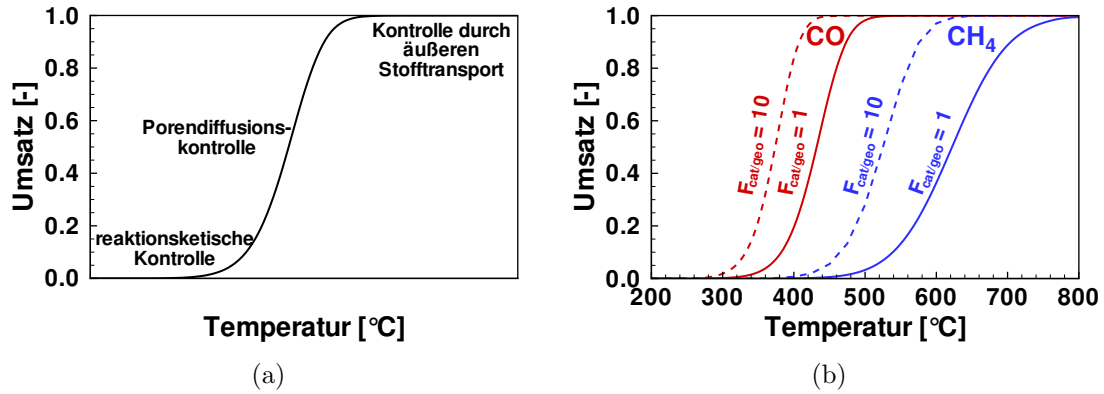


Abb. 5.5: (a) schematische Darstellung einer Light-Off-Kurve; (b) berechnete Light-Off-Kurven von CH_4 und CO für $F_{\text{cat}/\text{geo}} = 1$ und 10

Abbildung 5.5.b zeigt den Vergleich der für einen beschichteten Kanal berechneten Light-Off-Kurven von CH_4 und CO . Hierbei wurde eine Washcoatdicke von $50 \mu\text{m}$ sowie eine Porenverteilung von 30 % Makroporen und 70 % Mikroporen vorausgesetzt. Die gewählte Porenverteilung liegt in der Größenordnung wie die für ein reales Katalysatorsystem in [18] ermittelte Porenverteilung. Die Simulationen wurden mit zwei verschiedenen Verhältnissen der katalytisch aktiven zur geometrischen Oberfläche durchgeführt: $F_{\text{cat}/\text{geo}} = 1$ und $F_{\text{cat}/\text{geo}} = 10$. Die Umsätze der Reaktanden U_i werden aus der Beziehung

$$U_i = \frac{\bar{Y}_{i,\text{Ein}} - \bar{Y}_{i,\text{Aus}}}{\bar{Y}_{i,\text{Ein}}} \quad (5.2)$$

berechnet. Hierbei sind \bar{Y}_{Ein} und \bar{Y}_{Aus} die über den Kanalquerschnitt gemittelten Massenbrüche der untersuchten Spezies i am Ein- bzw. Ausgang des Kanals. Die Mittelung erfolgt nach Gleichung 3.32.

Der Abbildung ist zu entnehmen, daß die Light-Off-Kurven beider Spezies gegeneinander verschoben sind und verschiedene Steigungen aufweisen (CO -Kurven

5.4 Einfluß der Temperatur

verlaufen steiler als die von CH_4). Im Vergleich zur Light-Off-Temperatur von CH_4 liegt die von CO um ca. 175-200 K ($F_{\text{cat}/\text{geo}} = 1$) bzw. 150 K ($F_{\text{cat}/\text{geo}} = 10$) höher. Darüber hinaus sind die Temperaturen, bei denen CH_4 komplett umgesetzt wird, ca. 275 K ($F_{\text{cat}/\text{geo}} = 1$) bzw. 175 K ($F_{\text{cat}/\text{geo}} = 10$) höher als diese, bei denen CO vollständig verbraucht wird. Die unterschiedliche Steigung der Light-Off-Kurven und die Tatsache, daß sie gegeneinander verschoben sind, lassen sich durch die unterschiedliche Reaktivität beider Spezies erklären: CO ist wesentlich reaktiver als CH_4 .

Aus Abbildung 5.5.b ist ersichtlich, daß der geometrische Faktor $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ die Aktivität des Katalysators bei niedrigen Temperatur erheblich beeinflussen kann. Durch seine zehnfache Erhöhung werden zum einen die Kurven beider Spezies um mehr als 100 K nach links verschoben, wodurch der reaktionskinetisch kontrollierte Bereich reduziert wird. Zum anderen nimmt die Steigung der Kurven zu. Letzteres läßt sich bei den CH_4 -Kurven deutlich beobachten. In der Praxis kann die zur Verfügung stehende katalytisch aktive Oberfläche vergrößert werden, indem die Beladung und/oder Dispersion der katalytischen Komponente in der Washcoat-Schicht erhöht wird. Eine höhere Beladung ist jedoch mit einem Kostenanstieg verbunden. Die feindisperse Verteilung des Edelmetalls beeinträchtigt die Alterungsstabilität: Edelmetallteilchen neigen bei hohen Temperaturen zum Agglomerieren, woraus eine abnehmende katalytisch aktive Oberfläche resultiert. Demzufolge wird angestrebt, das Umsatzverhalten der Abgaskatalysatoren durch Variation weiterer Parameter der katalytischen Beschichtung sowie durch konstruktive Maßnahmen zu optimieren.

Reale Katalysatoren sind mit höheren $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Werten als die hier angenommen zu modellieren. Deren Anspringtemperatur liegt je nach Schadstoffart bei ca. 250 °C im ottomotorischen Betrieb bzw. unter 200 °C im Dieselmotorbetrieb [7]. Der exakte Wert des geometrischen Faktors $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ läßt sich experimentell (z. B. durch Chemiesorptionsmessungen) ermitteln.

Die hier verwendeten Kanalmodelle können als isotherm betrachtet werden: bei allen Simulationen beträgt die Differenz zwischen der berechneten Maximal- und Minimaltemperatur im Kanal weniger als 0,1 K. Die Dichte bleibt ebenfalls nahezu konstant.

5.4 Einfluß der Temperatur

Der Einfluß der Temperatur auf das CO -Umsatzverhalten des untersuchten Kanalmodells bei einer Washcoat-Beschichtung von 50 μm mit 30 % Makroporen und 70 % Mikroporen ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Die bei 500 °C simulierte Strömung befindet sich im Übergangsbereich von der porendiffusionslimitierten zu der durch äußeren Stofftransport limitierten Temperaturzone (vergleiche mit Abb. 5.5.b). Hier-

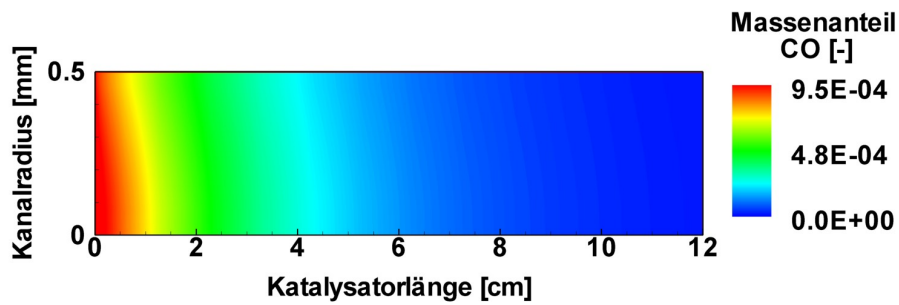
bei wird die gesamte Katalysatorlänge benötigt um CO umzusetzen, am Kanalausgang ist diese Spezies nahezu vollständig verbraucht. Die anderen zwei simulierten Temperaturen, 600 und 750 °C, liegen im Bereich, der durch äußeren Stofftransport limitiert ist. Bei diesen Temperaturen wird CO innerhalb der ersten 5 bzw. 3 cm nach dem Katalysatoreingang umgesetzt. Anhand dieser Ergebnisse erkennt man, daß die effektive Länge des Kanals (d. h. die Länge, entlang der die Schadstoffspezies vollständig verbraucht wird) mit Erhöhung der Temperatur im durch äußeren Stofftransport limitierten Bereich immer kürzer wird. Dabei weist sie eine nichtlineare Temperaturabhängigkeit auf: bei niedrigeren Temperaturen ergeben sich bei gleichen Temperaturänderungen größere Änderungen der effektiven Länge als bei höheren. Darüber hinaus ist zu beachten, daß Abgaskatalysatoren bei höheren Temperaturen schneller altern. Daraus folgt, daß das Umsatzverhalten des Katalysators durch Erhöhung der Temperatur nur begrenzt optimierbar ist.

Abbildung 5.7 zeigt die berechneten CO-Massenanteile im Washcoat. Daraus erkennt man, daß die radialen Konzentrationsgradienten deutlich höher als die axialen sind. Aus dieser Abbildung ist weiterhin ersichtlich, daß die Erhöhung der Temperatur zur Erhöhung sowohl der axialen als auch der radialen Konzentrationsgradienten führt. Bei 500 °C laufen die chemischen Reaktionen mit CO innerhalb des ganzen Washcoats ab, was auf den diffusionlimitierenden Einfluß der Poren (d. h. des inneren Stofftransports) zurückzuführen ist. Bei höheren Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit so hoch, daß die Schadstoffspezies hauptsächlich in den oberflächennahen Bereichen des Washcoats umgesetzt wird. Durch die Verarmung an CO im Inneren des Washcoats bleibt ein Teil des aufgebrachten Edelmetalls ungenutzt. Somit bietet sich die Möglichkeit, die Herstellkosten durch Reduktion der Washcoat-Dicke und dadurch der Edelmetallmenge zu senken.

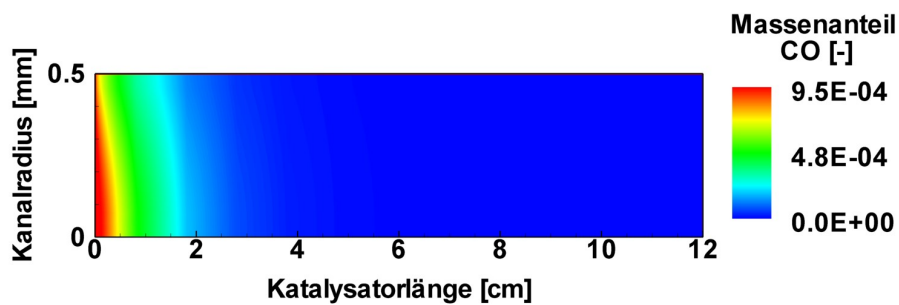
5.5 Einfluß der Porenradienverteilung

Zur Untersuchung des Einflusses der Porenradienverteilung auf das Katalysatorverhalten wurde der Washcoat bei einer Gesamtporosität von 50 Volumen-% mit drei verschiedenen Verhältnissen von Makro- zu Mikroporen modelliert: 100 % Makroporen zu 0 % Mikroporen, 30 % Makroporen zu 70 % Mikroporen und 5 % Makroporen zu 95 % Mikroporen. Die bei einer Temperatur von 600 °C für die drei Fälle berechneten CO-Konzentrationsprofile im Washcoat sind Abbildung 5.8 zu entnehmen. Mit Erhöhung des Mikroporenanteils nehmen die Konzentrationsgradienten in radialer Richtung zu, während sie in axialer Richtung abnehmen. Kanäle, deren Washcoat nur Makroporen enthält, weisen identische Konzentrationsprofile in der Gasphase auf wie Kanäle, die ohne Transportlimitierung im Washcoat modelliert wurden: CO wird innerhalb der ersten 3 cm komplett umgesetzt. Bei einer Porenradienverteilung

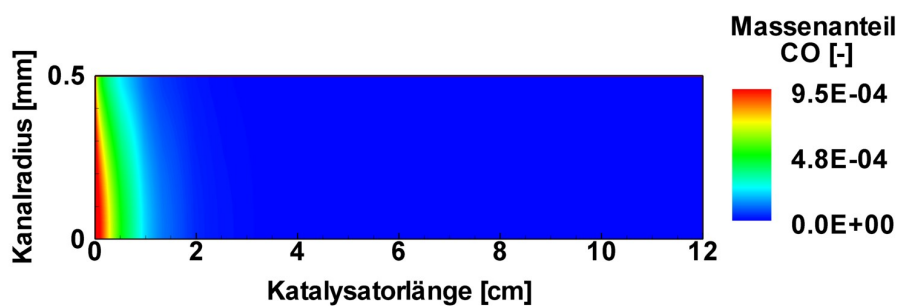
5.5 Einfluß der Porenradienverteilung



(a)



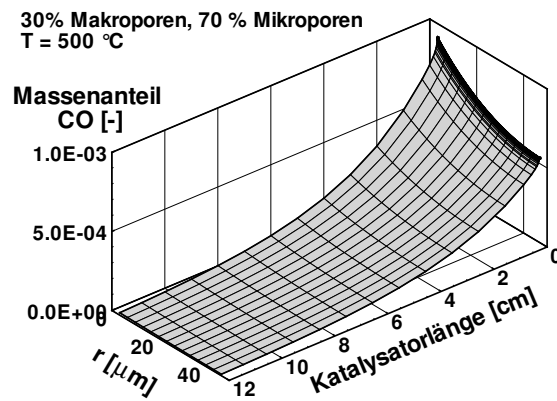
(b)



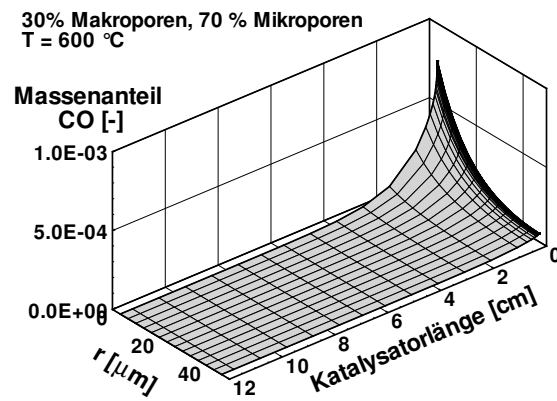
(c)

Abb. 5.6: Berechnete CO-Profile in der Gasphase ($F_{\text{cat}/\text{geo}} = 1$, Washcoatdicke 50 μm): (a) $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$; (c) $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$

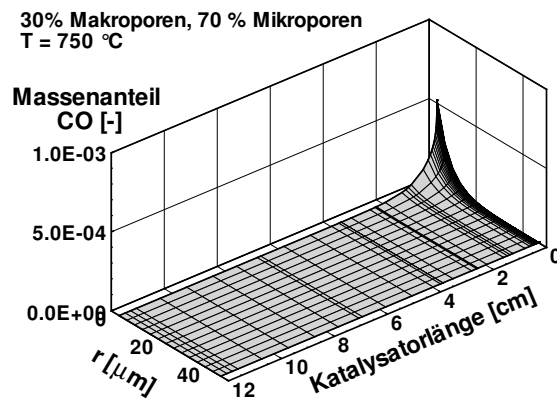
5 Einfluß der Modellparameter



(a)



(b)



(c)

Abb. 5.7: Berechnete CO-Profile im Washcoat (Dicke $50 \mu\text{m}$, $F_{\text{cat}/\text{geo}} = 1$): (a) $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$; (c) $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$. Mit r wird die radiale Position im Washcoat bezeichnet

5.6 Einfluß der Washcoat-Dicke

von 30 % Makroporen zu 70 % Mikroporen wird Kohlenmonoxid erst nach ca. 5 cm vollständig verbraucht, wie bereits in Abb. 5.7.b gezeigt wurde. Beim Kanalmodell, dessen Washcoat 5 % Makro- und 95 % Mikroporen enthält, wird die gesamte Katalysatorlänge für den CO-Abbau benötigt.

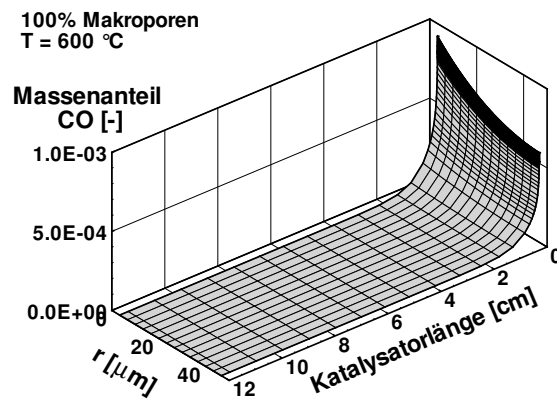
Ein hoher Makroporenanteil hat den Vorteil, daß durch die geringen radialen Konzentrationsgradienten eine bessere Ausnutzung des Edelmetalls ermöglicht wird. Auf der anderen Seite kann keine signifikante Oberflächenvergrößerung nur durch Makroporen erzielt werden. Durch Mikroporen lassen sich zwar große aktive Oberflächen realisieren, ein Teil des aufgetragenen Edelmetalls bleibt jedoch ungenutzt. Darüber hinaus ist der Oberflächenverlust durch Alterungsprozesse grundsätzlich durch den Verlust an Mikroporen zu erklären. Aufgrund der aufgeführten Vorteile und Nachteile von Makro- und Mikroporen muß ein Kompromiß bei der Einstellung der Porengröße gefunden werden.

5.6 Einfluß der Washcoat-Dicke

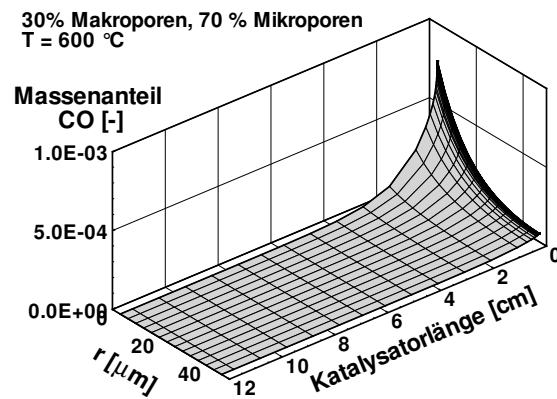
Wie bereits in Abschnitt 5.5 gezeigt, treten bei typischen Bedingungen und Washcoat-Parametern radiale Konzentrationsgradienten im Washcoat auf, woraus eine nicht optimale Ausnutzung der katalytisch aktiven Komponente resultiert. Um den Einfluß dieses unerwünschten Effekts auf das Umsatzverhalten des Katalysators zu minimieren, wird angestrebt, die Washcoat-Dicke bei konstantgehaltener Edelmetallbeladung und -dispersion zu verringern. Abbildung 5.9 stellt den Vergleich zwischen den für drei verschiedene Washcoat-Dicken (0 μm , 25 μm und 50 μm) berechneten CH_4 -Umsätzen bei 700 °C dar. Bei dieser Temperatur befindet sich das Katalysatorsystem im bezüglich Methankonvertierung porediffusionslimitierten Bereich, siehe Abb. 5.5.b. Hierbei werden zwei Porenradienverteilungen im Washcoat vorausgesetzt: 30 % Makroporen und 70 % Mikroporen (Abb. 5.9.a) und 5 % Makroporen und 95 % Mikroporen (Abb. 5.9.b). Man erkennt, daß bei den Simulationen mit dem höheren Mikroporenanteil der Einfluß der Washcoat-Dicke deutlich größer als bei denen mit dem niedrigeren Anteil ist. Die Berechnungen mit 95 % Mikroporen lieferten folgende Umsätze von Methan am Katalysatorausgang: 0,79 bei 25 μm dickem und 0,70 bei 50 μm dickem Washcoat. Im Vergleich dazu liegen die für 70 % Mikroporen ermittelten Werte bei 0,90 bei 25 μm dickem und 0,89 bei 50 μm dickem Washcoat. Für das Kanalmodell mit 0 μm Washcoat-Dicke (d. h. ohne Diffusionslimitierung im Washcoat) ergibt sich ein CH_4 -Umsatz von ca. 0,93.

Aus den präsentierten Ergebnissen kann geschlossen werden, daß die Effektivität des Katalysators durch Verringerung der Washcoat-Dicke bei gleichbleibender Beladung und Dispersion umso stärker verbessert wird, je höher die radialen Kon-

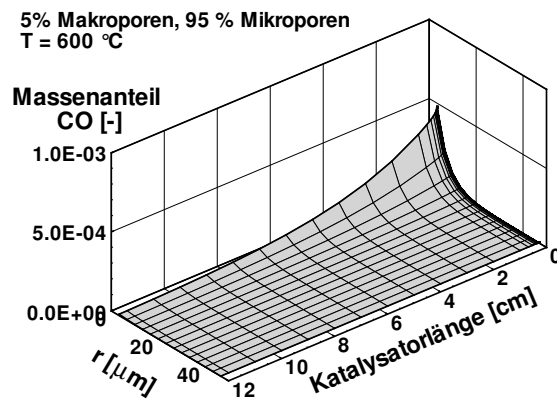
5 Einfluß der Modellparameter



(a)



(b)



(c)

Abb. 5.8: Einfluß der Porenradienverteilung im Washcoat (Dicke $50\text{ }\mu\text{m}$, $F_{\text{cat}/\text{geo}} = 1$) bei $T = 600\text{ °C}$: (a) 100 % Makroporen; (b) 30 % Makroporen und 70 % Mikroporen; (c) 5 % Makroporen und 95 % Mikroporen. Mit r wird die radiale Position im Washcoat bezeichnet

5.7 Verbesserung des Stofftransports zur Kanalwand

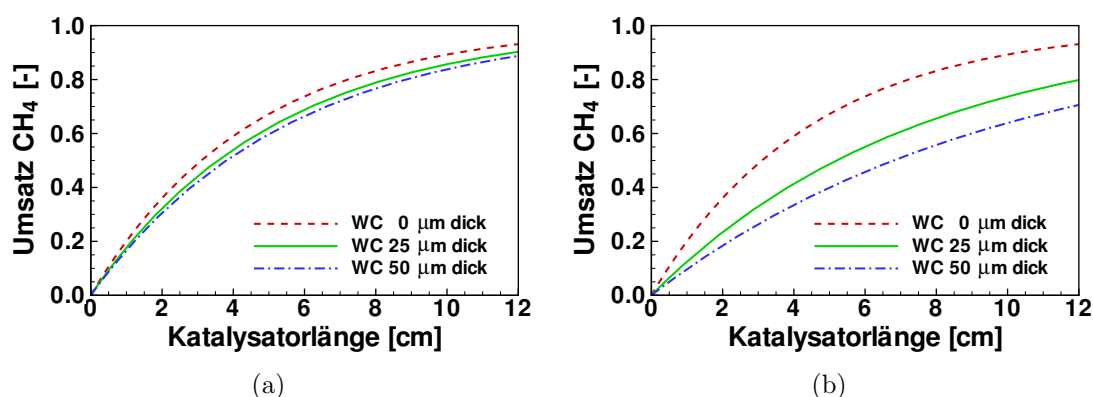


Abb. 5.9: Einfluß der Washcoat-Dicke auf den CH₄-Umsatzverhalten längs des Katalysatorkanals bei 700 °C: (a) 30 % Makroporen und 70 % Mikroporen; (b) 5 % Makroporen und 95 % Mikroporen.

zentrationsgradienten innerhalb des Washcoats sind. Allerdings muß hier die Alterungsproblematik (Agglomeration der Edelmetallpartikeln) zusätzlich berücksichtigt werden.

5.7 Verbesserung des Stofftransports zur Kanalwand

Um das Umsatzverhalten der Abgaskatalysatoren im durch äußeren Stofftransport limitierten Temperaturbereich zu optimieren, wurden in den letzten Jahren neue Katalysatorträger entwickelt, die den Stofftransport an die Kanalwand verbessern. Solche Träger sind die von der Firma *Emitec* hergestellten Träger mit Longitudinalstrukturierten-Kanälen (LS-Design) sowie Perforierte Folien (PE-Design), Abb. 5.10. Bei diesen Trägerstrukturen ist die Wand der einzelnen Kanäle durchbrochen und das Abgas mischt sich mit dem Gas aus den benachbarten Kanälen. Es stellen sich somit lokal turbulente Strömungsverhältnisse im Kanal ein, die zu einer Intensivierung des Stofftransports an die Wand führen. In der vorliegenden Studie werden diese Effekte durch Erhöhung der Stofftransportkoeffizienten im laminar durchflossenen Kanal modelliert. Dies lässt sich mit dem im Abschnitt 3.1.5 dargestellten *Plug-Flow*-Modell mit Stofftransportkoeffizienten realisieren. Die eindimensionalen reaktiven Strömungen wurden mit Hilfe des Programms DETCHEM^{PLUG} simuliert. Es hat eine ähnliche Struktur wie DETCHEM^{CHANNEL} (siehe Abb. 5.2), wobei hier die Strömung durch das Gleichungssystem 3.27-3.30 beschrieben wird. DETCHEM^{PLUG} bietet die Möglichkeit, Kanäle mit rundem, dreieckigem, quadratischem, hexagonalem und sinusförmigem Querschnitt unter isothermen und adiabatischen Bedingungen zu simulieren. Darüber hinaus sind Stoff- und Wärmetransportkoeffizienten im

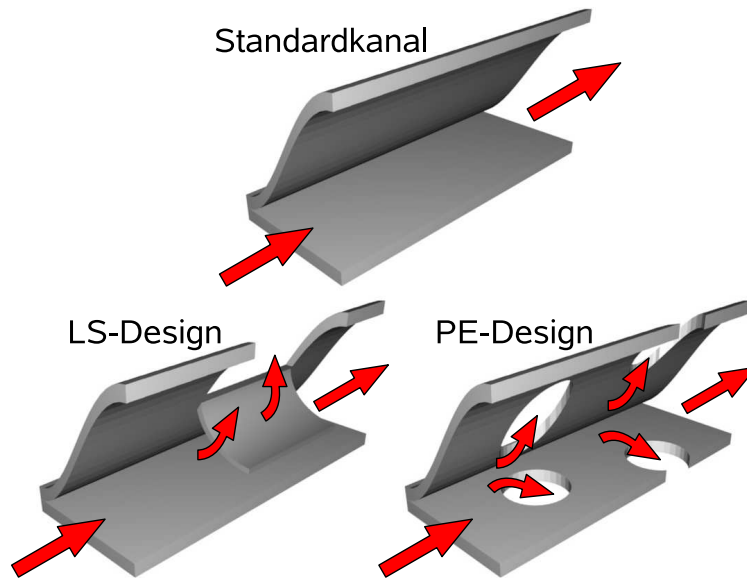


Abb. 5.10: Sinusförmiger Standardkanal (oben); modifizierte Kanäle mit verbessertem Stofftransport (unten), Fa. *Emitec* [41, 55, 75].

Programm implementiert.

Die Stofftransportkoeffizienten werden aus der Abhängigkeit

$$h_i = \frac{Sh_i d}{D_{i,M}} f \quad (5.3)$$

berechnet. Die Intensivierung des Stofftransports aufgrund der lokalen Turbulenzeffekte wird durch den Faktor f berücksichtigt. Für einen Kanal mit nicht unterbrochenen Wänden gilt $f = 1$. Gleichung 3.36 liefert die Sh -Zahlen. Mit diesem Ansatz wird der analytische Grenzwert für ein vollständig ausgebildetes Strömungsprofil $Sh_i = 3,657$ [8, 85] innerhalb der ersten 5-6 mm des Kanals für alle Spezies erreicht. Da das *Plug-Flow*-Modell ein eindimensionales Modell ist und die Gleichung für die Sh -Zahl aus empirischen Korrelationen abgeleitet wurde, muß überprüft werden, wie gut dieses Modell die Transportlimitierung in radialer Richtung beschreibt. Zu diesem Zweck werden die Lösungen des *Plug-Flow*-Modells und des zweidimensionalen *Boundary-Layer*-Modells miteinander verglichen. Den Vergleich bei 750 °C kann man Abbildung 5.11.a entnehmen. Die mit beiden Modellen berechneten CH_4 - bzw. CO -Umsätze stimmen gut überein, so daß das *Plug-Flow*-Modell für die weiteren Berechnungen angewendet werden kann. Eine detailliertere Betrachtung und ein Vergleich der einzelnen Kanalströmungs- und Washcoatmodelle ist in Kapitel 7 zu finden.

5.7 Verbesserung des Stofftransports zur Kanalwand

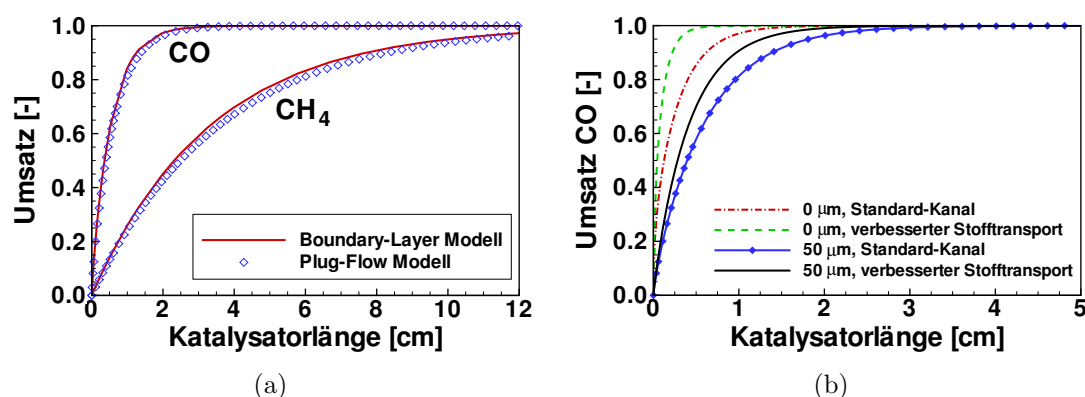


Abb. 5.11: Simulationsergebnisse für 750 °C und $F_{cat/geo} = 1$: (a) Vergleich der *Boundary-Layer*-Lösung mit der *Plug-Flow*-Lösung mit Stofftransportkoeffizienten für Kanäle der Washcoat-Dicke 50 μm; (b) Einfluß der Verdreifachung des Stofftransportkoeffizienten auf das Umsatzverhalten von Standard-Kanälen der Washcoat-Dicken 0 und 50 μm, *Plug-Flow*-Modell.

Abbildung 5.11.a stellt die theoretisch mögliche Verbesserung des Umsatzes bei einer Verdreifachung der Stofftransportkoeffizienten (d. h. $f = 3$) dar. Es ist ersichtlich, daß das mit der Erhöhung des Stoffübergangs verbundene Verbesserungspotential durch die Transportlimitierung im Washcoat verringert wird. Der Umsatz von CO in einem Standardkanal ohne Transportlimitierung im Washcoat in einer Entfernung von 2,5 mm vom Katalysatoreingang beträgt 0,67, während der des Kanals mit verbessertem Stoffübergang 0,92 beträgt. Daraus ergibt sich eine Umsatzerhöhung von 37 %. Im Vergleich dazu liegen die entsprechenden Umsätze bei den Kanalmodellen mit Transportlimitierung innerhalb des Washcoats bei 0,36 bzw. bei 0,45 und damit die Umsatzerhöhung bei 25 %.

Die von *Emitec* durchgeführten Experimente mit LS-Katalysatorträgern zeigen, daß die Intensivierung des äußeren Stofftransports durch lokale Turbulenzeffekte zu erhöhten Umsätzen der Schadstoffe (Kohlenwasserstoffe und Stickoxide) führt [15]. Es wurde ermittelt, daß je nach Spezies und Betriebsbedingungen die Stofftransportkoeffizienten um den Faktor 1,2-1,5 erhöht wurden. Es wurde darüber hinaus gezeigt, daß der Einfluß der Turbulenzeffekte umso größer ist, je höher der Massenstrom und die Eintrittstemperatur der Gasmischung sind.

6 Modellierung von thermisch gealterten Drei-Wege-Katalysatoren

Die Optimierung von Katalysatoren bezüglich ihres Alterungsverhaltens gewinnt aufgrund der kontinuierlich steigenden Preise der Edelmetalle in der Abgasnachbehandlung zunehmend an Bedeutung. Angestrebt wird hierbei ein besseres Verständnis der diversen chemischen und physikalischen Prozesse, die zur Deaktivierung der katalytisch aktiven Materialien führen: Vergiftung, Verkokung, Sinterung, Maskierung, mechanische Austragung, Verdampfung, Phasenumwandlungen im Katalysator und im Washcoat. Detaillierte Informationen über die verschiedenen Alterungsmechanismen können in [39, 47, 70] gefunden werden.

Die exothermen Reaktionen auf der Edelmetalloberfläche führen zu der Ausbildung eines Temperaturprofils im Abgaskatalysator. Ziel der Arbeit in diesem Kapitel ist es, ein numerisches Simulationsmodell zur qualitativen Abschätzung des Alterungszustands von Abgaskatalysatoren aufgrund ihrer Temperaturprofile zu entwickeln. Zu diesem Zweck wurden Temperaturprofile von einem Industriepartner sowohl in neuen als auch in unter verschiedenen Bedingungen thermisch gealterten Drei-Wege-Katalysatoren experimentell ermittelt. Je nach Alterungsbedingungen ergaben sich dabei verschiedene axiale Temperaturverläufe in den von reaktivem Abgas durchströmten Katalysatoren. Der Alterungszustand wurde modelliert, indem die Menge der katalytischen Komponente entlang der Katalysatorlänge variiert wurde, so daß die gemessenen und simulierten Temperaturprofile übereinstimmen. Um die Simulationsergebnisse nicht zu beeinflussen, wurden alle Berechnungen ohne Vorkenntnis der Alterungsbedingungen durchgeführt.

6.1 Stand der Forschung

Alterungsprozesse werden im Allgemeinen in drei Kategorien eingeteilt: chemische, thermische und mechanische Prozesse [6, 70]. Untersucht werden hauptsächlich chemische und thermische Vorgänge, da sie bei realen Betriebsbedingungen wesentlich mehr zur Katalysatordeaktivierung beitragen als mechanische Prozesse [65, 74].

6 Modellierung von thermisch gealterten Drei-Wege-Katalysatoren

Die thermische Alterung äußert sich hauptsächlich in der Sinterung von Edelmetall und/oder Washcoat, so daß die katalytisch aktive Oberfläche verringert wird (Abbildung 6.1). Die Sinterung des Edelmetalls läßt sich durch folgende zwei Mechanismen erklären [6, 39, 46, 80]:

- Metallatome verlassen bestimmte Partikel, wandern über die Washcoat-Oberfläche und werden von anderen Partikeln aufgenommen. Im Allgemeinen sind größere Partikel stabiler, weshalb von einer Migration der Atome von kleineren zu größeren Partikeln ausgegangen werden kann. Die höhere Stabilität der großen Partikel ist dadurch zu begründen, daß die Metall-Metall-Bindungen häufig stärker als die Metall-Washcoat-Wechselwirkungen sind.
- Metallkristallite wandern über die Oberfläche des Washcoats und kollidieren mit anderen Partikeln, wodurch größere Partikel entstehen.

Teixeira und Giudici [99] untersuchen experimentell und theoretisch (mit Hilfe von *Monte-Carlo*-Simulationen) die Änderungen in der Größenverteilung von Ni-Partikeln bei fortschreitender thermischer Dekativierung des Katalysators. Das angewendete *Monte-Carlo*-Modell berücksichtigte das Partikelwachstum sowohl durch Partikel-Atom- als auch durch Partikel-Partikel-Kollisionen.

Ein typisches Beispiel für thermische Alterung durch Sinterung des Washcoats ist der irreversible Phasenübergang von $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ zu $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$. Dabei wird die Oberfläche des Washcoats, die bei neuen Katalysatoren etwa $100\text{-}200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ beträgt, auf Werte um $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ reduziert [47].

Bei hohen Temperaturen kann es zusätzlich zu chemischen Reaktionen zwischen den Washcoat-Komponenten untereinander kommen: Aluminiumoxid reagiert beispielweise mit Rhodium zum katalytisch inaktiven Rhodiumaluminat, was eine Ver-

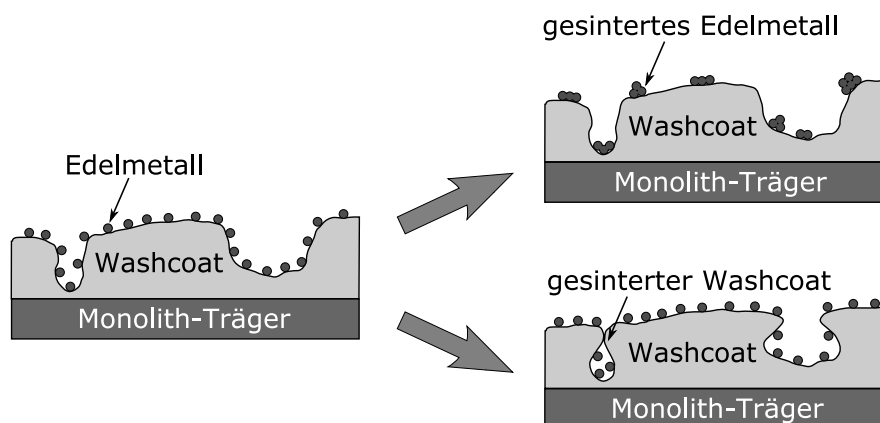


Abb. 6.1: Mechanismen der thermischen Alterung

6.1 Stand der Forschung

ringerung des NO_x -Umsatzes verursacht [47]. Solche Prozesse haben eine eher untergeordnete Bedeutung in der Abgaskatalyse.

Thermische Alterung durch Sinterungsprozesse tritt bei Temperaturen über 500°C auf und wird durch den im Abgas enthaltene Wasserdampf beschleunigt [6]. Darüber hinaus läuft Sinterung in oxidierender Umgebung wesentlich schneller als in reduzierender und inerte Umgebung ab [70, 112]. Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, daß die Sinterungsgeschwindigkeit sowohl von der Temperatur [6, 80] als auch von der Umgebungsatmosphäre [39] abhängt. Der Sinterungsbeginn läßt sich durch die sogenannten Hüttig- und Tamman-Temperaturen charakterisieren [70, 80]. Beim Erreichen der Hüttig-Temperatur T_H werden Atome an Defektstellen mobil und nach Überschreiten der Tamman-Temperatur T_T wandern Bulkatome aus dem Festkörper heraus. Üblicherweise werden folgende semiempirische Korrelationen für die beiden Temperaturen verwendet:

$$T_H = 0,3 T_S \quad (6.1)$$

bzw.

$$T_T = 0,5 T_S \quad (6.2)$$

Hierbei bezeichnet T_S die Schmelztemperatur. Hüttig- und Tamman-Temperaturen für verschiedene Werkstoffe können in [80] gefunden werden.

Zur Beschreibung der aufgrund thermischer Alterung zeitlich abnehmenden Edelmetalldispersion wird die Größe katalytische Aktivität a eingeführt. Sie läßt sich als Verhältnis der Dispersion/Reaktionsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt $t > 0$ zur Dispersion/Reaktionsgeschwindigkeit des noch ungebrauchten Katalysators (d. h. zum Zeitpunkt $t = 0$) definieren:

$$a = \frac{\text{Dispersion}(t > 0)}{\text{Dispersion}(t = 0)}, \text{ bzw. } a = \frac{\text{Reaktionsgeschwindigkeit}(t > 0)}{\text{Reaktionsgeschwindigkeit}(t = 0)}. \quad (6.3)$$

Die zeitliche Änderung der Aktivität wird durch ein allgemeines Potenzgesetz der Form

$$\frac{da}{dt} = -k_S a^n \quad (6.4)$$

ausgedrückt. Die Größe k_S steht für den Geschwindigkeitskoeffizienten des Sinterungsprozesses und wird üblicherweise durch die Arrhenius-Formel (Gl. 4.16) beschrieben [45, 80, 82]. Gudlavalleti *et al.* [45] koppelten das allgemeine *Plug-Flow*-Modell mit einem modifizierten Potenzgesetz der Form

$$\frac{da}{dt} = -k_S (a - a_{st})^n, \quad (6.5)$$

6 Modellierung von thermisch gealterten Drei-Wege-Katalysatoren

um die bei autothermer Reformierung auftretende thermische Alterung zu modellieren. Die Größe a_{st} bezeichnet die katalytische Aktivität nach Erreichen des stationären Zustandes, in welchem keine weitere Sinterung beobachtet wird. Sie untersuchten die Verteilung der katalytischen Aktivität entlang der Katalysatorlänge mit Hilfe von Potenzgesetzen erster und zweiter Ordnung ($n = 1$ bzw. 2). Die berechneten Temperaturprofile wurden durch Variation der Koeffizienten der Potenzgleichung 6.5 an die gemessenen Profile angepasst. Es wurde gezeigt, daß die sich dabei ergebenden axialen Aktivitätsprofile und die experimentell ermittelten Profile gut miteinander übereinstimmen. Das entwickelte numerische Modell wurde weiterhin verwendet, um das langfristige Alterungsverhalten von Abgaskatalysatoren zu prognostizieren.

Froment [40] modellierte die Katalysatordeaktivierung auf drei verschiedenen Raumskalen: atomarer Skala, Partikelskala und Reaktorskala. Auf atomarer Skala wurde die Abnahme der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit infolge der zunehmenden Anzahl von katalytisch inaktiven Oberflächenplätzen untersucht, während auf Partikelebene die Diffusionslimitierung in den Poren sowie die Blockierung der Poren in Betracht gezogen wurden. Auf Reaktorskala wurden die Änderungen der Temperatur und der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit entlang der Katalysatorlänge während der Deaktivierung mit Hilfe des allgemeinen *Plug-Flow*-Modells analysiert. Obwohl der Schwerpunkt dieser Studie auf Deaktivierung durch Verkokung liegt, lassen sich die präsentierten Modelle prinzipiell auch zur Simulation thermisch gealterter Katalysatoren anwenden.

Tavazzi *et al.* [98] modellierten gealterte Katalysatoren mit Hilfe des *Plug-Flow*-Modells. Sie unterteilten den untersuchten Kanal in drei gleich lange Zonen und wiesen je nach Alterungszustand jeder Zone einen Aktivitätswert zu. Dieses treppenförmige Aktivitätsprofil wurde ins *Plug-Flow*-Modell mit einbezogen. Die berechneten axialen Temperaturverläufe wurden mit experimentell ermittelten verglichen. Des Weiteren wurde das Ansprungsverhalten unterschiedlich gealterter Katalysatoren mit Hilfe desselben eindimensionalen Kanalmodells modelliert. Hierbei wurden die zeitlichen Verläufe der Produkt- (H_2 und CO) und Eduktkonzentrationen (CH_4 und O_2) berechnet.

Martin *et al.* [74] untersuchten experimentell die Verteilung der spezifischen Oberfläche in gealterten Drei-Wege-Katalysatoren. Zu diesem Zweck wurden die Katalysatoren in mehrere Zonen sowohl in Strömungsrichtung als auch quer dazu unterteilt, die separat vermessen wurden. Die Studie zeigt weiterhin, wie sich die Temperatur, bei der die Alterung ausgeführt wurde, auf das Porenvolumen und die spezifische Oberfläche der untersuchten Katalysatoren auswirkt.

6.2 Experimenteller Aufbau

Die Alterung der zu untersuchenden Drei-Wege-Katalysatoren wurde im Rahmen eines Industrieprojekts mit teilweise vertaulichem Inhalt durchgeführt. Die Katalysatoren wurden dabei sowohl stationären als auch dynamischen Alterungsbedingungen unterzogen. Die nachfolgenden Experimente zur Bestimmung der Temperaturprofile wurden an einem Prüfstand durchgeführt, der mit einem Vierzylinder-Otto-Motor und zwei vor dem zu untersuchenden Drei-Wege-Katalysator vorgeschalteten Katalysatoren ausgestattet ist. Die Abgastemperatur nach dem zweiten Vorkatalysator kann in einem optional nachgeschalteten Wärmetauscher gesenkt werden. Für die Experimente wurde handelsüblicher *Super-Plus*-Kraftstoff verwendet.

Die hier untersuchten Katalysatoren wurden nach folgenden drei Methoden gealtert:

- Alterung mit Enthalpieeintrag: Der Katalysator wurde durch eine reaktive Strömung gealtert. Er wurde von einem heißen, mageren Abgas durchströmt, das sich aus HC, CO und O₂ zusammensetzt.
- Homogene Alterung: Der Katalysator wurde mit heißem Inertgas gealtert.
- Dynamische Alterung: Hierbei wurden instationäre Fahrzyklen gefahren.

Abbildung 6.2 zeigt die Katalysatorgeometrie mit den für die Modellierung relevanten Abmessungen. Länge und Durchmesser des zylinderförmigen monolithischen Wabenkörpers betragen beide 10,16 cm. Die Zelldichte beträgt 400 cpsi. Die Dicke der Fasermatte ist 3,8 mm und die des Cannings 1,2 mm. Zur Ermittlung der Temperaturen innerhalb der Katalysatoren wurden radiale Bohrungen entlang der

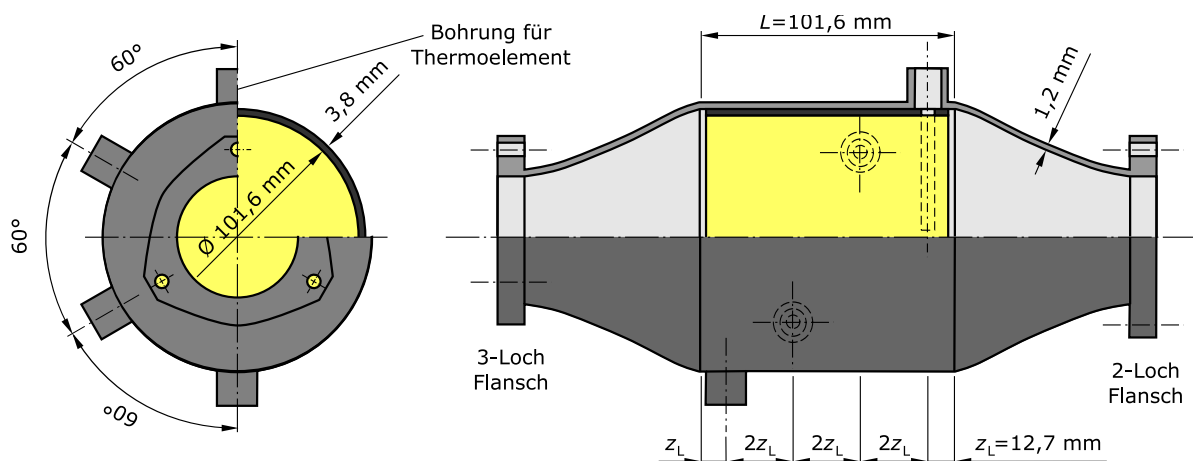


Abb. 6.2: Geometrie der untersuchten Drei-Wege-Katalysatoren

6 Modellierung von thermisch gealterten Drei-Wege-Katalysatoren

Katalysatorlänge in Abständen von 1,27, 3,81, 6,35 und 8,89 cm vom Katalysator-eingang eingebracht. In radialer Richtung sind die vier Bohrungen um 60° gegeneinander verschoben. In die Bohrungen wurden bei den verschiedenen Messungen Thermolemente unterschiedlich tief eingeführt: in Abstände von 0, 1,5, 3 und 4,5 cm von der Mittelachse des Monolithen. Darüber hinaus wurden die Abgastemperaturen vor dem Eingang bzw. nach dem Ausgang des Katalysators gemessen. Die Konzentrationen der im Abgas enthaltenen Komponenten O_2 , CO, CO_2 , HC und NO_x wurden ebenso vor und nach dem Katalysator gemessen. Die Konzentrationen der ersten drei Spezies wurden trocken über eine Kondensationseinheit bei $4^\circ C$ (in Mol-%) gemessen, während die Kohlenwasserstoffe und die Stickoxide heiß gemessen wurden (in ppm). Das Abgas enthält zusätzlich H_2O und N_2 , deren Konzentrationen experimentell nicht bestimmt wurden. Sie mussten jedoch bei der Modellierung bestimmt werden.

Im Rahmen dieser Studie wurden folgende Experimente durchgeführt:

1. In einer instationären Voruntersuchung wurde ein aus CO_2 , CO, H_2O und N_2 bestehendes Gasgemisch durch den untersuchten Katalysator geleitet. In den vorgeschalteten Katalysatoren wurden alle Kohlenwasserstoffe und Stickoxide umgesetzt. In diesen Vorkatalysatoren wurde weiterhin der gesamte im Abgas enthaltene Sauerstoff verbraucht, so daß keine chemischen Reaktionen im untersuchten Katalysator beobachtet wurden: die gemessenen Spezieskonzentrationen am Ein- und Ausgang des Katalysators waren nahezu gleich. Ziel der Voruntersuchung war zum einen aufgrund der gemessenen Temperaturprofile zu überprüfen, inwieweit Wärmeverluste im Katalysator eine Rolle spielen und zum anderen die für die Modellierung erforderlichen thermischen Materialeigenschaften des Katalysators abzustimmen. Hierbei spielt der Alterungszustand des Katalysators praktisch keine Rolle.
2. In einer weiteren instationären Untersuchung wurde das Abgas direkt durch den untersuchten Katalysator geleitet. Die ablaufenden exothermen Reaktionen führen zu einem vom Alterungszustand abhängigen Temperaturanstieg und zu Schadstoffumsätzen im Katalysator. Das eintretende Gemisch ist stöchiometrisch ($\lambda \approx 1$) und setzt sich aus HC, NO_x , CO, CO_2 , O_2 , H_2O und N_2 zusammen. Die Kohlenwasserstoffkonzentration wurde als C_3H_8 - und die der Stickoxide als NO-Äquivalent angegeben. Temperatur- und Konzentrationsmessungen wurden sowohl mit neuen als auch mit nach den bereits beschriebenen Methoden gealterten Katalysatoren durchgeführt.

Die Experimente dauern jeweils ca. 10 min. Zunächst wird eine Aufheizphase durchlaufen, gefolgt von einer Abkühlphase. Dabei stellt man fest, daß die Wärmeverluste im Katalysator von der radialen Position abhängig sind. Dies ist bei den in

6.2 Experimenteller Aufbau

Abb. 6.3 präsentierte Ergebnisse zweier Messungen ohne chemische Reaktionen deutlich zu erkennen. Das Bild zeigt den Vergleich zwischen der Abgastemperatur vor dem Katalysatoreingang und an der dritten Meßstelle im Katalysator ($z = 6,35$ cm) für zwei verschiedene radiale Positionen der Thermoelemente. Bei der Messung mit Thermoelementen in der Mitte des Monolithen unterscheiden sich beide Temperaturen nur um wenige Grad im Bereich der höchsten Temperatur, während bei einer Entfernung von 3 cm zwischen Thermoelementen und Katalysatormittellinie die Temperatur an der dritten Meßstelle um ca. 27 K niedriger als die vor dem Eintritt ist. Aus Sicht der Modellierung ist es wesentlich einfacher, mit den Meßwerten aus der Mittelachse zu arbeiten, da Wärmeverluste nicht präzise abgeschätzt werden müssen.

Es muß noch erwähnt werden, daß die Temperatur hinter dem Katalysator in einem Abstand von ca. 5 cm vom Katalysatorausgang gemessen wurde. Aufgrund der relativ großen Distanz zum Monolithen konnten die Meßergebnisse an dieser Stelle bei der Modellierung nicht einbezogen werden: die hinter dem Ausgang ermittelten Temperaturen waren wesentlich (um ca. 50-60 K) niedriger als die im Katalysator gemessenen. Die Temperaturbestimmung in diesem Bereich wird zusätzlich durch Strahlungsverluste am Thermoelement erschwert.

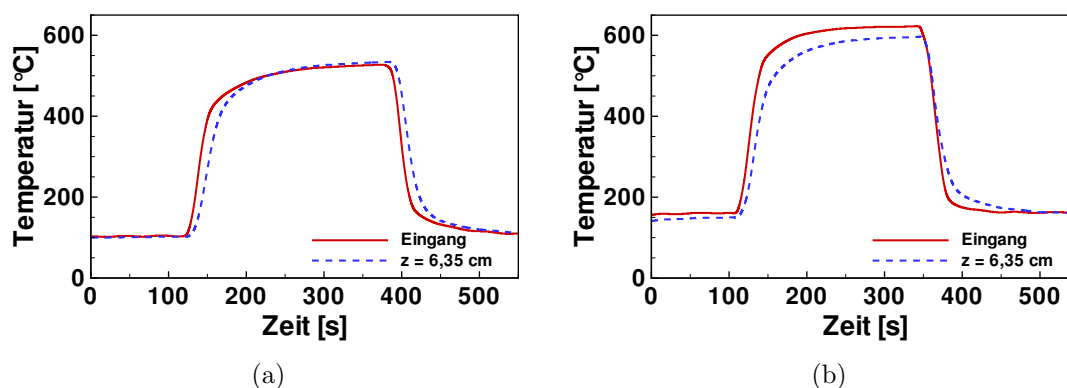


Abb. 6.3: Experimente ohne chemische Reaktionen. Gemessene Temperaturen am Katalysatoreingang und an der dritten Meßstelle im Katalysator ($z = 6,35$ cm): (a) Thermoelemente in der Mitte des Monolithen; (b) Thermoelemente 3 cm von der Mittellinie entfernt

6.3 Verwendetes Simulationsprogramm

Zur Beschreibung des transienten Verhaltens der untersuchten Drei-Wege-Katalysatoren wurde das Programm DETCHEM^{MONOLITH} verwendet. Abbildung 6.4 stellt die Programmstruktur von DETCHEM^{MONOLITH} dar. Das Programm berechnet die zwei- bzw. dreidimensionale Temperaturverteilung im als Kontinuum betrachteten monolithischen Festkörper. Hierfür wird im allgemeinen dreidimensionalen Fall folgende Energiebilanzgleichung gelöst:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \lambda_{\text{WL},x} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \lambda_{\text{WL},y} \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \lambda_{\text{WL},z} \frac{\partial T}{\partial z} + q_H + s_H \quad (6.6)$$

Der innere Quellterm q_H beschreibt den Wärmeaustausch zwischen dem monolithischen Festkörper und der gasförmigen Kanalströmung. Durch den äußeren Quellterm s_H kann der Einfluß der Strahlung berücksichtigt werden. In der vorliegenden Arbeit spielt er keine Rolle.

Der Term q_H wird mit Hilfe der mit DETCHEM^{MONOLITH} gekoppelten Programme DETCHEM^{CHANNEL} bzw. DETCHEM^{PLUG} bestimmt. Hierbei wird er als die Wärme definiert, die in jedem Kanal pro Längeneinheit freigesetzt wird, multipliziert mit der Kanaldichte σ_K (Kanäle pro Querschnittsfläche):

$$q_H = -\sigma_K \cdot 2\pi r_{\text{Wand}} \lambda_{\text{WL}} \left. \frac{\partial T_{\text{Gas}}}{\partial r} \right|_{r_{\text{Wand}}} \quad (6.7)$$

Die nach Gleichung 6.6 berechnete Festkörpertemperatur wird dann an DETCHEM^{CHANNEL} bzw. DETCHEM^{PLUG} als Kanalwandtemperatur übermittelt. Die Kopplung zwischen dem transienten Monolithmodell und dem stationären Kanalmodell basiert auf der Annahme, daß sich die Festkörpertemperatur für die Zeit, während der ein Gasvolumen den Reaktor durchströmt, nicht wesentlich ändert. Dementsprechend kann das simulierte Temperaturprofil als quasi-stationär betrachtet werden.

Die Berechnung der Einzelkanäle stellt den zeitaufwändigsten Teil einer DETCHEM^{MONOLITH}-Simulation dar. Aus diesem Grund wird angestrebt, die Anzahl der zu berechnenden Kanäle zu reduzieren. Dies wird durch den von Tischer [100] implementierten Clusteragglomerationsalgorithmus zur Auswahl repräsentativer Kanäle erzielt. Der Algorithmus sucht Kanäle mit ähnlichen Eingangs- und Randbedingungen und fasst sie in Gruppen (Cluster) zusammen.

Des Weiteren bietet DETCHEM^{MONOLITH} die Möglichkeit, die Matte und das Canning in die Simulation mit einzubeziehen. Sie werden als nichtmonolithische Domänen modelliert, d. h. der Term q_H in Gleichung 6.6 fällt weg.

Die Lösung der Energiebilanzgleichung erfolgt nach dem *Finite-Volumen-*

6.3 Verwendetes Simulationsprogramm

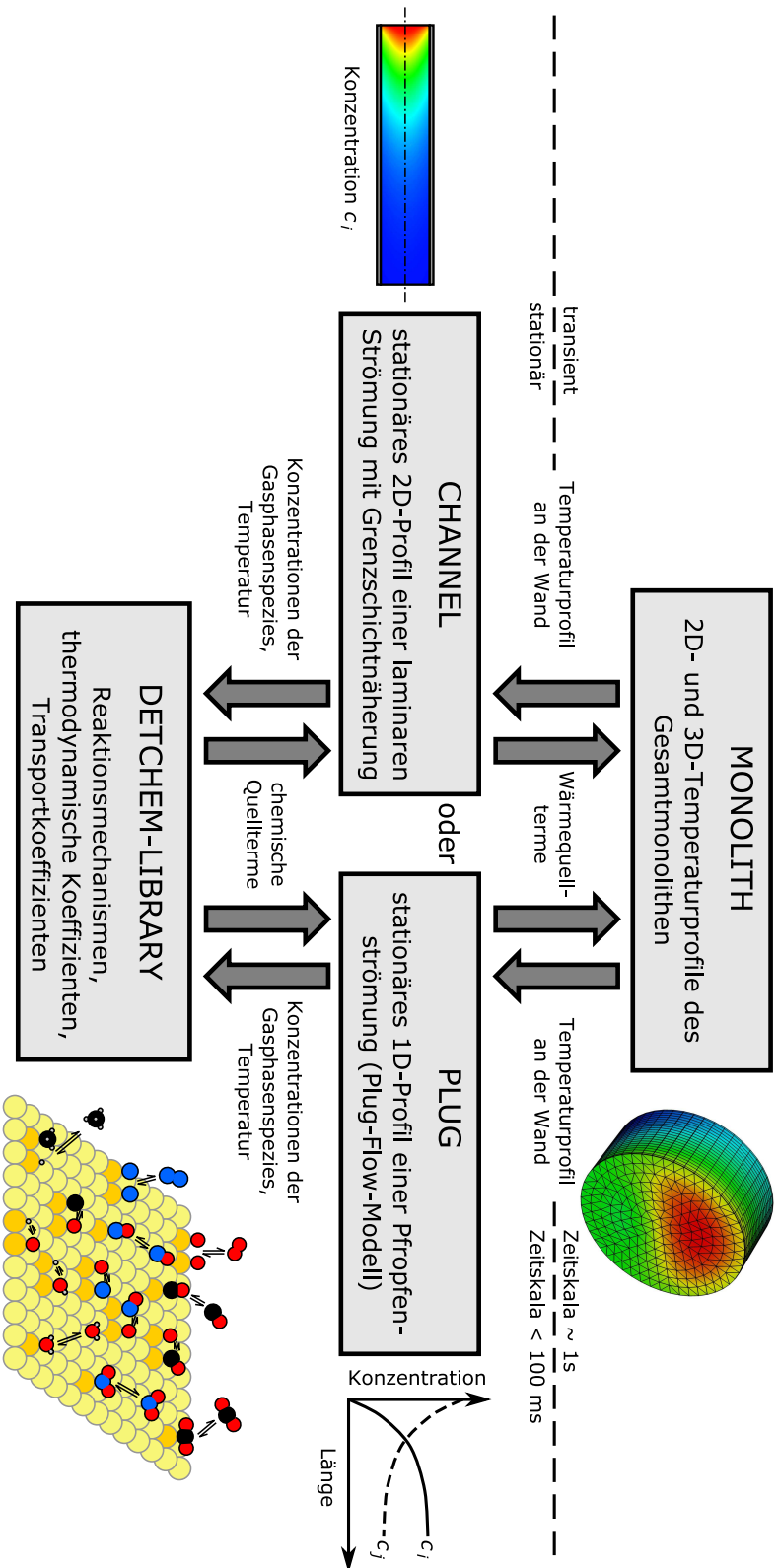


Abb. 6.4: Programmstruktur des Simulationsprogramms `DETCHEM_MONOLITH`

Verfahren. Dementsprechend muß die Monolithgeometrie durch ein Gitter diskretisiert werden. Um das sich ergebende Gleichungssystem zu schließen, sind an den Gitterrändern Randbedingungen zu definieren. In $\text{DETCHEM}^{\text{MONOLITH}}$ sind zwei Arten von Randbedingungen implementiert: vorgegebene Randtemperatur (*Dirichlet*-Randbedingungen) und vorgegebenen Wärmefluß (*Neumann*-Randbedingungen), der sich aus einem konvektions-, einem Diffusions- und einem Strahlungsterm zusammensetzt.

6.4 Modellierung

6.4.1 Numerisches Modell

In der vorliegenden Studie wurde das transiente Verhalten der untersuchten Drei-Wege-Katalysatoren mit Hilfe eines zweidimensionalen axialsymmetrischen Monolith-Modells beschrieben. Dabei wurde $\text{DETCHEM}^{\text{MONOLITH}}$ mit $\text{DETCHEM}^{\text{CHANNEL}}$ gekoppelt, so daß die Konzentrations- und Temperaturprofile der berechneten repräsentativen Kanäle ebenso zweidimensional aufgelöst wurden. Die Matte und das Canning wurden während der Modellierung mit berücksichtigt. Das Gitter des Katalysator-Modells ist Abbildung 6.5 zu entnehmen. Es besteht aus insgesamt 525 rechteckigen Zellen: 21 entlang der Katalysatorlänge \times 35 in radialer Richtung. Der Monolith wurde mit 20, die Matte mit 10 und das Canning mit 5 radialen Zellen diskretisiert. An den vier Gitterrändern (Eingang, Ausgang, Symmetrieachse und Canning-Wand) wurden Neumann-Randbedingungen definiert, wobei die Konvektions- und Diffusionsterme auf Null gesetzt und Wärmeverluste durch Strahlung nur an der Wand in Betracht gezogen wurden. Die hier gewählte Canning-Emissivität von 0,7 hat jedoch keinen signifikanten Einfluß auf die berechneten Konzentrations- und Temperaturprofile im Monolithen.

Tab. 6.1: geometrische Parameter

Parameter	Wert	Einheit
Katalysatorlänge	10,16	cm
Monolithdurchmesser	10,16	cm
Dicke der Matte	3,8	mm
Dicke des Cannings	1,2	mm
Kanaldichte	400	cpsi
Kanalradius	0,55	mm
Porösität	0,76	-

6.4 Modellierung

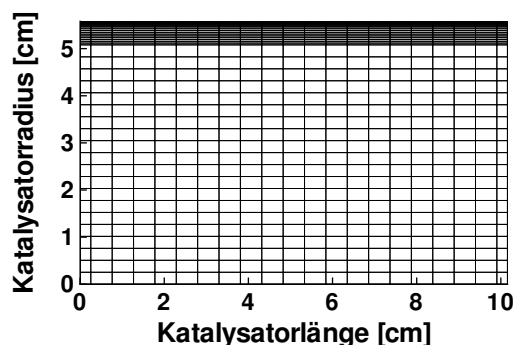


Abb. 6.5: verwendetes Modellgitter der untersuchten Katalysatoren

Tabelle 6.1 faßt die geometrischen Parameter der untersuchten Katalysatoren zusammen (siehe auch Abb. 6.2).

Die repräsentativen Kanäle müssen zusätzlich diskretisiert werden. Hierbei wurde eine radiale Diskretisierung mit 20 Punkten vorgenommen. In axialer Richtung wurde die Schrittweite automatisch vom Solver bestimmt. Der Einfachheit halber wurde in der vorliegenden Untersuchung unendlich schneller Stofftransport im Washcoat angenommen. Es wurde dadurch möglich, Rechenzeiten von wenigen Stunden für die einzelnen Simulationen zu erzielen. Kanalberechnungen mit detailliertem Reaktions-Diffusions-Washcoat-Modell hätten den Zeitaufwand um mindestens eine Größenordnung erhöht. Alle Simulationen wurden mit den im `<CHOOSE>`-Tag (siehe [28]) definierten Cluster-Algorithmus-Optionen `delta_T = 5` und `memorize = yes` durchgeführt, so daß in jedem Zeitschritt zwischen 2 und 5 repräsentativen Kanälen berechnet wurden.

6.4.2 Materialparameter

Die für die Simulation erforderlichen Materialparameter sind die Dichte ρ , Wärmeleitfähigkeit λ_{WL} und spezifische Wärmekapazität c_p der Katalysatorkomponenten Monolith, Fliesmatte und Canning. Der poröse Monolith wird als eine homogene Domäne modelliert, d. h. daß die effektiven Materialparameter der porösen Struktur und nicht die des Cordierit-Trägers einzugeben sind. Die Wärmeleitfähigkeiten des Monolithen in axialer und radialer Richtung sind aufgrund seiner strukturellen Anisotropie unterschiedlich. Beide Stoffparameter lassen sich aus den Wärmeleitfähigkeiten von Abgas und Cordierit und der Porosität ableiten [43]. Die berechneten Werte liegen in derselben Größenordnung wie die in [47] angegebenen: $0,4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ in axialer und $0,2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ in radialer Richtung. Die hier verwendeten Monolith-Wärmeleitfähigkeiten $\lambda_{WL,Monolith}^{axial}$ und $\lambda_{WL,Monolith}^{radial}$ wurden im Rahmen eines früheren Forschungsprojekts [13] bestimmt und als temperatu-

6 Modellierung von thermisch gealterten Drei-Wege-Katalysatoren

rabhängige Polynome dritten Grades definiert. Die Dichte des Monolithen wurde aus der Relation

$$\rho_{\text{Monolith}} = (1 - \varepsilon_{\text{Pore,Monolith}})\rho_{\text{Cordierit}} \quad (6.8)$$

ermittelt, wobei $\varepsilon_{\text{Pore,Monolith}}$ die Porösität des Monolithen und $\rho_{\text{Cordierit}}$ die Dichte des Cordierits-Trägers sind. Werte für die Dichte von Cordierit sind in [47] und [107] zu finden. Die spezifische Wärmekapazität des Monolithen $c_{p,\text{Monolith}}$ wurde aufgrund von Literaturdaten [47, 107] abgeschätzt.

Genaue Daten über die Materialeigenschaften von Matte und Canning liegen nicht vor, so daß die benötigten Parameter abgeschätzt werden mussten. Hierbei wurde vereinfachend angenommen, daß der Einfluß der Temperatur auf die Stoffeigenschaften dieser zwei Komponenten vernachlässigbar ist. Der Matte wurden typische Materialparameter eines Isolationswerkstoffs zugewiesen, während das Canning mit üblichen Materialparametern für Stahl modelliert wurde [106]. Die für die drei Komponenten verwendeten Werte sind in Tab. 6.2 aufgeführt (die in der Tabelle angegebenen Grenzwerte für die axiale und radiale Wärmeleitfähigkeit des Monolithen beziehen sich auf den Temperaturbereich 0-900 °C).

Tab. 6.2: bei der Modellierung verwendete Materialparameter

Materialparameter	Wert	Einheit
ρ_{Monolith}	526	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\lambda_{\text{WL,Monolith}}^{\text{axial}}$	0.4-0.8	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\lambda_{\text{WL,Monolith}}^{\text{radial}}$	0.3-0.4	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$c_{p,\text{Monolith}}$	1100	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
ρ_{Matte}	1000	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\lambda_{\text{WL,Matte}}$	0.1	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$c_{p,\text{Matte}}$	800	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
ρ_{Canning}	7800	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\lambda_{\text{WL,Canning}}$	25	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$c_{p,\text{Canning}}$	430	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

6.4.3 Chemisches Modell

Das Simulationsprogramm DETCHEM^{MONOLITH} erfordert die Angabe der zeitabhängigen Gasgemischzusammensetzung am Katalysatoreingang. Die in die untersuchten Drei-Wege-Katalysatoren einströmenden Gasgemische setzen sich aus C₃H₈, NO, CO, CO₂, O₂, H₂O und N₂ zusammen. Die Konzentrationen von C₃H₈,

6.4 Modellierung

NO, CO, CO₂ und O₂ wurden hierbei experimentell ermittelt. Die ersten zwei Spezies wurden heiß und die restlichen drei trocken gemessen. Aufgrund der geringen Schwankungen der Meßwerte wurde eine zeitlich konstante Gasgemischzusammensetzung angenommen. Die Konzentrationen von H₂O und N₂ konnten daraus berechnet werden. Bei der Bestimmung der Abgaszusammensetzung am Katalysatoreingang wurde folgenderweise vorgegangen:

1. Das Kraftstoff-Luft-Verhältnis wird bestimmt. Für die bei $\lambda \approx 1$ durchgeführten instationären Experimente beträgt es 1 kg Kraftstoff : 14,7 kg Luft.
2. Die Wasserdampfbeladung der Luft \tilde{Y} wird aus der observablen relativen Feuchte φ_L und dem Druck p_L der Umgebungsluft nach der Formel

$$\tilde{Y} = 0,622 \frac{p_S}{\varphi_L p_L - p_S} \quad (6.9)$$

berechnet. Hierbei bezeichnet die temperaturabhängige Größe p_S den Sättigungsdampfdruck von Wasser.

3. Nach den ersten beiden Schritten ist das Kraftstoff-Luft-Wasserdampf-Massenverhältnis bekannt. Die Massenanteile von C, H und O im Kraftstoff werden vom Hersteller angegeben und die Massenanteile von N und O in der Luft können der Literatur ([106]) entnommen werden. Die vorliegenden Daten sind ausreichend, um das Molenbruchverhältnis $X_C : X_H : X_O : X_N$ im Abgas zu bestimmen.
4. Bei der Bestimmung der Konzentrationen von H₂O und N₂ im Abgas am Katalysatoreintritt muß berücksichtigt werden, daß C₃H₈ und NO heiß, während die restlichen Spezies trocken gemessen werden. Die Wassermenge pro 10⁶ Moleküle trockenes Abgas \tilde{X}_{H_2O} und die Konzentration von C₃H₈ ohne Berücksichtigung des Wasseranteils $X_{C_3H_8}^{\text{trocken}}$ ergeben sich durch Lösung des folgenden Gleichungssystems:

$$\tilde{X}_{H_2O} = \frac{1}{2} \left(\frac{X_H}{X_C} (X_{CO}^{\text{trocken}} + X_{CO_2}^{\text{trocken}} + 3X_{C_3H_8}^{\text{trocken}}) - 8X_{C_3H_8}^{\text{trocken}} \right) \quad (6.10)$$

$$X_{C_3H_8}^{\text{trocken}} = \frac{X_{C_3H_8}^{\text{heiss}} (10^6 + \tilde{X}_{H_2O})}{10^6} \quad (6.11)$$

Das Verhältnis $\frac{X_H}{X_C}$ wurde im Schritt 3 bestimmt und X_{CO}^{trocken} , $X_{CO_2}^{\text{trocken}}$, $X_{C_3H_8}^{\text{heiss}}$ sind die experimentell ermittelten Molenbrüche von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Propan. Hierbei sind alle Werte in ppm anzugeben, wobei sich die

6 Modellierung von thermisch gealterten Drei-Wege-Katalysatoren

Größen mit Index „trocken“ auf 10^6 Moleküle trockenes Abgas und diese mit Index „heiß“ auf 10^6 Moleküle heißes Abgas (d. h. mit Wasser) beziehen.

Für die Konzentrationen von NO $X_{\text{NO}}^{\text{trocken}}$ und N_2 $X_{\text{N}_2}^{\text{trocken}}$ in ppm ohne Berücksichtigung des Wasseranteils folgt:

$$X_{\text{NO}}^{\text{trocken}} = \frac{X_{\text{NO}}^{\text{heiss}}(10^6 + \tilde{X}_{\text{H}_2\text{O}})}{10^6} \quad (6.12)$$

$$X_{\text{N}_2}^{\text{trocken}} = 10^6 - X_{\text{CO}}^{\text{trocken}} - X_{\text{CO}_2}^{\text{trocken}} - X_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{trocken}} - X_{\text{NO}}^{\text{trocken}} - X_{\text{O}_2}^{\text{trocken}} \quad (6.13)$$

5. Schließlich werden die Konzentrationen $X_{\text{CO}}^{\text{heiss}}$, $X_{\text{CO}_2}^{\text{heiss}}$ und $X_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{heiss}}$ bzw. die von Wasser $X_{\text{H}_2\text{O}}$ berechnet:

$$X_{\text{CO/CO}_2/\text{O}_2}^{\text{heiss}} = \frac{X_{\text{CO/CO}_2/\text{O}_2}^{\text{trocken}} \cdot 10^6}{10^6 + \tilde{X}_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{bzw.} \quad X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\tilde{X}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^6}{10^6 + \tilde{X}_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (6.14)$$

Die nach Gleichung 6.14 bestimmten Molenbrüche sowie die gemessenen Konzentrationen $X_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{heiss}}$ und $X_{\text{NO}}^{\text{heiss}}$ werden durch 10^6 dividiert (d. h. auf den Bereich 0 bis 1 normiert) und in DETCHEM^{MONOLITH} als Abgaszusammensetzung am Katalysatoreingang eingegeben.

Die bei der Modellierung der Experimente verwendeten Eingangskonzentrationen sowie die Drücke p vor dem Katalysator und die Massenströme \dot{m} sind in Tab. 6.3 aufgelistet.

Bei den Experimenten wird der Massenstrom \dot{m} bestimmt, für die Simulation ist jedoch die Abgasgeschwindigkeit w_0 am Eingang des Katalysators relevant. Sie läßt sich aus dem Massenstrom durch Umformulierung der idealen Gasgleichung 3.7 ableiten:

$$w_0 = \frac{\dot{m}RT}{p\bar{M}A_{\text{Monolith}}}, \quad (6.15)$$

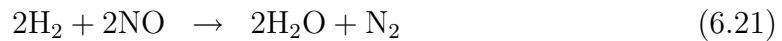
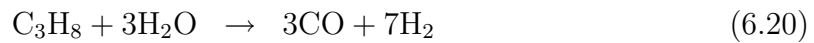
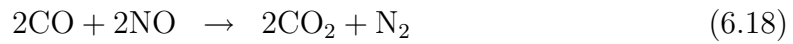
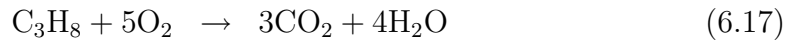
wobei die Querschnittsfläche aller monolithischen Kanäle mit A_{Monolith} bezeichnet wird. Der Massenstrom und der Druck bleiben während der Messungen nahezu konstant, die molare Masse der Gasmischung beträgt ca. $28,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Temperatur ist also der einzige Parameter, der die Eintrittsgeschwindigkeit beeinflusst: w_0 nimmt mit steigender Temperatur infolge der Dichteabnahme zu. Die nach Gleichung 6.15 berechneten Eintrittsgeschwindigkeiten variieren zwischen $\sim 5,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\sim 12,6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.4 Modellierung

Tab. 6.3: Bei den transienten Simulationen verwendeten Eingangsparameter. Fall 1: Voruntersuchung ohne chemische Reaktionen; Fall 2: neuer Katalysator; Fall 3: mit Enthalpieeintrag gealterter Katalysator; Fall 4: homogen gealterter Katalysator; Fall 5: dynamisch gealterter Katalysator.

Größe	Fall 1	Fall 2	Fall 3	Fall 4	Fall 5
$X_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{heiss}}$ [-]	0,0000	0,000572	0,000520	0,000563	0,000529
$X_{\text{CO}}^{\text{heiss}}$ [-]	0,0007	0,008069	0,008284	0,008300	0,008372
$X_{\text{CO}_2}^{\text{heiss}}$ [-]	0,1337	0,124028	0,123629	0,123842	0,123776
$X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{heiss}}$ [-]	0,1351	0,129533	0,129420	0,129564	0,129605
$X_{\text{NO}}^{\text{heiss}}$ [-]	0,0000	0,002485	0,002458	0,002568	0,002527
$X_{\text{O}_2}^{\text{heiss}}$ [-]	0,0000	0,005708	0,005919	0,005840	0,005732
$X_{\text{X}_2}^{\text{heiss}}$ [-]	0,7305	0,729604	0,729771	0,729322	0,729458
p [bar]	1,0700	1,0097	1,0062	1,0010	1,0091
\dot{m} [kg·h ⁻¹]	126,1	126,1	125,0	126,9	126,2

Das hier verwendete chemische Reaktionsschema besteht aus insgesamt sechs globalen Reaktionen und baut auf dem Mechanismus von Koltsakis *et al.* [66] auf. Die betrachteten Reaktionen sind CO-Oxidation (6.16, 6.18), C₃H₈-Oxidation (6.17), H₂-Oxidation (6.19), Wasserdampfrefomierung (6.20) und NO-Reduktion (6.21). Die kinetischen Parameter (präexponentielle Faktoren und Aktivierungsenergien) sowie der geometrische Faktor $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ wurden an die Ergebnisse des Experiments mit neuem Katalysator angepasst. So eine Anpassung musste vorgenommen werden, da keine Information über die Edelmetallbeladung zur Verfügung stand und der Einfluß der Transportlimitierung innerhalb des Washcoats nicht untersucht worden war. Die gealterten Katalysatoren wurden mit denselben kinetischen Parametern simuliert. Der geometrische Faktor wurde jedoch in axialer Richtung variiert, so daß die gemessenen und simulierten Temperaturprofile innerhalb des Monolithen übereinstimmen. Die mit DETCHEM^{MONOLITH} gekoppelten Programmen DETCHEM^{CHANNEL} bzw. DETCHEM^{PLUG} bieten die Möglichkeit, die simulierten Kanäle in mehrere axiale Abschnitte aufzuteilen. Dabei kann jedem Abschnitt ein eigener $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Wert zugewiesen werden. In der vorliegenden Studie wurden die Katalysatormodelle in 5 axiale Abschnitte aufgeteilt: die Länge des einzelnen Abschnittes entspricht dem Abstand z_L bzw. $2z_L$ zwischen zwei benachbarten Thermoelementen, siehe dazu Abbildung 6.2. Der Einfachheit halber wurde hier angenommen, daß alle Kanäle des Monolithen identische Alterungszustände aufweisen. Dementsprechend wurden alle repräsentativen Kanäle mit demselben axialen $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Profil simuliert.



6.5 Voruntersuchung ohne chemische Reaktionen

Der Vergleich zwischen den gegen die Zeit aufgetragenen Temperaturverläufen am Katalysatoreingang und an den vier Meßpunkten im Katalysator ist in Abb. 6.6 dargestellt. Hierbei zeigt sowohl das Experiment, bei dem die Thermoelemente in der Katalysatormitte positioniert wurden, als auch die Simulation, daß die Temperatur-Zeit-Kurven bei allen fünf axialen Positionen ähnliche Form haben, jedoch gegeneinander verschoben sind. Die zeitliche Verschiebung läßt sich dadurch erklären, daß der Monolith Zeit braucht, sich zunächst aufzuwärmen und danach wieder abzukühlen. Dies liegt an den thermischen Eigenschaften des Monolithen (Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit).

Die für diese Voruntersuchung durchgeführte Simulation ohne chemische Reaktionen (Fall 1) benötigte ca. 30 min. Hierbei wurde der an der Symmetrieachse liegende Kanal als Referenzkanal zur Bestimmung der Temperaturen innerhalb des Monolithen ausgewählt. Der betrachtete Referenzkanal weist signifikante radiale Temperaturgradienten nur in den Bereichen mit schnellem Temperaturanstieg ($t=120-220$ s) bzw. -abfall ($t=380-440$ s) auf. Während der Aufheizphase ist die berechnete Wandtemperatur im ersten Meßpunkt ($z = 1,27$ cm) um bis zu 30 K niedriger bzw. während der Abkühlphase um bis zu 30 K höher als die in der Kanalmitte. Bei der vorliegenden Voruntersuchung wurden zum Vergleich mit dem Experiment Referenztemperaturen gewählt, die zwischen diesen zwei Grenzwerten liegen. Sie beziehen sich auf einen Abstand $r \approx 0,45$ mm von der Kanalmitte, was eine gute Näherung der über den Kanalquerschnitt gemittelten Temperatur darstellt. Im Bereich zwischen den schnellen Aufheiz- und Abkühlphasen ($t=220-380$ s) sind die radialen Temperaturgradienten vernachlässigbar: die Differenz zwischen den Temperaturen an der Kanalwand und in der Kanalmitte übersteigt nicht 2 K.

Abbildung 6.7.a zeigt den Vergleich zwischen dem gemessenen und dem berechneten zeitlichen Temperaturverlauf im dritten Meßpunkt ($z = 63,5$ mm) des Katalysators. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Kurven ist gut, die experimentell

6.5 Voruntersuchung ohne chemische Reaktionen

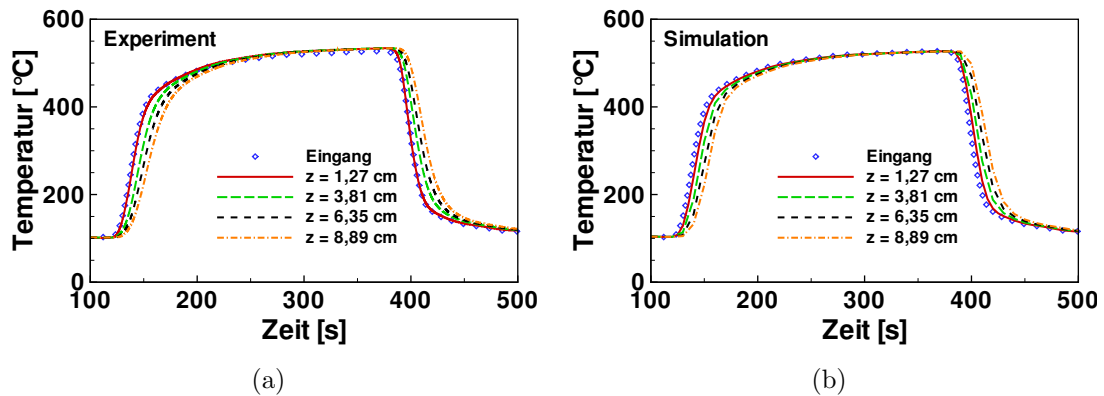


Abb. 6.6: Modellierung ohne chemische Reaktionen: Gemessene (a) und berechnete (b) Temperaturprofile am Katalysatoreingang und an den vier Meßstellen im Katalysator

ermittelte Temperatur ist nur im Hochtemperaturbereich um einige K höher als die simulierte. Dies läßt sich durch bei höheren Temperaturen auftretende Nebenreaktionen erklären. Im vorliegenden Fall wurde eine geringe Abnahme der CO- und eine Zunahme der CO₂-Konzentration festgestellt. Dies ist in der Abwesenheit von O₂ auf die Wasser-Gas-Shift-Reaktion zurückzuführen. Der Vergleich zwischen der Simulation und dem Experiment in den restlichen drei Meßpunkten liefert analoge Ergebnisse.

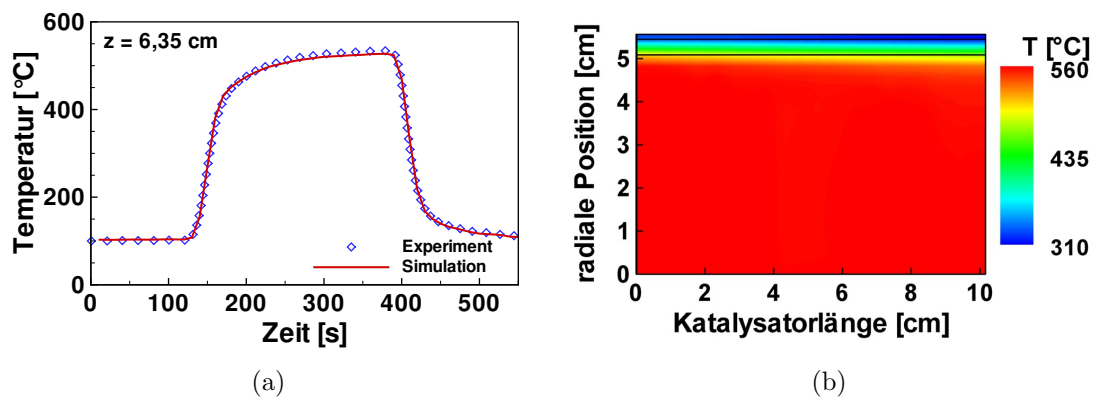


Abb. 6.7: Modellierung ohne chemische Reaktionen: (a) gemessener und berechneter Temperaturverlauf im dritten Meßpunkt ($z = 6,35$ cm); (b) Simuliertes zweidimensionales Temperaturprofil des Drei-Wege-Katalysators bei $t = 350$ s.

Abbildung 6.7.b stellt das zweidimensionale Temperaturprofil des simulierten Drei-Wege-Katalysators kurz vor dem Beginn der Abkühlung ($t = 350$ s) dar. Die zwei parallelen waagerechten Linien markieren die Grenzen Monolith-Matte und Matte-Canning. Das verwendete Modell weist auf signifikante Wärmeverluste im Monolithen hauptsächlich im mattenahen Bereich hin. Das durch die unmittelbar mattenahen Kanäle strömende heiße Gasgemisch wird entlang der gesamten Katalysatorlänge um ca. 30 K abgekühlt. Die Wärmeverluste nehmen mit zunehmendem Abstand von der Matte ab. In der Katalysatormitte spielen sie keine Rolle mehr, die berechnete Temperatur ist über die gesamte Katalysatorlänge nahezu konstant. Die experimentellen Daten in Abb. 6.6.a bestätigen das: bei $t = 350$ s sind die in allen fünf Meßpunkten ermittelten Temperaturen identisch.

6.6 Untersuchung mit chemischen Reaktionen. Bestimmung der Alterungszustände

Der erste Schritt bei dieser Phase der Untersuchung ist die Simulation des nicht gealterten Katalysators unter Einbeziehung chemischer Reaktionen (Fall 2). Hierbei wurden die kinetischen Parameter des im Abschnitt 6.4.3 präsentierten Reaktionsmechanismus und der geometrische Faktor $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ an die gemessenen Temperaturen und Konzentrationen angepasst. Abb. 6.8 zeigt die experimentell ermittelten und die simulierten Temperaturverläufe am Katalysatoreingang und an den vier axialen Positionen im Katalysator. Bei der Modellierung wurde auch hier der an der Monolith-Symmetrieachse liegende Kanal als Referenzkanal verwendet. Im Unterschied zu der Voruntersuchung wurden die höchsten Temperaturen an der Kanalwand und die niedrigsten in der Kanalmitte während des gesamten simulierten Zeitintervalls berechnet. Die Differenz zwischen den beiden Grenzwerten ist am höchsten im ersten Meßpunkt ($z = 1,27$ cm) und beträgt ca. 37 K. An den restlichen 3 Meßpunkten ist die maximale Differenz wesentlich kleiner: ca. 7 K am zweiten ($z = 3,81$ cm) und ≥ 2 K am dritten ($z = 6,35$ cm) und am vierten ($z = 8,89$ cm) Meßpunkt. Analog zu der Voruntersuchung hat sich auch hier die Kanaltemperatur bei $r = 0,45$ mm als geeignete Näherung für die über den Kanalquerschnitt gemittelte Temperatur erwiesen.

Abbildung 6.8 kann entnommen werden, daß der größte Temperaturanstieg im Bereich unmittelbar nach dem Katalysatoreingang (d. h. $z = 0,0-1,27$ cm) auftritt. Im Zeitintervall $t = 300-330$ s, wo ein nahezu stationärer Zustand erreicht wird, beträgt dieser Temperaturanstieg 79 K. Im nächsten Abschnitt ($z = 1,27-3,81$ cm) nimmt die Temperatur um weitere 22 K zu. Der Temperaturanstieg im dritten und im vierten Bereich ist gering (3 K im dritten bzw. 2 K im vierten), was darauf hinweist, daß die Umsetzung der Schadstoffe innerhalb der ersten 3,81 cm des Katalysators

6.6 Untersuchung mit chemischen Reaktionen. Bestimmung der Alterungszustände

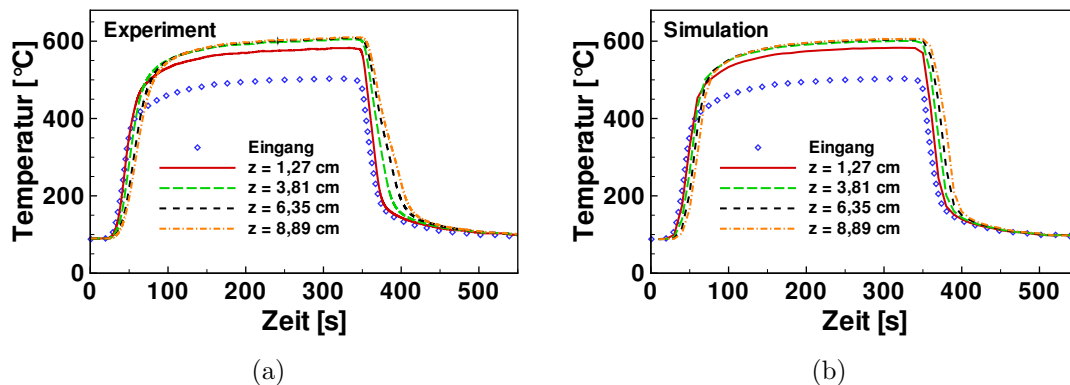


Abb. 6.8: Modellierung mit chemischen Reaktionen (neuer Katalysator): Gemessene (a) und berechnete (b) Temperaturprofile am Katalysatoreingang und an den vier Meßstellen im Katalysator

praktisch vollständig abgeschlossen wird.

Abbildung 6.9 stellt den Vergleich zwischen den gemessenen und simulierten zeitlichen Verläufen der Temperaturen bei $z = 1,27$ cm und $z = 3,81$ cm und der Konzentrationen von NO und CO nach dem Katalysator dar. Man kann feststellen, daß die Temperaturkurven gut miteinander übereinstimmen (3 bis 4 K Differenz im stationären Bereich $t = 300-330$ s), während die der Konzentrationen voneinander abweichen: die Simulation liefert höhere Umsätze (besonders von CO) als das Experiment. Die Abweichungen lassen sich auf das Zusammenspiel folgender zwei Faktoren zurückführen:

- Bei der Simulation wurde $\lambda = 1$ vorausgesetzt. Unter realen Betriebsbedingungen schwanken jedoch die Luftzahlwerte in einem schmalen Toleranzbereich um diesen Wert. Das vorliegende Experiment wurde tatsächlich mit einer leicht fetten Gasmischung durchgeführt, weswegen eine unvollständige Umsetzung des Kohlenmonoxids und eine nahezu vollständige Umsetzung der Stickoxide zu erwarten ist.
- Die Wärmeverluste beim Experiment sind größer als die für die Simulation angenommenen. Letztere sind nur in unmittelbarer Nähe zur Matte signifikant. Abbildung 6.3.b zeigt jedoch, daß Wärmeverluste auch bei einer Entfernung von 2 cm von der Matte eine Rolle spielen können. Daraus folgt, daß die Temperaturen in mehreren Kanälen des Monolithen niedriger als die in der Katalysatormitte gemessenen Werte sind. Tiefere Temperaturen führen dementsprechend zu geringeren Umsätzen. Die exakte Bestimmung der Wärmeverluste

6 Modellierung von thermisch gealterten Drei-Wege-Katalysatoren

ist eine aufwendige Aufgabe, die über den Rahmen der vorliegenden Untersuchung hinausgeht.

Um den Rechenaufwand der mit $\text{DETCHEM}^{\text{CHANNEL}}$ gekoppelten $\text{DETCHEM}^{\text{MONOLITH}}$ -Simulationen zu reduzieren, wurde $\text{DETCHEM}^{\text{MONOLITH}}$ im Falle des nicht gealterten Katalysators zusätzlich mit $\text{DETCHEM}^{\text{PLUG}}$ gekoppelt. Dabei wurden Simulationen sowohl mit als auch ohne Stofftransportkoeffizienten durchgeführt. Durch die Kopplung mit $\text{DETCHEM}^{\text{PLUG}}$ konnte die Rechenzeit von 3,5-4 Stunden bei der $\text{DETCHEM}^{\text{CHANNEL}}$ -Rechnung auf ca. 5 Minuten bei der Simulation ohne bzw. auf ca. 15 Minuten bei der mit Stofftransportkoeffizienten reduziert werden. Die mit $\text{DETCHEM}^{\text{CHANNEL}}$ (Abb. 6.9) und beiden $\text{DETCHEM}^{\text{PLUG}}$ -Modellen berechneten Konzentrationsverläufe sind identisch, während die Temperaturverläufe signifikante Unterschiede aufweisen. Für den ersten Meßpunkt lieferte die $\text{DETCHEM}^{\text{PLUG}}$ -Simulation ohne Stofftransportkoeffizienten im stationären Zeitintervall $t = 300\text{-}330$ s eine Gastemperatur, die ca. 5 K höher als die Kanalwandtemperatur bei der $\text{DETCHEM}^{\text{CHANNEL}}$ -Simulation und ca. 12 K höher als die gemessene war. Der entsprechende Wert bei der Simulation mit Stofftransportkoeffizienten lag in der Größenordnung der mit $\text{DETCHEM}^{\text{CHANNEL}}$ berechneten Temperatur in der Kanalmitte und war ca. 18 K niedriger als der experimentell ermittelte Wert. Infolge der zu hohen/niedrigen Temperaturen berechnet mit/ohne Stofftransportkoeffizienten konnte $\text{DETCHEM}^{\text{MONOLITH}}$ mit $\text{DETCHEM}^{\text{PLUG}}$ in der vorliegenden Studie nicht verwendet werden.

Der nächste Schritt nach der Anpassung der kinetischen Parameter und des geometrischen Faktors $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ im Fall des nicht gealterten Katalysators ist die Modellierung der drei gealterten Katalysatoren. Die Bestimmung des Alterungszustandes erfolgt durch Variation des geometrischen Faktors in axialer Richtung. Die Katalysatormodelle wurden hierbei in 5 axiale Abschnitte aufgeteilt und jedem dieser Abschnitte wurde ein $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ -Wert zugewiesen. Die angenommenen Dispersionen der gealterten Katalysatoren bezogen auf diese des neuen Katalysators sind in Tabelle 6.4 dargestellt. Der Vergleich zwischen den gemessenen und simulierten Temperaturprofilen entlang der untersuchten Drei-Wege-Katalysatoren (neu und gealtert) im stationären Zeitpunkt unmittelbar vor dem Beginn der Abkühlphase können Abb. 6.10 entnommen werden. Zu diesem Zeitpunkt tritt das Abgas in allen vier Fällen mit einer Temperatur von 500 °C bei einem Massenstrom von ca. $126 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}$ in den Monolithen ein, was einen direkten Vergleich zwischen diesen erlaubt. Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, daß die verschiedenen Alterungsverfahren sich unterschiedlich auf die Temperaturverteilung im Katalysator auswirken.

Die kleinste Differenz vom Temperaturverlauf des neuen Katalysators (Fall 2) weist der mit Enthalpieeintrag gealterte Katalysator (Fall 3) auf. Die identischen Temperaturen im ersten Meßpunkt ($z = 1,27$ cm) sind ein Hinweis dafür, daß der

6.6 Untersuchung mit chemischen Reaktionen. Bestimmung der Alterungszustände

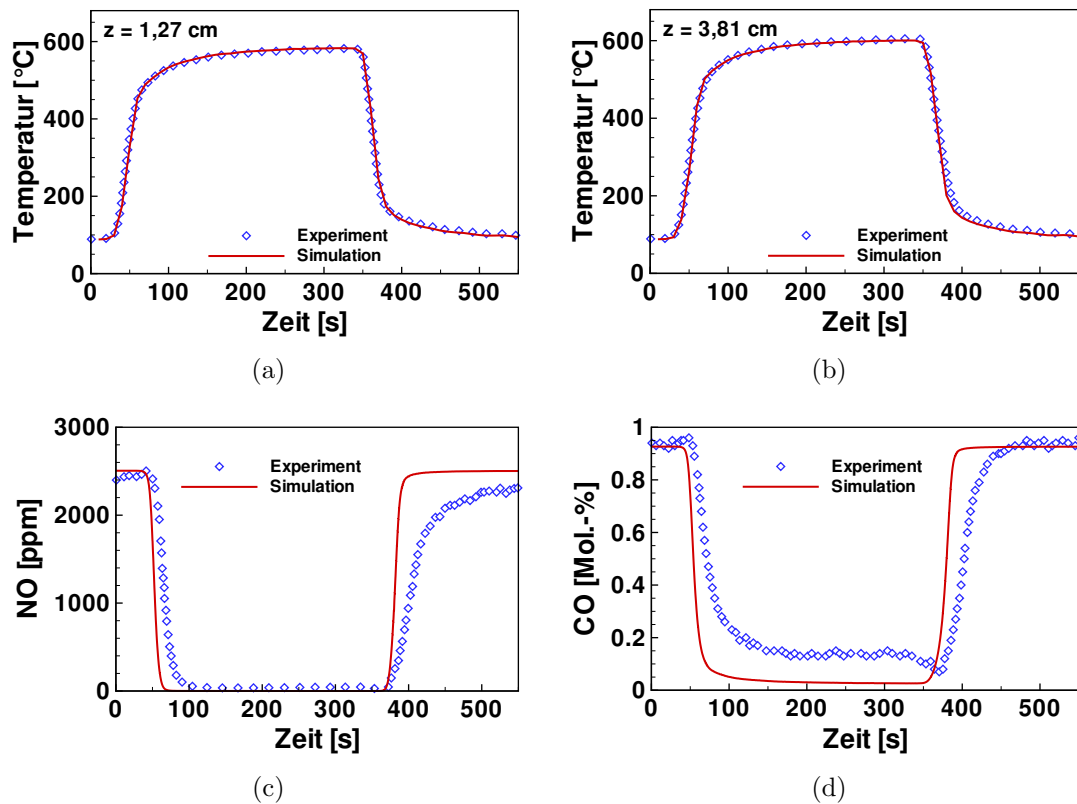


Abb. 6.9: Modellierung mit chemischen Reaktionen (neuer Katalysator): (a) gemessener und berechneter Temperaturablauf im ersten Meßpunkt ($z = 1,27$ cm); (b) gemessener und berechneter Temperaturablauf im zweiten Meßpunkt ($z = 3,81$ cm); (c) gemessene und berechnete Konzentration von NO nach dem Katalysator; (d) gemessene und berechnete Konzentration von CO nach dem Katalysator.

Verlust an katalytisch aktiver Oberfläche im ersten Bereich vernachlässigbar ist. In den restlichen drei Meßpunkten wurden geringere Temperaturen im gealterten Katalysator als im neuen gemessen, was durch eine Abnahme der katalytisch aktiven Oberfläche von 50 % in den restlichen vier Bereichen simuliert werden konnte. In Hinsicht auf das angewendete Alterungsverfahren (Alterung durch eine reaktive Strömung) ist so ein Temperaturverlauf zu erwarten: während der Alterung steigt die Temperatur entlang des Monolithen infolge der chemischen Reaktionen, d. h. die Temperatur am Monolitheingang ist am niedrigsten. Trotz der Alterung zeigen sowohl Experiment als auch Simulation im Fall 3 identische Konzentrationen von NO und CO nach dem Katalysator wie im Fall 2. Daraus kann geschlossen werden, daß

6 Modellierung von thermisch gealterten Drei-Wege-Katalysatoren

Tab. 6.4: Modellierte axiale Verteilung der spezifischen Dispersion. Fall 2: neuer Katalysator; Fall 3: dynamisch gealterter Katalysator; Fall 4: homogen gealterter Katalysator; Fall 5: mit Enthalpieeintrag gealterter Katalysator.

Bereich	von [cm]	bis [cm]	Fall 2	Fall 3	Fall 4	Fall 5
1	0,0	1,27	1,0	1,0	0,43	0,20
2	1,27	3,81	1,0	0,5	0,43	0,23
3	3,81	6,35	1,0	0,5	0,43	0,05
4	6,35	8,89	1,0	0,5	0,37	0,08
5	8,89	10,16	1,0	0,5	0,37	0,08

die Länge des untersuchten gealterten Katalysators ausreichend ist, um dieselben Umsätze wie ein nicht gealterter Katalysator zu erzielen.

Im Fall des homogen gealterten Katalysators (Fall 4) konnte die Simulation eine nahezu gleichmäßige Verteilung der katalytisch aktiven Komponente vorhersagen. Dabei lieferte sowohl das Experiment als auch die Simulation NO-Konzentrationen am Monolithausgang, die in der Größenordnung von denen im Fall des ungealterten Katalysators und im Fall des mit Enthalpieeintrag gealterten Katalysators liegen. Bei der CO-Konzentration wurden hier jedoch höhere Werte als in den Fällen 2 und 3 erhalten: im stationären Zeitintervall vor dem Beginn der Abkühlphase ergab sich eine Konzentrationsdifferenz von ca. 0,3-0,4 Mol-%.

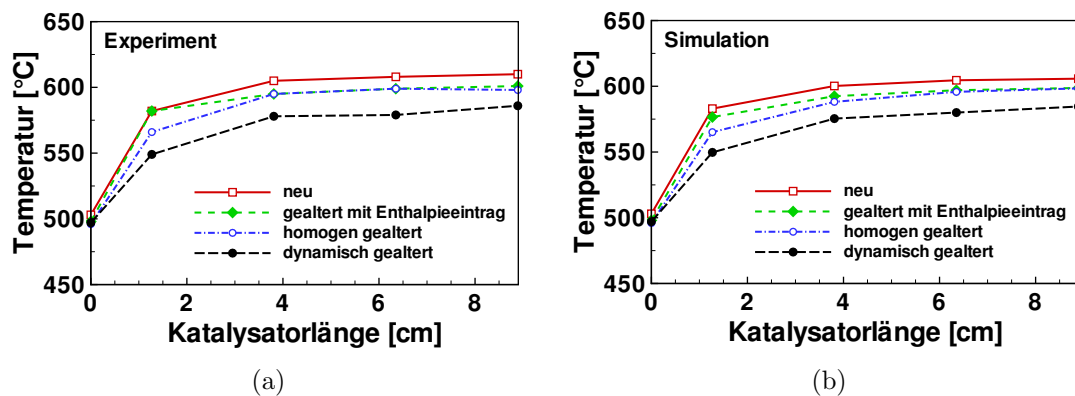


Abb. 6.10: Modellierung mit chemischen Reaktionen (neu und gealter): Gemessene (a) und simulierte (b) Temperaturprofile am Katalysatoreingang und an den vier Meßstellen im Katalysator im stationären Zeitintervall vor dem Beginn der Abkühlphase

6.6 Untersuchung mit chemischen Reaktionen. Bestimmung der Alterungszustände

Am stärksten verändert sich der dynamisch gealterte Katalysator. Die Temperatur an der vierten Meßstelle ist um 24 K tiefer als die entsprechende im neuen Katalysator. Die Simulation zeigt signifikante Verluste an katalytisch aktiver Komponente in allen fünf Bereichen. Die experimentell bestimmten NO- und CO-Konzentrationen nach dem Monolithen sind deutlich höher als beim nicht gealterten Katalysator: ca. 170 ppm NO und ca. 0,22 Mol-% CO im stationären Zeitintervall. Die simulierte CO-Konzentration für das stationäre Zeitintervall liegt in derselben Größenordnung, während diese von NO ca. 370 ppm beträgt. Eine bessere Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Konzentrationen von NO kann hier erzielt werden, indem höhere Dispersionen in den letzten zwei axialen Abschnitten angenommen werden.

Während der Modellierung wurden die Kohlenwasserstoffkonzentrationen bei der Anpassung der $F_{\text{cat/geo}}$ -Werte nicht in Betracht gezogen. Die gemessenen HC-Konzentrationen im stationären Teilintervall vor der Abkühlphase betragen unabhängig vom Alterungszustand ca. 100 ppm am Ausgang der untersuchten Katalysatoren. Die Simulationen lieferten hingegen nahezu vollständige C_3H_8 -Umsätze vor dem Beginn der Abkühlphase.

6 Modellierung von thermisch gealterten Drei-Wege-Katalysatoren

7 Vergleich der verschiedenen Transportmodelle zur Simulation katalytischer Kanäle

Numerische Simulationen sind ein effizientes Werkzeug zur Optimierung und Entwicklung monolithischer Katalysatoren. Dabei ist wichtig, ein geeignetes Katalysatormodell zu wählen. Angestrebt wird, den Rechenaufwand durch die Anwendung vereinfachter Modelle zu reduzieren. Parallel dazu muß abgeschätzt werden, inwieweit die vereinfachenden Annahmen die Simulationsergebnisse beeinflussen. Das vorliegende Kapitel bietet einen Vergleich der verschiedenen, in Kapitel 3 präsentierten, Ansätze zur Simulation der Gasphasenströmung und der Transportlimitierung im Washcoat eines stationär betriebenen monolithischen Einzelkanals. Untersucht wurden insgesamt 18 Kanalmodelle. Die Komplexität der betrachteten Modelle variiert von der eindimensionalen Pfropfenströmung mit unendlich schneller Diffusion innerhalb des Washcoats bis hin zu dreidimensionaler Kanalströmung, die mit einem dreidimensionalen Reaktions-Diffusions-Washcoatmodell gekoppelt ist [77]. Die chemischen Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche werden durch einen aus Elementarreaktionen zusammengesetzten Reaktionsmechanismus beschrieben. Die numerischen Simulationsergebnisse werden mit experimentellen Daten [93] verglichen.

7.1 Stand der Forschung

Numerische Simulationen zur Untersuchung der Temperatur- und Spezieskonzentrationsprofile in monolithischen Reaktoren sind Thema mehrerer Veröffentlichungen. Ihr Ziel ist ein besseres Verständnis der komplexen Wechselwirkungen zwischen chemischen Reaktionen und Transportvorgängen zu liefern. Die diversen numerischen Modelle unterscheiden sich nach ihrem Umfang und ihrer Komplexität. Baba *et al.* [4], Jahn *et al.* [56], Braun *et al.* [13] und Windmann *et al.* [111] simulierten das transiente Verhalten des Gesamtmonolithen. Andere Autoren nehmen an, daß bei bestimmten Betriebsbedingungen alle Kanäle des Monolithen identisches Verhalten aufweisen und beschränken sich dementsprechend auf die Modellierung einzelner Kanäle. Eine solche Annahme hat den Vorteil, daß sie einen tieferen Einblick in die

7 Vergleich der verschiedenen Transportmodelle zur Simulation katalytischer Kanäle

Stofftransportprozesse sowohl in der Gasphase als auch im porösen Washcoat sowie die Anwendung detaillierter homogener und/oder heterogener Reaktionsmechanismen zur Beschreibung der chemischen Vorgänge auf Molekularebene ermöglicht.

Raja *et al.* [86] simulierten die Methanoxidation auf Platin in einem zylindrischen Kanal mit Hilfe des eindimensionalen Pfropfenströmungsmodell und der zweidimensionalen *Navier-Stokes*- und *Boundary-Layer*-Modelle. Dabei wurde vorausgesetzt, daß die heterogenen Oberflächenreaktionen auf der mit katalytisch aktivem Material beschichteten Kanalwand ablaufen (d. h. die Transportlimitierung durch den Washcoat wurde vernachlässigt). In dieser Studie wurde die Anwendbarkeit der einzelnen Modelle untersucht und die Rechenzeiten der verschiedenen Simulationen miteinander verglichen. Des Weiteren wurde gezeigt, daß Gasphasenreaktionen die Konzentrationsprofile der primären Gasphasenspezies und die Bedeckungen der meisten Oberflächenspezies nur geringfügig beeinflussen.

Chatterjee *et al.* [18, 19] entwickelte einen detaillierten Oberflächenreaktionsmechanismus, mit dem er Einzelkanäle eines typischen Drei-Wege-Katalysators simulierte. Hierbei untersuchte er die Kopplung zwischen den chemischen Reaktionen an der Wand und den Transportprozessen in der Gasphase mit Hilfe eines zweidimensionalen *Navier-Stokes*-Strömungsmodells.

Deutschmann *et al.* [27] präsentierten ein dreidimensionales *Navier-Stokes*-Modell eines Einzelkanals mit quadratischem Querschnitt. Sie untersuchten die partielle Oxidation von Methan zu Synthesegas mit Rhodiumkatalysatoren. Die Transportlimitierung im Washcoat wurde durch Kopplung der *Navier-Stokes*-Kanalströmung mit dem eindimensionalen Reaktions-Diffusions-Modell (Abschnitt 3.2.3) in Betracht gezogen.

Canu und Vecchi [17] approximierten einen dreidimensionalen Kanal mit quadratischen Querschnitt durch zwei zweidimensionale zylindersymmetrische Kanäle: mit dem gleichem Querschnitt und mit der gleichen katalytisch aktiven Oberfläche. Sie zeigten, daß im Vergleich zu den 2D-Simulationen die 3D-Simulation ein unterschiedliches Temperatur- und Umsatzverhalten aufgrund der schnelleren Erwärmung in den Ecken liefert. Darüber hinaus verglichen sie die Temperatur- und Spezieskonzentrationsprofile in einem ganzen Kanal und in einem segmentierten Kanal derselben Länge.

Appel *et al.* [3] und Maestri *et al.* [73] implementierten zweidimensionale Kanalmodelle zur Simulation der katalytischen Verbrennung von $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Gemischen. Hierfür koppelten sie detaillierte Oberflächen- und Gasphasen-Reaktionsmechanismen. Appel *et al.* simulierten die homogenen Verbrennungsvorgänge mit Hilfe eines elliptischen und eines parabolischen Modells. Sie zeigten, daß die Ergebnisse beider Modelle bei schwachen Flammen gut miteinander übereinstimmen, während bei starken Flammen große Unterschiede im Zündverhalten beobachtet werden. Maestri *et al.* untersuchten die Rolle von Gas- und Oberflächen-

7.1 Stand der Forschung

chemie bei mehreren Temperaturen.

Leung *et al.* [71] untersuchten die Transportlimitierung im Washcoat eines beschichteten quadratischen Kanals. Dabei stellten sie fest, daß die Transportlimitierung im Washcoat einen signifikanten Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der CO-, CH₄- und C₃H₈-Oxidation haben kann. Die Autoren präsentierten ein zweidimensionales Finite-Element-Modell des Washcoats und verglichen den Thiele-Moduls und den Effektivitätskoeffizienten mit diesen einer eindimensionalen Approximation.

Stutz und Poulidakos [96] studierten die Synthesegasherstellung in monolithischen Katalysatoren mit Rhodium als katalytisch aktive Komponente. Hierbei verglichen sie zwei zweidimensionale axialsymmetrische Einzelkanalmodelle: mit und ohne Washcoat. Im letzteren wurde sowohl der Wärmetransport als auch der diffusive Stofftransport innerhalb des Washcoats berücksichtigt. Die Autoren zeigten, daß die Washcoatdicke einen signifikanten Einfluß auf die Methanumsetzung und auf die Wasserstoffausbeute hat. Für das von ihnen untersuchte Katalysatorsystem haben sie optimale H₂- und CO-Aubeuten bei einer Washcoatdicke von 70 µm gefunden.

Hayes *et al.* [50] modellierten die Diffusion und die chemischen Reaktionen innerhalb von Washcoats mit idealisierten und realen Geometrien. Sie stellten fest, daß der Stofftransport in der porösen Schicht hauptsächlich von drei Faktoren abhängt: der Washcoatdicke, dem Kanalradius und der Winkeldiffusion im Washcoat bedingt durch seine variable Dicke.

Holmgren und Andersson [54] präsentierten ein dreidimensionales Finite-Element-Modell eines beschichteten Einzelkanals, um die CO-Oxidation auf Platin zu untersuchen. Bei der Modellierung des Stofftransports innerhalb des Washcoats verwendeten sie das *Random-Pore*-Diffusionsmodell [108]. Wanker *et al.* [109] implementierten ein instationäres nicht isothermes zweidimensionales Modell eines monolithischen Einzelkanals. Sie studierten den Einfluß der Porendiffusion im Washcoat und des Stofftransports in der Gasphase auf die Reaktionsgeschwindigkeit der im Washcoat ablaufenden Propanoxidation.

Obwohl mehrere Einzelkanalmodelle monolithischer Reaktoren in den letzten zwei Jahrzehnten entwickelt wurden, behandeln nur wenige der bis heute veröffentlichten Studien systematisch die Wechselwirkung zwischen Chemie und Stofftransport bei den verschiedenen Modellen. Hierbei kann zwischen Studien von Systemen mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten (z. B. bei katalytischer Verbrennung, Raja *et al.* [86]) und solchen mit niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten (typisch für Autoabgaskatalysatoren) unterschieden werden. Die Wechselwirkungen zwischen chemischen Reaktionen und Stofftransportprozessen sind in beiden Fällen verschieden. Das vorliegende Kapitel befaßt sich mit verschiedenen Ansätzen zur Modellierung von Autoabgaskatalysatoren. Bei solchen Katalysatorsystemen wird die vollständige Umsetzung der Edukte aufgrund der relativ niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten erst

7 Vergleich der verschiedenen Transportmodelle zur Simulation katalytischer Kanäle

nach einigen Zentimetern erreicht. Im Vergleich dazu erfolgt die vollständige Umsetzung in Kurzzeitreaktoren innerhalb weniger Millimeter ([25, 86]).

7.2 Experimentelle Untersuchung

Die vorliegende Studie basiert auf der von Schmeißer *et al.* [93] durchgeführte experimentelle Untersuchung monolithischer Katalysatorproben. Verwendet wurde hierbei der am Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT) der Universität Stuttgart entwickelte isotherme Flachbettreaktor [92]. Er besteht aus zwei Edelmetallhalbschalen und wird durch insgesamt 16 einzeln geregelte Heizpatronen elektrisch beheizt: jeweils acht pro Halbschale. In der unteren Schale wurde eine Längsnut eingefräst, in der scheibenförmige Katalysatorproben platziert werden. Die Abmessungen der untersuchten Scheibchen können Abb. 7.1 entnommen werden. Sie sind 4 cm lang, ca. 3 cm breit und ihre Höhe entspricht der der Kanalreihe des 400-cpsi-Katalysatormonolithen, aus dem sie herausgesägt wurden. In der Nut werden sechs Scheibchen eingebracht. Das Scheibchen am Zulauf ist nicht beschichtet und dient zur Strömungsbildung und zum Aufheizen des einströmenden Abgases. Die restlichen fünf Scheibchen sind mit katalytisch aktivem Material beschichtet. Somit beträgt die untersuchte Gesamtkatalysatorlänge 20 cm. Zwischen Reaktorschalen und Monolithscheibchen werden Graphitflachdichtungen mit hoher Wärmeleitfähigkeit eingebracht. Die große Kontaktfläche sorgt für einen guten Wärmeübergang zwischen Reaktor und Scheibchen, wodurch isotherme Betriebsbedingungen erzielt werden. Seitliche Gasabzüge entlang des Reaktors ermöglichen Konzentrationsmessungen an mehreren Stellen. Dadurch lassen sich die Konzentrationsverläufe untersuchter Spezies entlang des Katalysators ermitteln.

Bei den hier betrachteten Experimenten wurde eine synthetische Gasmischung verwendet. Eine realitätsnahe Abgaszusammensetzung wurde erzeugt, indem mehrere Einzelgasströme über Massendurchflußregler in der erforderlichen Menge dosiert

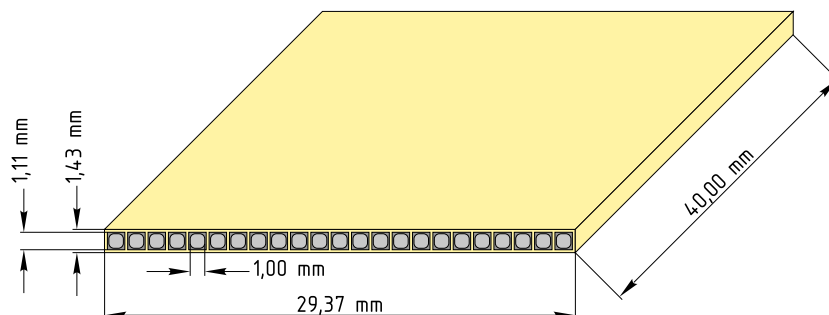


Abb. 7.1: Die untersuchten 400-cpsi-Monolithscheibchen [93]

7.3 Modellierung

wurden. Die untersuchte Gasmischung besteht aus CO, CO₂, C₃H₆, H₂O, NO, NO₂ und N₂. Hierbei repräsentiert die Spezies Propen die unverbrannten Kohlenwasserstoffe. Stickstoff dient als Restgas. Die dem Wassergehalt entsprechende Wasserdampfmenge wird vor dem Reaktoreintritt zugegeben. Tabelle 7.1 stellt die Zusammensetzung der synthetischen Gasmischung dar. Es handelt sich um ein mageres Gasgemisch, da die verwendete Sauerstoffkonzentration von 12 % die stöchiometrische übersteigt.

Tab. 7.1: Zusammensetzung des verwendeten synthetischen Gasgemisches [93]

H ₂ O	C ₃ H ₆	CO	CO ₂	NO	NO ₂	O ₂
%	ppm	%	%	ppm	ppm	%
10	60	0,04	7	200	40	12

Der Reaktor wurde unter atmosphärischem Druck betrieben. Die für die vorliegende Arbeit relevanten Experimente wurden stationär bei 250 und 350 °C durchgeführt. Dabei stößt das synthetische Gasgemisch mit einer Raugeschwindigkeit von 40 000 h⁻¹ durch den Reaktor. Die Produktkonzentrationen wurden durch ein Meßgerät ermittelt, das zwei unterschiedlich ionisierende Quadrupol-Massenspektrometer kombiniert. Dieses Meßgerät ermöglicht die parallele Realisierung einer sanften sowie einer harten Ionisierung. Durch die Verwendung der harten Ionisierung wurden die schwer ionisierbaren Spezies N₂, H₂ und CO₂ detektiert, während die restlichen Stoffe bei sanfter Ionisierung gemessen wurden.

7.3 Modellierung

7.3.1 Allgemeine Bemerkungen

Die vorliegende Studie befaßt sich mit der Rolle des Stofftransports in monolithischen Katalysatoren. Hierfür wurden ein-, zwei- und dreidimensionale Modelle einer stationären isothermen Kanalströmung miteinander verglichen. In Abhängigkeit von der Komplexität der implementierten Modelle können die Rechnungen von wenigen Sekunden bis hin zu mehreren Tagen dauern. Bei der eindimensionalen Modellierung des untersuchten Kanals wurden beide in Kapitel 3 präsentierten Pfropfenströmungsmodelle verwendet: das allgemeine *Plug-Flow*-Modell (Abschnitt 3.1.4) und das mit Stofftransportkoeffizienten erweiterte *Plug-Flow*-Modell (Abschnitt 3.1.5). Die zweidimensionalen Strömungen wurden mit Hilfe des axial-symmetrischen *Boundary-Layer*-Modells (Abschnitt 3.1.3) und des *Navier-Stokes*-Modells (Abschnitt 3.1.2) beschrieben. Mit den hier verwendeten ein- und zweidimensionalen Modellen wurden zylinderförmige Kanäle simuliert, während Kanäle

7 Vergleich der verschiedenen Transportmodelle zur Simulation katalytischer Kanäle

mit quadratischem Querschnitt dreidimensional modelliert wurden. In der vorliegenden Arbeit wurden zwei dreidimensionale Kanalgeometrien untersucht: ein quadratischer Kanal mit geraden Ecken und ein quadratischer Kanal mit abgerundeten Ecken, Abb. 7.2. Die Geometrie des letzteren ist typisch für reale Katalysatoren mit Washcoatbeschichtung. Die dreidimensionalen Kanalströmungen wurden mit Hilfe der allgemeinen *Navier-Stokes*-Gleichungen (Abschnitt 3.1.1) beschrieben.

Alle sechs betrachteten Kanalströmungsmodelle wurden sowohl unter der Annahme unendlich schnellen Stofftransports innerhalb des Washcoats (Abschnitt 3.2.1) als auch gekoppelt mit dem Effektivitätskoeffizienten-Washcoatmodell (Abschnitt 3.2.4) simuliert. Unter mageren Bedingungen wird NO als limitierende Spezies für die NO-Oxidation angesehen, weshalb seine Abbaugeschwindigkeit bei der Berechnung der Effektivitätskoeffizienten verwendet wurde. Bei den beiden *Plug-Flow*-Modellen und dem *Boundary-Layer*-Modell wurde die Transportlimitierung innerhalb des Washcoats zusätzlich durch das in Abschnitt 3.2.3 präsentierte eindimensionale Reaktions-Diffusions-Modell beschrieben. Des Weiteren wurde der Washcoat bei dem zweidimensionalen *Navier-Stokes*- und beiden dreidimensionalen *Navier-Stokes*-Modellen mit Hilfe des mehrdimensionalen Reaktions-Diffusions-Ansatzes simuliert, siehe Abschnitt 3.2.2. Die Diffusionskoeffizienten im Washcoat wurden nach der *Bosanquet*-Formel (Gleichung 3.74) berechnet. Somit ergeben sich insgesamt 18 untersuchte Kanalmodelle (6 Kanalströmungsmodelle \times 3 Washcoatmodelle). Da es sich um die Simulation von isothermen Strömungen handelt, wurden hier keine Energiehaltungsgleichungen gelöst.

Die Vorgehensweise hier ist identisch zu der in [86]. In der vorliegenden Studie werden zusätzlich dreidimensionale Kanalgeometrien untersucht und die Transportlimitierung innerhalb des Washcoats wird durch Modelle unterschiedlicher Komplexität beschrieben. Schließlich werden die Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten verglichen.

7.3.2 Verwendete Modellparameter

Die betrachteten Modelle beruhen alle auf der Annahme, daß die Eintrittsgeschwindigkeit des Gasgemisches in den Kanal keine radialen Gradienten aufweist. Für die hier simulierten Temperaturen von 250 und 350 °C ergeben sich bei einer Raumgeschwindigkeit von 40 000 h⁻¹ Eintrittsgeschwindigkeiten von 8,00 bzw. 9,53 m·s⁻¹ und kinematische Viskositäten von 4,0·10⁻⁵ und 5,4·10⁻⁵ m²·s⁻¹. Für den Durchmesser der zylinderförmigen Kanäle gilt $d = 1$ mm. Aus der Abhängigkeit

$$Re = \frac{w_0 d}{\nu}, \quad (7.1)$$

7.3 Modellierung

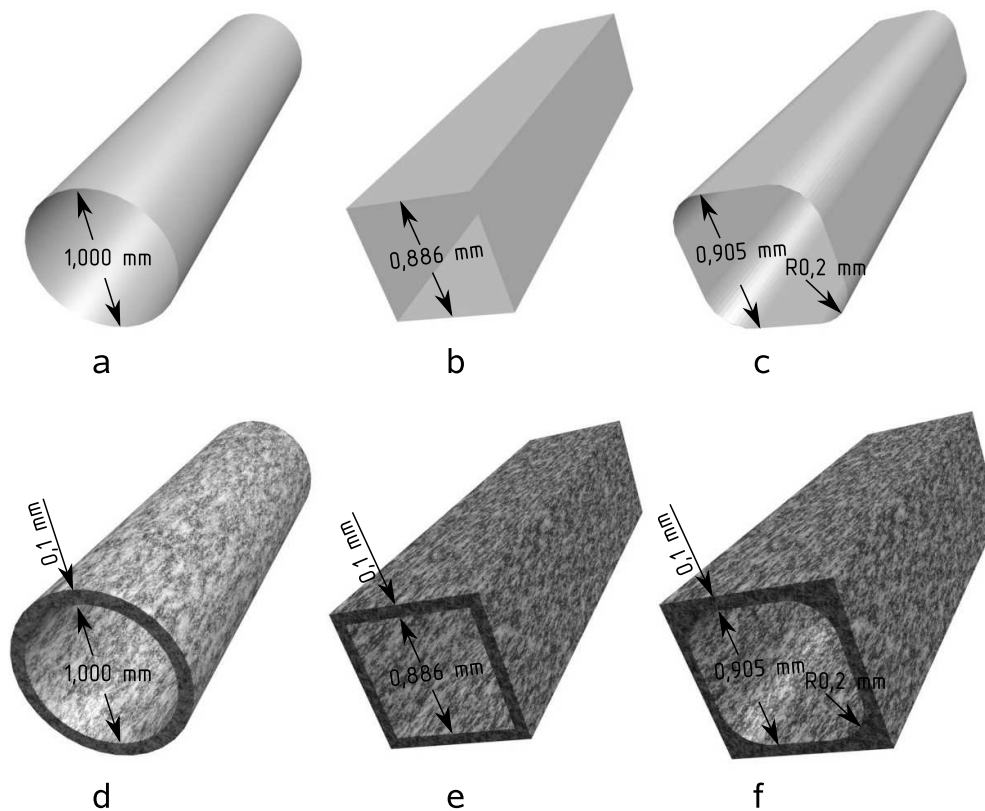


Abb. 7.2: Modellierte Kanalgeometrien

mit ν als kinematische Viskosität, ergeben sich Re -Zahlen von 201 (bei 250 °C) und 177 (bei 350 °C). Demzufolge kann Turbulenz bei der Modellierung vernachlässigt werden. Die Etablierung eines parabolischen Geschwindigkeitsprofils auf der Einströmseite wurde durch die Verwendung eines homogenen Profils am Eingang abgebildet.

Abbildung 7.2 verdeutlicht die untersuchten Kanalgeometrien dar. Dabei beziehen sich die Teilbilder a, b und c auf die Modelle mit unendlich schellem Stofftransport innerhalb des Washcoats sowie auf die Simulationen mit dem Effektivitätskoeffizienten-Modell. Die Teilbilder d, e und f beziehen sich auf die Fälle, bei denen die Transportlimitierung im Washcoat mit Hilfe von Reaktions-Diffusions-Gleichungen beschrieben wurde. Hierbei wird eine Washcoatdicke von 0,1 mm vorausgesetzt. Die *Plug-Flow*- und *Boundary-Layer*-Berechnungen wurden für die gesamte Kanallänge durchgeführt. Aufgrund des hohen Rechenaufwands wurden nur die ersten 4 Zentimeter des Kanals durch *Navier-Stokes*-Gleichungen (2D und 3D) simuliert.

7 Vergleich der verschiedenen Transportmodelle zur Simulation katalytischer Kanäle

Canu und Vecchi [17] zeigten geringe Differenzen in den Konzentrationsprofilen entlang ganzer und segmentierter monolithischer Kanäle. Basierend auf dieser Erkenntnis werden die segmentierten Kanäle aus den in Abschnitt 7.2 beschriebenen Experimenten als ganze Kanäle modelliert. Bei der vorliegenden Studie ist zu beachten, daß die experimentellen Ergebnisse nicht verwendet wurden, um Rückschlüsse über die Genauigkeit der einzelnen Modelle zu ermöglichen. Sie sollen einfach zeigen, daß die Simulationsergebnisse im Allgemeinen praktische Relevanz haben und gut mit den experimentell ermittelten Daten übereinstimmen.

Um die ein- und zweidimensionalen Zylinderkanalmodelle mit den dreidimensionalen quadratischen Kanalmodellen vergleichen zu können, müssen folgende zwei Bedingungen erfüllt werden:

- Alle Kanäle müssen die gleiche Querschnittsfläche haben: $A_{1D} = A_{2D} = A_{3D}$. Dadurch werden gleiche Massenströme durch die Kanäle vorausgesetzt. Dem kreisförmigen Querschnitt mit Durchmesser von 1 mm entsprechen ein quadratischer Querschnitt mit geraden Ecken und von ca. 0,886 mm Seitenlänge und ein quadratischer Querschnitt mit abgerundeten Ecken, ca. 0,905 mm Seitenlänge und einem Rundungsradius von 0.2 mm, siehe Abb. 7.2.
- Alle Kanäle müssen die gleiche Edelmetallbeladung haben: $F_{\text{cat}/\text{geo},1D}P_{1D} = F_{\text{cat}/\text{geo},2D}P_{2D} = F_{\text{cat}/\text{geo},3D}P_{3D}$, mit $P_{1D/2D/3D}$ als Querschnittumfang des ein-/zwei-/dreidimensionalen Kanalmodells. Hierbei wurden die zylinderförmigen Kanalmodelle mit $F_{\text{cat}/\text{geo},1D/2D} = 25$ simuliert. Dieser Wert wurde durch Chemisorptionsmessungen bestimmt [67]. Die entsprechenden $F_{\text{cat}/\text{geo},3D}$ -Werte für die quadratischen Kanäle ohne und mit abgerundeten Ecken betragen 22,1 bzw. 23,9.

Bei den *Navier-Stokes*-Simulationen mit dem mehrdimensionalen Reaktions-Diffusions-Washcoatmodell müssen zusätzlich die Permeabilität α und der inertielle Widerstand C_2 ermittelt werden. Diese lassen sich aus der Ergun-Formel für Festbettreaktoren [33] wie folgt berechnen:

$$\alpha = \frac{d_{\text{WP}}}{150} \frac{\varepsilon_{\text{Pore}}^3}{(1 - \varepsilon_{\text{Pore}})^2} \quad (7.2)$$

$$C_2 = \frac{3,5}{d_{\text{WP}}} \frac{(1 - \varepsilon_{\text{Pore}})}{\varepsilon_{\text{Pore}}^3} \quad (7.3)$$

Porositätsmessungen lieferten einen $\varepsilon_{\text{Pore}}$ -Wert von 0,4. Für den Durchmesser der Washcoatpartikel wurde $d_{\text{WP}} = 1 \mu\text{m}$ angenommen. Dieser Wert ist typisch für beschichtete monolithische Abgaskatalysatoren [64]. Nach Einsetzen der $\varepsilon_{\text{Pore}}$ - und

7.4 Numerische Modelle und verwendete Simulationsprogramme

d_{WP} -Werte in Gleichungen 7.2 und 7.3 erhält man $\alpha = 1,2 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ für die Permeabilität und $C_2 = 3,3 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ für den inertialen Widerstand. Die hier berechnete Permeabilität entspricht einem viskosen Widerstand $1/\alpha = 8,4 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$. Mit diesen Werten für beide Widerstandsgrößen ergaben sich Konvergenzschwierigkeiten während der Simulation, weswegen wesentlich niedrigere Werte gewählt werden mußten. Mit den neuen Werten war kein signifikanter Einfluß des konvektiven Stofftransports im Washcoat feststellbar. Das rechtfertigte die Verwendung niedrigerer Werte, da höhere Werte den Einfluß des konvektiven Stofftransports nur zusätzlich verringert hätten.

Der hier verwendete Durchmesser der Washcoatporen d_{Pore} wurde experimentell ermittelt und beträgt 10 nm. Er liegt im typischen Wertebereich für Meso- und Mikroporendurchmesser von 1-10 nm [64]. Die Tortuosität τ liegt üblicherweise im Bereich zwischen 3 und 4. Hier wurde $\tau = 3$ angenommen.

7.4 Numerische Modelle und verwendete Simulationsprogramme

Die eindimensionalen *Plug-Flow*- und die zweidimensionalen *Boundary-Layer*-Simulationen wurden mit dem Softwarepaket DETCHEM [28] durchgeführt. Die differential-algebraischen Gleichungssysteme werden in DETCHEM mit Hilfe des semi-expliziten Extrapolationslösers LIMEX [32] gelöst. Die *Plug-Flow*-Strömungen wurden hier mit DETCHEM^{PLUG} simuliert, die *Boundary-Layer*-Strömungen mit DETCHEM^{CHANNEL} (siehe Abschnitt 5.1). Durch beide Anwendungen lassen sich stationäre reaktive Kanalströmungen beschreiben.

Die *Boundary-Layer*-Modelle wurden mit 15 Knoten in radialer Richtung diskretisiert. LIMEX bestimmte die axiale Schrittweite automatisch. Die kleinsten Schrittweiten wurden unmittelbar nach dem Kanaleintritt berechnet, wo die höchsten Konzentrationsgradienten auftreten. Für die Gesamtlänge des Kanals von 20 cm wurden je nach betrachteter Temperatur und verwendetem Washcoat-Modell zwischen 200 und 500 Schritten gerechnet. Die einzige Ausnahme war die Simulation mit dem eindimensionalen Reaktions-Diffusions-Modell bei 350 °C, die sich als besonders steif erwies und bei der eine maximale Schrittweite von 0,0005 m definiert werden mußte. Für diese Simulation wurden ca. 800 axiale Schritte gerechnet. Der Washcoat wurde mit 25 nicht-äquidistanten radialen Gitterpunkten aufgelöst. Die Abstände zwischen den benachbarten Gitterpunkten GA_i nehmen von der Grenze Kanalströmung-Washcoat zur Kanalwand nach der Relation $GA_i = 1,2GA_{i-1}$ zu.

Die *Plug-Flow*-Modelle wurden nur in axialer Richtung diskretisiert. Auch hier bestimmte der Löser LIMEX die axialen Schrittweiten automatisch. Die kleinsten Schritte wurden unmittelbar nach dem Kanaleintritt berechnet. Während der Si-

7 Vergleich der verschiedenen Transportmodelle zur Simulation katalytischer Kanäle

mulationen mit unendlich schnellem Stofftransport im Washcoat sowie mit dem Effektivitätskoeffizienten-Washcoatmodell wurden zwischen 200 und 450 Schritte gerechnet, während derer mit dem eindimensionalen Reaktions-Diffusions-Modell ca. 90. Die Auflösung des Washcoats erfolgte analog zu der bei den *Boundary-Layer*-Simulationen mit 25 nicht-äquidistanten radialen Gitterpunkten.

Die *Navier-Stokes*-Kanalmodelle wurden mit dem Programm FLUENT Version 6.2.16 [37] simuliert, wobei die Quellterme infolge chemischer Oberflächenreaktionen $\dot{s}_i M_i F_{\text{cat/geo}}$ ($i = 1, \dots, N_G$) durch benutzerdefinierte Subroutinen (UDFs) berechnet wurden. In den Simulationen mit dem mehrdimensionalen Reaktions-Diffusions-Washcoatmodell wurden die Diffusionskoeffizienten in der Gasphase $D_{i,M}$ (Gl. 3.71) sowie im Washcoat $D_{i,\text{eff}}^{\text{Bos}}$ (Gl. 3.74) ebenfalls durch UDFs berechnet. Die hier verwendeten UDFs gehören zu der Bibliothek DC4FLUENT, die Teil des Programmpakets DETCHEM [28] ist.

FLUENT bietet zwei Möglichkeiten zur Bestimmung der Geschwindigkeit innerhalb poröser Medien: Leerrohrgeschwindigkeit (*superficial velocity*) und physikalische Geschwindigkeit (*physical velocity*). Die standardmäßig eingestellte Leerrohrgeschwindigkeit setzt gleiche Geschwindigkeiten innerhalb und außerhalb des porösen Mediums voraus und stellt somit die Kontinuität der Geschwindigkeitsvektoren an der Grenze Kanalströmung-Washcoat sicher. Die physikalische Geschwindigkeit berücksichtigt den Geschwindigkeitsanstieg innerhalb des porösen Mediums. Die Kontinuität der Geschwindigkeitsvektoren an der Grenze Kanalströmung-Washcoat bleibt hier nicht mehr erhalten, was zu unrealistisch geringen Umsätzen in den untersuchten Kanälen führt. Infolgedessen wurde in der vorliegenden Studie mit der Leerrohrgeschwindigkeit gerechnet.

Die zweidimensionalen *Navier-Stokes*-Modelle wurden mit rechteckigen finiten Volumen vernetzt. Für die einfachen Fälle mit unendlich schnellem Stofftransport im Washcoat und mit dem Effektivitätskoeffizienten-Washcoatmodell wurde ein aus insgesamt 1616 Volumina bestehendes Gitter verwendet: 101 in axialer \times 16 in radialer Richtung. Die Modelle, bei denen der Washcoat mit dem mehrdimensionalen Reaktions-Diffusions-Ansatz modelliert wurde, wurden mit 6161 finiten Volumen diskretisiert: 101 in axialer \times 61 in radialer Richtung, davon 35 für den Washcoat und 26 für die Gasphase.

Die dreidimensionalen *Navier-Stokes*-Modelle wurden alle mit finiten Hexaedervolumen diskretisiert. Bei den einfachen Fällen mit unendlich schnellem Stofftransport im Washcoat und mit dem Effektivitätskoeffizienten-Washcoatmodell wurde aufgrund der Symmetrie nur ein Viertel der Kanalgeometrie modelliert. Hierbei wurde der Kanal mit geraden Ecken mit insgesamt 9000 finiten Volumen vernetzt: 90 in axialer Richtung \times 100 pro Querschnitt. Für den Kanal mit abgerundeten Ecken wurde ein Netz mit 7830 Volumen verwendet: 90 in axialer Richtung \times 87 pro Querschnitt. Die Simulationen, bei denen auch der Washcoat modelliert wird, sind mit

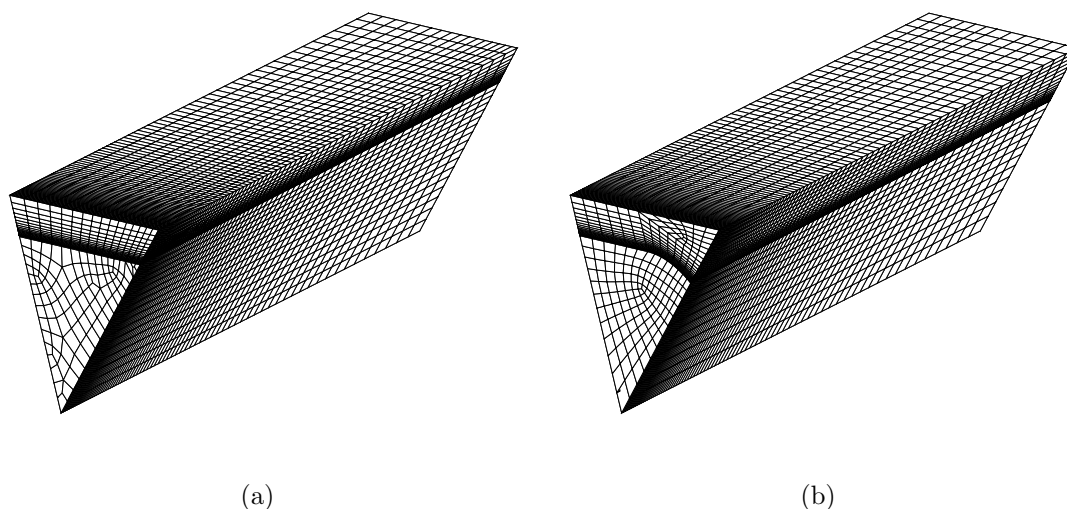


Abb. 7.3: Dreidimensionale *Navier-Stokes*-Kanalmodelle (Gasphase und Washcoat):
(a) Quadratkanal mit geraden Ecken (b) Quadratkanal mit abgerundeten Ecken

dem höchsten Rechenaufwand verbunden, so daß nur ein Achtel der Kanalgeometrie betrachtet wird. Das Gitter des Quadratkanals mit geraden Ecken besteht aus insgesamt 47 680 finiten Volumen (Abbildung 7.3.a): 80 in axialer Richtung \times 596 pro Querschnitt, von denen 480 Volumen für den Washcoat und 116 für die Gasphase. Der Quadratkanal mit abgerundeten Ecken wurde mit 46 800 finiten Volumen vernetzt (Abbildung 7.3.b): 80 in axialer Richtung \times 585 pro Querschnitt (452 davon für den Washcoat und 133 für die Gasphase).

Bei allen *Navier-Stokes*-Modellen wurde eine Netzverfeinerung in den Bereichen vorgenommen, wo die höchsten Gradienten der die Strömung beschreibenden Variablen sowie der Spezieskonzentrationen auftreten. Entlang des Kanals wurde der Bereich unmittelbar nach dem Eintritt mit den kleinsten Volumenelementen diskretisiert. In radialer Richtung wurde die Grenze Washcoat-Kanalströmung (besonders auf der Seite des Washcoats) am feinsten vernetzt. Letzteres spielte eine entscheidende Rolle für die Konvergenz der Lösung. Wie bereits erwähnt wurde, sind die *Navier-Stokes*-Simulationen aufwändig, so daß nur die ersten 4 Zentimeter vom Kanal modelliert wurden. Hierbei wurden alle Kanalmodelle mit den Randbedingungen am Kanaleingang initialisiert. Die einzige Ausnahme sind beide dreidimensionale Berechnungen mit dem mehrdimensionalen Reaktions-Diffusions-Modell bei 350 °C: aufgrund von Konvergenzschwierigkeiten mussten sie mit der Lösung für 250 °C initialisiert werden.

Die zwei- und dreidimensionalen Geometrien und Gitter für die *Navier-Stokes*-

7 Vergleich der verschiedenen Transportmodelle zur Simulation katalytischer Kanäle

Simulationen wurden mit Hilfe des Preprozessors GAMBIT erstellt. Die Kontrolle der Gitterqualität in GAMBIT zeigte, daß die die Verzerrung der Volumenelemente beschreibenden Parameter *EquiSize Skew* und *EquiAngle Skew* bei keinem Modell den Wert 0,75 überschreiten (die kritischen Werte liegen normalerweise bei 0,85-0,9). Somit können Konvergenzschwierigkeiten aufgrund mangelhafter Gitterqualität ausgeschlossen werden.

7.5 Chemisches Modell

Der hier verwendete chemische Oberflächenreaktionsmechanismus kann Anhang A.2 entnommen werden. Er wurde von Koop [67, 68] entwickelt und baut auf dem detaillierten Reaktionsmechanismus zur Simulation von Drei-Wege-Katalysatoren von Chatterjee [18, 19] auf. Koop ergänzte den Chatterjee-Mechanismus durch Reaktionen zwischen Stickoxid und Sauerstoff, Reduktionsreaktionen mit Wasserstoff und Reaktionen für Wasserdampfreformierung. Darüber hinaus modifizierte er bereits vorhandene kinetische Daten, um die thermodynamische Konsistenz sicherzustellen. Der Mechanismus besteht aus 74 Reaktionen mit 11 Gasphasenspezies und 22 Oberflächenspezies und betrachtet die dissoziative Adsorption von CH_4 , O_2 und H_2 , die nichtdissoziative Adsorption von NO , NO_2 , N_2O , CO , CO_2 , C_3H_6 , H_2O und die Desorption aller Spezies außer CH_4 . Temperatur und Druck im untersuchten Katalysator sind relativ niedrig, so daß Gaspasenreaktionen ausgeschlossen werden können. Die Plausibilität dieser Annahme wurde durch mehrere Studien [3, 17, 73, 86] bestätigt. Der verwendete Mechanismus besteht aus zum größten Teil reversiblen Reaktionen, die grob in folgende vier Gruppen zusammengefaßt werden können:

- Oxidation der Kohlenwasserstoffe,
- Umsetzung des Kohlenmonoxids,
- Umsetzung der Stickoxide,
- Reaktionen unter Beteiligung von Hydroxylspezies

Abgase von Verbrennungsmotoren bestehen üblicherweise aus mehr als 100 verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Im vorliegenden Mechanismus wurden C_3H_6 und CH_4 als repräsentative Spezies für die Kohlenwasserstoffe angenommen. Propen zeichnet sich durch leichte Dosierbarkeit aus, weshalb er häufig bei experimentellen Untersuchungen verwendet wird [93]. Durch diese Spezies werden die reaktiven Kohlenwasserstoffe wie Olefine und Aromaten berücksichtigt, während Methan die weniger reaktiven Spezies wie Alkane repräsentiert. In dieser Untersuchung spielt

7.6 Vergleich der katalytischen Kanalmodelle

die irreversible Adsorption von Methan (Reaktion 5) keine Rolle, da diese Spezies im eintretenden Gasgemisch nicht vorhanden ist. Die Propenoxidation erfolgt auf zwei Reaktionspfaden. Der erste Pfad beschreibt die molekulare Adsorption von C_3H_6 , bei der sich $C_3H_5(Pt)$ durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms bildet. In den nachfolgenden Schritten werden die C-C-Bindungen gebrochen und die entstehenden Kohlenwasserstofffragmente zu $CO(Pt)$, $CO_2(Pt)$ und $H_2O(Pt)$ oxidiert. Der zweite Pfad betrachtet die dissoziative Adsorption auf Platin (im Mechanismus bezeichnet als Pt1): ein Wasserstoffatom spaltet sich dabei ab und reagiert mit einem adsorbierten Sauerstoffatom zu einer Hydroxylspezies, $OH(Pt)$. In der Literatur konnte keine Information über den weiteren Verlauf der Oxidation gefunden werden, so daß er nach der Reaktion zu $C_3H_4(Pt1)$ durch eine globale Reaktion (36) beschrieben wurde, bei der $C(Pt)$ und $OH(Pt)$ direkt entstehen. Des Weiteren wurde hier ein *Langmuir-Hinschelwood*-Reaktionsschema verwendet, um die CO-Oxidation zu CO_2 zu beschreiben. Die Oxidation von NO wurde durch Kombination eines *Langmuir-Hinschelwood*- und eines *Eley-Rideal*-Reaktionsschema (siehe auch Abschnitt 4.2.4) in Betracht gezogen. Gleichgewichtsberechnungen zeigten, daß unter mageren Betriebsbedingungen bis ca. 320 °C die NO-Oxidation zu NO_2 kinetisch limitiert und ab 320 °C thermodynamisch limitiert ist [68].

Der hier verwendete Mechanismus wurde mit dem Effektivitätskoeffizienten-Modell und NO als limitierender Spezies entwickelt, d. h. er ist nicht vollständig intrinsisch: ein mit Diffusion überlappender Effekt steckt im Mechanismus.

Aufgrund der mageren Betriebsbedingungen im untersuchten Katalysator spielen Reaktionen mit H_2 und N_2O in der vorliegenden Studie praktisch keine Rolle.

7.6 Vergleich der katalytischen Kanalmodelle

7.6.1 Simulationen mit unendlich schnellem Stofftransport innerhalb des Washcoats

In der vorliegenden Studie werden die Konzentrationsprofile aus den zwei- und dreidimensionalen Simulationen mit den eindimensionalen Konzentrationsverläufen der beiden *Plug-Flow*-Modelle sowie mit den experimentellen Daten verglichen, indem die über den jeweiligen Kanalquerschnitt gemittelten Molenbrüche \bar{X}_i berechnet werden. Diese lassen sich durch die Formel

$$\bar{X}_i = \frac{\bar{Y}_i \bar{M}}{M_i}, \quad (7.4)$$

bestimmen, wobei Gleichung 3.32 die gemittelten Massenbrüche \bar{Y}_i liefert. Abbildung B.1 stellt den Vergleich zwischen den *Plug-Flow*-Modellen ohne und mit Stofftrans-

7 Vergleich der verschiedenen Transportmodelle zur Simulation katalytischer Kanäle

portkoeffizienten und den zweidimensionalen *Boundary-Layer*- und *Navier-Stokes*-Modellen dar. Hierbei werden die Konzentrationen der untersuchten Spezies in ppm angegeben, d. h. \bar{X}_i wird mit 10^6 multipliziert. Alle Berechnungen bei 250 °C zeigen, daß im letzten Fünftel des Kanals ($z \approx 16$ cm) keine signifikanten Änderungen in den Konzentrationsverläufen auftreten. Darüber hinaus liefern die vier Modelle gleiche Konzentrationen am Katalysatorausgang: C_3H_6 wird vollständig verbraucht, die Konzentration von NO beträgt 14 ppm und die von NO_2 225 ppm. Aufgrund der fehlenden Transportlimitierung bei dem allgemeinen *Plug-Flow*-Modell werden die Spezies deutlich schneller umgesetzt bzw. gebildet als bei den restlichen drei Modellen. C_3H_6 wird beispielsweise bei diesem Modell innerhalb des ersten Zentimeters der Kanallänge umgesetzt, bei den anderen drei erst bei $z \approx 4$ cm. Das *Boundary-Layer*-Modell und das *Navier-Stokes*-Modell, mit dem nur die ersten vier Zentimeter der Strömung simuliert wurden, stimmen gut überein. Die Erweiterung des *Plug-Flow*-Modells durch Stofftransportkoeffizienten führt ebenfalls zu Konzentrationsverläufen, die identisch mit denen der beiden zweidimensionalen Modelle sind.

Ähnliche Abhängigkeiten ergeben sich bei 350 °C. Bei der Simulation mit dem einfachen *Plug-Flow*-Modell werden C_3H_6 und NO am schnellsten verbraucht bzw. NO_2 am schnellsten gebildet. Der vollständige Verbrauch von C_3H_8 erfolgt innerhalb von wenigen Millimetern mit diesem Modell und bei $z \approx 5$ cm bei den restlichen Modellen. Man stellt weiterhin fest, daß das erweiterte *Plug-Flow*-Modell praktisch die gleichen axialen NO- und NO_2 -Konzentrationsverläufe wie die beiden zweidimensionalen Modelle liefert. Von $z \approx 7$ cm bis zum Kanalausgang werden keine weiteren Änderungen in den Konzentrationen dieser zwei Spezies beobachtet. Im Vergleich zu den Simulationen bei 250 °C wird hier weniger NO umgesetzt bzw. NO_2 gebildet: die Stickoxidkonzentration am Ausgang beträgt ca. 74 ppm, die des Stickstoffdioxids 166 ppm.

Die mit Hilfe des *Boundary-Layer*- und des *Navier-Stokes*-Modells ermittelten zweidimensionalen Konzentrationsprofile bei 250 °C sind in Abbildung B.2 verglichen. Die Profile sehen identisch aus, was auf den vernachlässigbaren Einfluß der axialen Diffusion hinweist. Im Gegensatz dazu spielt die radiale Diffusion entlang des Kanals eine wichtige Rolle: in radialer Richtung werden hohe Konzentrationsgradienten beobachtet. Ähnliche Schlußfolgerungen können aus den Berechnungen bei 350 °C ebenfalls gezogen werden.

Abbildung B.3 stellt den Vergleich zwischen der zweidimensionalen *Navier-Stokes*-Simulation und beiden dreidimensionalen *Navier-Stokes*-Berechnungen bei 250 °C dar. Die Konzentrationsverläufe der untersuchten Spezies stimmen sowohl hier als auch bei 350 °C sehr gut überein. Die maximalen Differenzen übersteigen nicht 1-2 ppm.

Der Vergleich zwischen den Bedeckungsprofilen von O(Pt), CO(Pt) und NO(Pt),

7.6 Vergleich der katalytischen Kanalmodelle

die mit beiden *Plug-Flow*-Modellen, dem *Boundary-Layer*-Modell und dem zweidimensionalen *Navier-Stokes*-Modell für 250 °C berechnet wurden, kann Abbildung B.4 entnommen werden. Die gewählten Oberflächenspezies zeichnen sich durch hohe Bedeckungsgrade entlang des Kanals aus. Die Bedeckungen von $\text{CO}_2(\text{Pt})$, $\text{C}_3\text{H}_6(\text{Pt})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{Pt})$, $\text{N}(\text{Pt})$ und $\text{NO}_2(\text{Pt})$ sind relativ gering ($<0,1\%$), weshalb diese Spezies in der vorliegenden Studie nicht betrachtet werden. Aufgrund des Sauerstoffüberschusses bei den hier simulierten mageren Betriebsbedingungen ist die Katalysatorfläche hauptsächlich mit Sauerstoff ($\sim 97,4\%$) bedeckt. $\text{CO}(\text{Pt})$ wird innerhalb der ersten fünf Zentimeter zu $\text{CO}_2(\text{Pt})$ oxidiert. Der Anteil der durch NO-Moleküle belegten Oberflächenplätze nimmt zunächst in Strömungsrichtung zu und erreicht ein Maximum bei $z \approx 1$ cm. Bis zu dieser axialen Position überwiegt die Adsorption von NO über die Bildung von $\text{N}(\text{Pt})$ und $\text{NO}_2(\text{Pt})$. Danach beginnt die $\text{NO}(\text{Pt})$ -Bedeckung kontinuierlich zu sinken. Am Katalysatorausgang beträgt sie ca. $0,1\%$. Der Anteil der freien Oberflächenplätze und der durch Hydroxylspezies belegten Plätze nehmen ebenso in Strömungsrichtung zunächst zu. Nach Erreichen eines Maximalwerts von $1,2\%$ bei $z \approx 12$ cm bleiben die $\text{OH}(\text{Pt})$ - und $\text{Pt}(\text{S})$ -Bedeckungen bis zum Katalysatorausgang konstant.

Abbildung B.4 veranschaulicht die Rolle der radialen Diffusion in der Gasphase bei der Modellierung monolithischer Kanalströmungen. Infolge des unendlich schnellen radialen Stofftransports beim einfachen *Plug-Flow*-Modell können die katalytischen Reaktionen in einem kürzeren Kanalsegment abgeschlossen werden als bei den restlichen drei Modellen. Das erweiterte *Plug-Flow*-Modell, das *Boundary-Layer*-Modell und das *Navier-Stokes*-Modell berücksichtigen die radiale Transportlimitierung und liefern identische Bedeckungsprofile. Bei 350 °C sind die Differenzen zwischen den Bedeckungsverläufen der einfachen *Plug-Flow*-Simulation und der anderen drei Simulationen im Allgemeinen geringer als bei 250 °C, was auf die Intensivierung des äußeren Stofftransports mit der Erhöhung der Temperatur zurückzuführen ist.

7.6.2 Simulationen mit dem Effektivitätskoeffizienten-Modell

Die mit den beiden *Plug-Flow*-Modellen und den zweidimensionalen *Boundary-Layer*- und *Navier-Stokes*-Modellen simulierten Konzentrationsprofile sind Abbildung B.5 zu entnehmen. Man stellt fest, daß die Verwendung von NO als repräsentative Spezies bei der Berechnung der Effektivitätskoeffizienten praktisch keinen Einfluß auf die Umsetzung von C_3H_6 hat: die Spezies wird innerhalb der ersten zwei Zentimeter (einfaches *Plug-Flow*-Modell) bzw. der ersten 7-8 Zentimeter (die restlichen drei Modelle) vollständig verbraucht. Im Gegensatz dazu wird die Umsetzung von NO sowie die Bildung von NO_2 durch den Effektivitätskoeffizienten-Ansatz stark beeinflusst. Katalytische Reaktionen unter Beteiligung der beiden Spezies verlaufen bei 250 °C entlang der gesamten Kanallänge. Analog zu Abschnitt 7.6.1 erkennt man,

7 Vergleich der verschiedenen Transportmodelle zur Simulation katalytischer Kanäle

daß NO und NO₂ bei der einfachen *Plug-Flow*-Simulation am schnellsten gebildet bzw. verbraucht wird. Die Differenzen zwischen den Lösungen, die dieses Modell und die restlichen drei Modelle liefern, sind geringer als die im Fall ohne Diffusionslimitierung innerhalb des Washcoats. Bei unendlich schnellem Stofftransport im porösen Medium ergeben sich Maximaldifferenzen von 30-35 ppm für die beiden untersuchten Temperaturen. Die Maximaldifferenz zwischen den Simulationen mit Effektivitätskoeffizienten übersteigen nicht 12-13 ppm bei 250 °C und bei 350 °C beträgt sie 7-8 ppm. Daraus kann geschlossen werden, daß die Transportlimitierung im beschichteten monolithischen Kanal hauptsächlich durch die Diffusion im Washcoat und nicht durch die radiale Diffusion in der Gasphase bestimmt wird.

Bei 350 °C wird partielles Gleichgewicht zwischen NO und NO₂ bei $z \approx 16$ cm erreicht. Wie erwartet stimmen die Konzentrationen der beiden Spezies am Kanalausgang mit denen aus Abschnitt 7.6.1 überein.

Abbildung B.6 zeigt, daß das zweidimensionale *Navier-Stokes*- und beide dreidimensionalen *Navier-Stokes*-Modelle identische Konzentrationsverläufe liefern. Hierbei sind die C₃H₆- und NO-Konzentrationen aus der zweidimensionalen Simulation ein bißchen höher und die NO₂-Konzentration ein bißchen niedriger als die jeweiligen Konzentrationen aus den dreidimensionalen Simulationen. Die maximale Differenz liegt in der Größenordnung 2-3 ppm und kann als vernachlässigbar betrachtet werden.

Die Oberflächenbedeckungen der Spezies O(Pt), CO(Pt) und NO(Pt) sind in Abbildung B.7 dargestellt. Wie im Abschnitt 7.6.1 unterscheidet sich die Lösung der einfachen *Plug-Flow*-Simulation bei 250 °C beträchtlich von den restlichen drei. Der Unterschied bei 350 °C ist geringer. Das Effektivitätskoeffizienten-Modell wirkt sich auf die Bedeckungsprofile von O(Pt) und NO(Pt) aus, indem es die jeweiligen Kurven aus der Simulation ohne Diffusionslimitierung innerhalb des Washcoats (siehe Abb. B.4) derart „ausdehnt“, daß beide Spezies ihre Gleichgewichtskonzentrationen bis hin zum Kanalausgang nicht erreichen. Der Einfluß auf CO(Pt) ist nicht so signifikant: bei 250 °C wird diese Spezies innerhalb von 3 (einfaches *Plug-Flow*-Modell) bzw. 7 Zentimetern (die restlichen Modelle) nach dem Kanaleintritt komplett verbraucht.

7.6.3 Simulationen mit den Reaktions-Diffusions-Modellen

Die Differenzen zwischen den einfachen *Plug-Flow*-Simulationen und den restlichen drei Simulationen nehmen deutlich ab, wenn das Kanalmodell mit den Reaktions-Diffusions-Modellen gekoppelt wird. Das kann durch die stärker limitierende Wirkung der Diffusion innerhalb des Washcoats im Vergleich zum radialen Stofftransport in der Gasphase erklärt werden. Für die hier untersuchten Spezies ergeben sich Differenzen von maximal 5-6 ppm zwischen den einzelnen Modellen bei 250 °C aus

7.6 Vergleich der katalytischen Kanalmodelle

Abbildung B.8. Bei 350 °C beträgt die maximale Differenz ca. 10 ppm für C₃H₆ bzw. 5 ppm für NO und NO₂. Die Diffusion im porösen Medium verlangsamt die Umsetzung/Bildung der Gasphasenspezies beträchtlich. C₃H₆ wird erst am Kanalausgang verbraucht (250 °C) bzw. bei $z \approx 12$ cm (350 °C). Für NO und NO₂ ist die simulierte Kanallänge bei beiden Temperaturen zu kurz, damit sie einen partiellen Gleichgewichtszustand erreichen können.

Der Vergleich zwischen der zylindersymmetrischen und beiden quadratischen *Navier-Stokes*-Modellen zeigt auch hier eine sehr gute Übereinstimmung, wobei die maximalen Differenzen 1 ppm nicht übersteigen, siehe Abb. B.9. Die einzige Ausnahme ist die Konzentration von Propen bei 350 °C. Im Gegensatz zu den Berechnungen ohne Diffusionslimitierung (Abb. B.3) und mit Effektivitätskoeffizienten (Abb. B.6), wo die dreidimensionalen Modelle ein bißchen niedrigere Werte als das zweidimensionale liefern, ist hier die mit dem zweidimensionalen Modell ermittelte C₃H₆-Konzentration höher als die anderen zwei. Dabei nimmt die Differenz entlang des Kanals kontinuierlich zu und am Kanalausgang erreicht sie 4 ppm.

Die mit Hilfe der eindimensionalen und zweidimensionalen Reaktions-Diffusions-Modelle berechneten Bedeckungsprofile von Pt(S), O(Pt), CO(Pt) und NO(Pt) sind für 250 °C in Abbildung B.10 verglichen. Die präsentierten Ergebnisse sind aus der *Boundary-Layer*-Simulation mit dem eindimensionalen Reaktions-Diffusions-Modell und aus der zweidimensionalen *Navier-Stokes*-Simulation mit zweidimensionalem Reaktions-Diffusions-Modell. Beide Berechnungen liefern identische zweidimensionale Bedeckungsprofile, bei denen wesentlich höhere radiale als axiale Gradienten beobachtet werden. Der Abbildung kann entnommen werden, daß der Anteil der freien Oberflächenplätze in radialer Richtung steigt, bis ein konstanter Wert von 1,2 % nach 15 µm erreicht wird. Dieser Wert entspricht dem bereits in Abschnitt 7.6.1 erwähnten Maximalanteil von Pt(S). Die NO(Pt)-Bedeckung nimmt zunächst in radialer Richtung zu, nach ca. 10-20 µm fängt sie an zu sinken, bis sie einen konstanten Wert von 0,1 % erreicht. Auch dieser Wert stimmt mit dem Gleichgewichtswert aus Abschnitt 7.6.1 überein. Man erkennt, daß die axialen Bedeckungsprofile bei den Simulationen ohne Diffusionslimitierung innerhalb des Washcoats und die hier ermittelten radialen Bedeckungsverläufe identisch sind. Im ersten Fall wird die Längenskala des Problems durch den konvektiven Transport in der Gasphase bestimmt, im zweiten Fall durch die Diffusionsgeschwindigkeit im porösen Medium. Die Verteilung von O(Pt) und CO(Pt) im Washcoat ist gleichmäßig: hohe Bedeckungsgradienten werden nur in unmittelbarer Nähe zur Grenze Kanalströmung-Washcoat beobachtet.

Abbildung B.11 stellt die sich aus den zweidimensionalen *Boundary-Layer*- und *Navier-Stokes*-Simulationen ergebenden radialen Konzentrationsprofile der untersuchten Spezies bei $z = 1$ cm dar. Die graue Fläche auf der rechten Seite der Diagramme bezeichnet die Washcoat-Zone. Die *Boundary-Layer*- und *Navier-Stokes*-Lösung stimmen bei 250 °C sowohl in der Gasphase als auch im Washcoat gut

7 Vergleich der verschiedenen Transportmodelle zur Simulation katalytischer Kanäle

überein: die höchsten Differenzen liegen unter 4 ppm und treten nahe der Grenze Kanalströmung-Washcoat (auf der Washcoatseite) auf. Letzteres ist zu erwarten, da in diesem Bereich die höchsten Konzentrationsgradienten auftreten. C_3H_6 wird innerhalb der ersten 20 μm der porösen Schicht umgesetzt, während NO und NO_2 entlang der gesamten Washcoatdicke reagieren.

Bei 350 °C sind die Konzentrationsgradienten an der Grenze Kanalströmung-Washcoat (auf der Washcoatseite) höher und die Differenzen zwischen den *Boundary-Layer*- und *Navier-Stokes*-Lösungen für NO und NO_2 betragen 6-7 ppm. In den Bereichen mit kleinen Gradienten nehmen die Differenzen ab: in der Gasphase übersteigen sie nicht 2 ppm unabhängig von der Spezies und der untersuchten Temperatur.

7.6.4 Vergleich zwischen Simulationen mit verschiedenen Washcoat-Modellen und Experiment.

Wie bereits erwähnt, wurden aufgrund des hohen Rechenaufwands nur die ersten vier Zentimeter der Kanallänge mit dem detaillierten *Navier-Stokes*-Modell simuliert. In den vorherigen Abschnitten 7.6.1-7.6.3 wurde jedoch gezeigt, daß die *Boundary-Layer*-Simulationen identische Konzentrationsverläufe wie die *Navier-Stokes*-Simulationen sowohl in der Gasphase als auch im Washcoat liefern. Demzufolge wurden die Ergebnisse aus den *Boundary-Layer*-Berechnungen für den Vergleich mit den experimentellen Daten ausgewählt. Die gemessenen und die berechneten Konzentrationen der untersuchten Spezies sind in Abb. B.12 verglichen. Darüber hinaus stellt die Abbildung den Vergleich zwischen den hier verwendeten Washcoat-Modellen dar. Die Experimente zeigen eine durch CO und C_3H_6 verursachte leichte Inhibierung der NO-Oxidation und der NO_2 -Bildung. Die Simulationen mit Effektivitätskoeffizienten und mit dem Reaktions-Diffusionsmodell weisen ebenfalls auf eine Inhibierung bei 250 °C hin: im ersten Zentimeter des Kanals bleiben die Konzentrationen der beiden Spezies nahezu konstant. Der Abbildung kann weiterhin entnommen werden, daß das Effektivitätskoeffizienten-Modell keinen signifikanten Einfluß auf die C_3H_6 -Umsetzung hat. Die sich aus den Berechnungen mit unendlich schnellem Transport im Washcoat und mit Effektivitätskoeffizienten ergebenden Konzentrationsverläufe von Propen stimmen sowohl miteinander als auch mit dem Experiment gut überein. Die C_3H_6 -Kurve aus der Simulation mit dem Reaktions-Diffusion-Modell liegt hingegen wesentlich höher: bei 250 °C weicht sie von dem gemessenen Verlauf ab, während bei 350 °C sie mit ihm besser übereinstimmt als die anderen zwei simulierten Kurven. Die Berechnung ohne Transportlimitierung im Washcoat liefert deutlich schnellere Umsetzung von NO und Bildung von N_2 als die experimentell ermittelten Daten. Die sich aus den Simulationen mit Transportlimitierung im Washcoat ergebenden Lösungen für beide Spezies stimmen bei 250 °C

7.6 Vergleich der katalytischen Kanalmodelle

sowohl miteinander als auch mit dem Experiment gut überein. Bei 350 °C weichen beide Lösungen voneinander ab, wobei die mit dem Reaktions-Diffusions-Modell näher zu den gemessenen Daten als die mit dem Effektivitätskoeffizienten-Modell liegt. Die berechneten NO- und NO₂-Konzentrationen sind unabhängig vom verwendeten Washcoat-Modell höher als die experimentell ermittelten.

Aus den in Abbildung B.12 präsentierten Ergebnissen kann geschlossen werden, daß das fundierte Verständnis der in Abgaskatalysatoren ablaufenden Prozesse eine detaillierte Betrachtung des Stofftransports im Washcoat erfordert. Man stellt fest, daß die Simulation mit dem rechenaufwendigen Reaktions-Diffusions-Modell die experimentellen Daten am besten reproduziert. Durch die Verwendung eines nulldimensionalen Effektivitätskoeffizienten-Modells läßt sich die Diffusionslimitierung im porösen Medium zwar berücksichtigen, hierbei ist jedoch Vorsicht bei der Auswahl der repräsentativen Spezies geboten. In der vorliegenden Studie wurden die Effektivitätskoeffizienten bezogen auf NO berechnet, was zu einer guten Übereinstimmung der Lösung mit der mit dem Reaktions-Diffusions-Modell führt. Simulationen mit dem häufig als repräsentative Spezies verwendeten Kohlenmonooxid prognostizieren beispielsweise eine unplausibel hohe Transportlimitierung: die Konzentrationen von C₃H₆ und NO entlang des Kanals liegen wesentlich höher bzw. die von NO₂ wesentlich tiefer als die in Abbildung B.12 dargestellten simulierten und gemessenen Verläufe.

Abbildung B.13 vergleicht die mit Hilfe des *Boundary-Layer*-Modells ermittelten Konzentrationsprofile der untersuchten Spezies für den Fall ohne Transportlimitierung im Washcoat und für den Fall der Kopplung mit dem Reaktions-Diffusions-Modell bei 250 °C. Der Einfluß der Diffusionslimitierung durch den Washcoat ist ersichtlich: der Reaktions-Diffusions-Ansatz zeigt eine beträchtlich verlangsamte Umsetzung von C₃H₆ und NO bzw. Bildung von NO₂ entlang der Kanallänge. Bei denselben Bedingungen liefert die jeweilige Simulation mit dem Effektivitätskoeffizienten-Modell ein Konzentrationsprofil von Propen, der diesem aus der Berechnung ohne Transportlimitierung ähnlich ist. Im Gegensatz dazu sind die Profile der beiden Stickoxide, NO und NO₂, identisch mit diesen aus der Simulation mit dem Reaktions-Diffusions-Modell.

Der Vergleich zwischen den Bedeckungsverläufen von O(S), CO(S) und NO(S) aus den Simulationen mit unendlich schnellem Transport und mit dem Effektivitätskoeffizienten-Modell kann Abbildung B.14 entnommen werden. Man stellt fest, daß die durch beide Modelle ermittelten Bedeckungen entlang des Kanals zu gleichen Gleichgewichtswerten konvergieren, wobei die Lösung mit Effektivitätskoeffizienten für alle Oberflächenspezies den entsprechenden Wert früher erreicht. Der Einfluß der durch Effektivitätskoeffizienten beschriebenen Transportlimitierung ist hierbei am deutlichsten bei der NO(S)-Bedeckung zu erkennen: bei 250 °C prognostiziert die Berechnung mit Effektivitätskoeffizienten, daß heterogene Reaktionen unter Be-

teilung von NO(S) bis hin zum Kanalausgang stattfinden.

7.6.5 Dreidimensionale Transporteffekte

Die gemittelten Konzentrationsverläufe der untersuchten Spezies aus den zwei- und dreidimensionalen *Navier-Stokes*-Berechnungen wurden bereits in den Abschnitten 7.6.1-7.6.3 verglichen. Dort wurde gezeigt, daß die Lösungen für C₃H₆, NO und NO₂ aus den axialsymmetrischen Simulationen mit denen der dreidimensionalen Simulationen gut übereinstimmen. Abbildung B.15 präsentiert die Konzentrationsprofile im Quadratkanal mit geraden Ecken bei 250 °C, die unter der Annahme unendlich schnellen Stofftransports im Washcoat (Teilbilder a, c und e) und durch Kopplung mit dem dreidimensionalen Reaktions-Diffusions-Modell (Teilbilder b, d und f) ermittelt wurden. Die Konturplots stellen ein Viertel der Gasphasenströmung dar. Aus Gründen der Anschaulichkeit wurden die Konzentrationsverläufe innerhalb des Washcoats im Fall des dreidimensionalen Reaktions-Diffusions-Modells hier nicht gezeigt. Abbildung B.16 präsentiert den selben Vergleich für den Quadratkanal mit abgerundeten Ecken. Aus beiden Bildern folgt, daß die Umsetzung von C₃H₆ und NO bzw. Bildung von NO₂ in den Ecken am schnellsten erfolgt. Das ist zu erwarten, weil in diesen Bereichen die Beiträge der senkrecht zueinander stehenden Grenzflächen sich überlagern. Die Umsetzung bzw. Bildung der untersuchten Spezies nimmt mit zunehmendem Abstand von den Ecken ab und erreicht in der Mitte der Kanalseiten das Minimum. Dieser Effekt ist bei den Kanalmodellen mit geraden Ecken mit dem Reaktions-Diffusions-Modell stärker ausgeprägt. Die Geometrie des Kanals mit abgerundeten Ecken nähert sich der eines Zylinderkanalmodells, bei dem der Effekt infolge der axialen Symmetrie nicht mehr auftritt.

Der oben beschriebene Effekt kann auch in Abbildung B.17 gesehen werden. Die Konturplots zeigen die Konzentrationsverläufe der drei untersuchten Spezies im Kanalquerschnitt bei $z = 1$ cm für die folgenden vier Fälle:

- Kanalmodell mit abgerundeten Ecken gekoppelt mit dem Reaktions-Diffusions-Modell (oben links, siehe auch Abb. 7.2.f),
- Kanalmodell mit abgerundeten Ecken und unendlich schnellem Stofftransport innerhalb des Washcoats (unten links, siehe auch Abb. 7.2.e),
- Kanalmodell mit geraden Ecken gekoppelt mit dem Reaktions-Diffusions-Modell (oben rechts, siehe auch Abb. 7.2.c),
- Kanalmodell mit geraden Ecken und unendlich schnellem Stofftransport innerhalb des Washcoats (unten rechts, siehe auch Abb. 7.2.b).

7.6 Vergleich der katalytischen Kanalmodelle

Von jedem der aufgeführten Modelle wird je ein Viertel dargestellt, wobei beide schwarzen Linien die Symmetrieflächen bezeichnen. Die Berechnungen mit unendlich schnellem Stofftransport im Washcoat liefern ähnliche Konzentrationsprofile: in der Nähe von der Kanalmitte sind die Konturlinien kreisförmig. Mit zunehmender Entfernung von der Kanalmitte gehen die Konturlinien in geradlinige Segmente über. Im Fall des mit dem Reaktions-Diffusions-Modell gekoppelten Kanalmodells mit geraden Ecken wird ebenfalls ein Übergang von kreisförmigen zu geradlinigen Konturen beobachtet. Bei dem Kanalmodell mit abgerundeten Ecken und unendlich schnellem Stofftransport bleiben dagegen die Konturlinien in der Gasphase kreisförmig. Dies ist auf das Zusammenspiel folgender zwei Faktoren zurückzuführen:

- die Geometrie des Kanals mit abgerundeten Ecken weist Ähnlichkeit zu der eines Zylinderkanals auf,
- die Transportlimitierung im porösen Washcoat überwiegt über die in der Gasphase.

Den Simulationen mit dem Reaktions-Diffusions-Modell ist zu entnehmen, daß im Washcoat die Konturlinien konstanter Konzentration parallel zur Grenzfläche Kanalströmung-Washcoat verlaufen. Propen wird hierbei innerhalb von wenigen Mikrometern verbraucht, während NO und NO₂ erst in einer Entfernung von 30-40 µm von der Grenzfläche Kanalströmung-Washcoat vollständig umgesetzt bzw. gebildet werden.

7.6.6 Vergleich der Rechenzeiten

Tabellen 7.2 und 7.3 präsentieren die sich bei den hier betrachteten Simulationen ergebenden Rechenzeiten. Alle Berechnungen wurden mit AMD Athlon(tm) 64 X2 Dual Core Processor 4200+ (2.2 GHz, 2 GB RAM) unter Suse Linux 9.3 durchgeführt. Man stellt fest, daß die Simulationen ohne Transportlimitierung im Washcoat und mit dem Effektivitätskoeffizienten-Modell einen ähnlichen Rechenaufwand erfordern: Sekunden bei den *Plug-Flow*- und *Boundary-Layer*-Modellen, 20-30 Minuten bei dem zweidimensionalen *Navier-Stokes*-Modell und 5-7 Stunden bei den dreidimensionalen *Navier-Stokes*-Modellen.

Die Berechnungen mit den Reaktions-Diffusions-Modellen dauern wesentlich länger. Beiden Tabellen ist zu entnehmen, daß die zwei- und dreidimensionalen Probleme bei 350 °C aufgrund ihrer größeren Steifheit wesentlich rechenaufwändiger als die bei 250 °C sind. Die dreidimensionalen Simulationen bei 350 °C mußten mit den entsprechenden Lösungen für 250 °C initialisiert werden, weil die Initialisierung mit den Eingangsbedingungen zu Konvergenzschwierigkeiten führte. Die zweidimensionalen *Navier-Stokes*-Simulationen dauerten ca. 13 Stunden bei 250 °C

7 Vergleich der verschiedenen Transportmodelle zur Simulation katalytischer Kanäle

bzw. 43 Stunden bei 350 °C. Die dreidimensionalen Simulationen dauerten einige Tage. Solche relativ langen Rechenzeiten sind bedingt durch die hohe Volumenelementendichte an der Grenze Kanalströmung-Washcoat. In diesem Bereich mußte eine feine Vernetzung vorgenommen werden, um die Konvergenz der Lösung zu gewährleisten. Der Rechenaufwand bei den *Plug-Flow*-Modellen gekoppelt mit dem Reaktions-Diffusions-Modell liegt für beide Temperaturen in der selben Größenordnung: 10-12 Minuten.

7.6 Vergleich der katalytischen Kanalmodelle

Tab. 7.2: Vergleich der Rechenzeiten für 250 °C

Washcoat Modell	Kanalströmungsmodell					
	<i>Plug-Flow</i>	<i>Plug-Flow</i> mit STK ¹	<i>Boundary-Layer</i>	2D <i>Navier-Stokes</i>	3D <i>Navier-Stokes</i> gerade Ecken	3D <i>Navier-Stokes</i> abgerundete Ecken
unendlich schneller Stofftransport	5 s	7 s	16 s	21 min	7 h 72 min	6 h 49 min
Effektivitätskoeffizienten-Modell	6 s	9 s	16 s	24 min	5 h 38 min	4 h 45 min
Reaktions-Diffusions-Modell	11 min 33 s	12 min 8 s	1 h 13 min	13 h 5 min	83 h 20 min	81 h 35 min

¹ Stofftransportkoeffizienten

7 Vergleich der verschiedenen Transportmodelle zur Simulation katalytischer Kanäle

Tab. 7.3: Vergleich der Rechenzeiten für 350 °C

Washcoat Modell	Kanalströmungsmodell					
	<i>Plug-Flow</i>	<i>Plug-Flow</i> mit STK ¹	<i>Boundary-Layer</i>	2D <i>Navier-Stokes</i>	3D <i>Navier-Stokes</i> gerade Ecken	3D <i>Navier-Stokes</i> abgerundete Ecken
unendlich schneller Stofftransport	7 s	7 s	27 s	20 min	7 h 5 min	6 h 30 min
Effektivitätskoeffizienten-Modell	13 s	13 s	23 s	21 min	6 h 0 min	5 h 3 min
Reaktions-Diffusions-Modell	10 min 1 s	12 min 8 s	3 h 2 min	43 h 33 min	47 h 35 min ²	48 h 5 min ²

¹ Stofftransportkoeffizienten

² Initialisierung mit der jeweiligen Lösung für 250 °C

8 Zusammenfassung

Die Technologien zur katalytischen Abgasnachbehandlung werden heutzutage in Hinsicht der sich ständig verschärfenden Emissionsgrenzwerte und der steigenden Preise von Edelmetallen kontinuierlich weiterentwickelt und optimiert. Hierfür ist ein gutes Verständnis der in den Katalysatorsystemen ablaufenden Prozesse erforderlich. Numerische Simulationen erweisen sich als ein hilfreiches Werkzeug zur Untersuchung des komplexen Wechselspiels dieser Prozesse. Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die numerische Modellierung monolithischer Abgaskatalysatoren, indem diverse Prozeßparameter, Transportmodelle sowie elementare heterogene Reaktionsmechanismen, die den exakten Ablauf der chemischen Vorgänge auf molekularer Ebene beschreiben, betrachtet werden. Die Simulationen wurden unter Verwendung von DETCHEM durchgeführt. Dieses Programmpaket bietet Schnittstellen zu detaillierten Transport- und Reaktionsmodellen, die mit verschiedenen übergeordneten Reaktormodellen gekoppelt werden können. Dadurch ist es möglich, sowohl stationäre reaktive Strömungen in Einzelkanälen als auch das transiente Verhalten des gesamten monolithischen Katalysators zu beschreiben.

Zunächst wurde im Rahmen einer Kooperation mit der Firma *Emitec GmbH* eine Parameterstudie durchgeführt, die sich mit dem Einfluß verschiedener Modellparameter auf die Umsetzung der Schadstoffkomponenten im Abgaskatalysator befaßt. Die Untersuchung stellt die Grundlagen der heutzutage verbreiteten Katalysatoren mit geschlossen-zelligen laminaren sowie mit radial-offenen „turbulenten“ Kanälen dar und zeigt, daß für ein hocheffektives Katalysatorsystem eine Optimierung bezüglich aller Teilschritte der heterogenen Katalyse erforderlich ist. Das transiente Verhalten des Gesamtmonolithen und die Temperaturverteilung in den einzelnen Monolithkanälen waren hier nicht relevant, so daß nur ein stationärer isothermer Zylinderkanal betrachtet wurde. Untersucht wurde der Temperaturbereich von 200 bis 800 °C. Mit Erhöhung der Temperatur wird die Geschwindigkeit der Schadstoffumsetzung zunehmend durch den äußeren Stofftransport limitiert. Das hier verwendete Simulationsprogramm DETCHEM^{CHANNEL} berücksichtigt den äußeren Stofftransport, indem die zylindersymmetrische Kanalströmung mit Hilfe eines zweidimensionalen *Boundary-Layer*-Modells beschrieben wird. Um eine möglichst große Allgemeingültigkeit der vorliegenden Analyse zu gewährleisten, wurde ein aus 24 heterogenen Elementarreaktionen bestehender Mechanismus verwendet.

Die Berechnungen wurden unter der Annahme durchgeführt, daß die Mantelfläche

des Kanals mit Pt-Atomen ($F_{\text{cat}/\text{geo}} = 1$) vollständig bedeckt ist. Dabei weisen die untersuchten Schadstoffkomponenten unterschiedliche Reaktivitäten auf. Kohlenmonoxid ist reaktiver als Methan, so daß Light-Off bei dieser Spezies bei wesentlich niedrigeren Temperaturen auftritt als bei Methan. Die zehnfache Erhöhung des geometrischen Faktors $F_{\text{cat}/\text{geo}}$ führt zur Senkung beider Light-Off-Temperaturen um mehr als 100 K. Die durch die Reaktionskinetik und durch die Porendiffusion kontrollierten Temperaturbereiche werden dabei kleiner, der durch den äußeren Stofftransport kontrollierte Bereich wird dementsprechend größer. Die Erhöhung der Edelmetallbeladung (d. h. von $F_{\text{cat}/\text{geo}}$) führt zu einer Erhöhung des Katalysatorpreises, weshalb eine Optimierung des Umsatzverhaltens hinsichtlich dieses Parameters nur begrenzt möglich ist.

Ein weiterer untersuchter Optimierungsparameter war die Temperatur, bei der der Katalysator betrieben wird. Im Hochtemperaturbereich werden die Schadstoffspezies infolge der hohen Reaktionsgeschwindigkeiten praktisch vollständig in den gasphasennahen Washcoat-Zonen umgesetzt. Das Edelmetall in den wandnahen Washcoat-Zonen bleibt ungenutzt. Dadurch bietet sich die Möglichkeit, die Washcoat-Dicke und damit die Edelmetallmenge zu reduzieren. Andererseits altern Abgaskatalysatoren schneller bei höheren Temperaturen. Es stellt sich weiterhin heraus, daß bei gleicher Washcoat-Dicke die effektiv genutzte Kanallänge nicht linear von der Temperatur abhängt. Daraus folgt, daß die Temperatur nur in bestimmten Grenzen variiert werden kann.

Ein Parameter, der das Umsatzverhalten des monolithischen Katalysators beträchtlich beeinflußt, ist die Porengrößenverteilung im Washcoat. Hohe Makroporenanteile ermöglichen eine bessere Ausnutzung der aufgebrachten katalytischen Komponente, die maximal erreichbare Oberflächenvergrößerung ist jedoch beschränkt. Durch hohe Mikroporenanteile können zwar große aktive Oberflächen realisiert werden, die wandnahen Washcoat-Bereiche bleiben infolge der großen Porendiffusionslimitierung nicht zugänglich. Dementsprechend ist bei Bestimmung der optimalen Porengrößenverteilung die Washcoat-Dicke mit zu berücksichtigen. Die Effektivität des Katalysators läßt sich zusätzlich verbessern, indem die Washcoatdicke bei gleichbleibenden Edelmetallbeladung und Dispersion verringert wird. Das ist bei den Simulationen, wo die höchsten radialen Konzentrationsgradienten im Washcoat auftreten, am deutlichsten zu sehen.

Eine Möglichkeit zur Umsatzerhöhung im Bereich des äußeren Stofftransports stellen die aus Longitudinal-strukturierten-Kanälen (LS-Träger) oder perforierten Folien bestehenden Katalysatoren dar, entwickelt von der Firma *Emitec GmbH*. Dabei wird der äußere Stofftransport durch lokale Turbulenzeffekte intensiviert. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Intensivierung mit Hilfe eines idealen Strömungsrohr-Modells (*Plug-Flow-Modells*) simuliert, bei dem die empirisch ermittelten Stofftransportkoeffizienten mit einem zusätzlichen Faktor multipliziert

wurden. Hierfür wurde das Program DETCHEM^{PLUG} verwendet. Die Simulationsergebnisse zeigten, daß das mit der Erhöhung des Stoffübergangs in der Gasphase verbundene Optimierungspotential durch die Porendiffusion im Washcoat teilweise limitiert wird.

Im Rahmen eines weiteren Projektes wurde die thermische Alterung von Drei-Wege-Katalysatoren untersucht. Hierbei wurde ein numerisches Simulationsmodell entwickelt, das qualitative Aussagen über den Alterungszustand der Katalysatoren ermöglicht. Ausgangspunkt der Studie waren unter verschiedenen Bedingungen experimentell gealterten Katalysatoren. Die experimentellen Daten wurden von einem Industriepartner zur Verfügung gestellt. Die verwendeten Katalysatoren wurden nach drei Methoden gealtert: Alterung mit Enthalpieeintrag, homogene Alterung und dynamische Alterung. Je nach Alterungsbedingungen wurden unterschiedliche Temperaturverläufe entlang der Katalysatoren gemessen. Die Modellierung erfolgte unter der Annahme, daß ein direkter Zusammenhang zwischen den sich infolge der exothermen chemischen Reaktionen ergebenden Temperaturprofilen und der Menge der katalytisch aktiven Komponente besteht und daß vor der Alterung alle untersuchten Katalysatoren gleiche Beladungen und Dispersionen hatten. Die Alterungszustände wurden bestimmt, indem die Dispersion (der geometrische Faktor $F_{\text{cat}/\text{geo}}$) entlang der Katalysatoren variiert wurde, so daß die gemessenen und simulierten Temperaturprofile miteinander übereinstimmen. Das transiente Verhalten der hier untersuchten Drei-Wege-Katalysatoren wurde mit Hilfe des Programms DETCHEM^{MONOLITH} unter Einbeziehung eines globalen Reaktionsmechanismus simuliert, der CO-Oxidation, C₃H₈-Oxidation, H₂-Oxidation, Wasserdampfreformierung und NO-Reduktion berücksichtigt. Die Berechnungen wurden ohne Vorkenntnis der Alterungsbedingungen durchgeführt, um die Vorhersage der jeweiligen Alterungszustände nicht zu beeinflussen.

In der ersten Phase der Studie wurde eine instationäre Voruntersuchung ohne chemische Reaktionen vorgenommen. Hier spielte der Alterungszustand der verwendeten Katalysatoren keine Rolle. Ein heißes nicht reaktives Gasgemisch wurde durch die Katalysatoren geleitet. Aufgrund der gemessenen instationären Konzentrationsprofile konnten die für die Simulation erforderlichen thermischen Materialparameter (Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität) der Drei-Wege-Katalysatoren bestimmt und der Einfluß der Wärmeverluste abgeschätzt werden. Hierbei wurde festgestellt, daß Wärmeverluste in der Katalysatormitte praktisch keine Rolle spielen, während bei einer Entfernung von 3 oder mehr Zentimetern von Katalysatormitte sie nicht mehr vernachlässigbar sind. Um die Wärmeverluste nicht exakt ermitteln zu müssen, wurden in der vorliegenden Studie nur die Meßwerte aus der Katalysatormitte in die weitere Analyse mit einbezogen.

In der zweiten Phase der Studie wurden zusätzlich chemische Reaktionen berück-

sichtigt. Simuliert wurden die drei gealterten Katalysatoren sowie ein neuer Katalysator, die vom realen ottomotorischen Abgas durchströmt wurden. Der neue Katalysator wurde modelliert, um die kinetischen Parameter des verwendeten globalen Mechanismus anzupassen. Sowohl das Experiment als auch die Simulation zeigen einen nichtlinearen Temperaturenanstieg entlang des nicht gealterten Katalysators: die höchsten Temperaturgradienten treten in der Nähe des Reaktoreingangs auf. Aus dem sich ergebenden Temperaturprofil wird ersichtlich, daß die Umsetzung der Schadstoffkomponenten NO, CO und Kohlenwasserstoffe innerhalb der ersten 4 Zentimeter Reaktorlänge abgeschlossen ist. Es zeigte sich, daß der mit Enthalpieeintrag gealterte Katalysator am schwächsten gealtert war: im Bereich der höchsten Temperaturgradienten ($z = 0 - 0,5$ cm), wo die größten Umsätze erzielt werden, konnte keine signifikante Abnahme der katalytisch aktiven Oberfläche gefunden werden. Für den restlichen Bereich wurde eine Dispersion von 50 % bezogen auf den neuen Katalysator angenommen. Trotz des Verlustes an katalytisch aktiver Substanz war die Reaktorlänge ausreichend, damit die Schadstoffkomponenten vollständig umgesetzt werden. Im Fall des homogen gealterten Katalysators konnte die Simulation eine nahezu gleichmäßige Dispersion von ca. 40 % bezogen auf den neuen Katalysator entlang des gesamten Katalysators zeigen. Hierbei konnte eine Zunahme der CO-Konzentration von 0,3-0,4 Mol.-% am Reaktorausgang sowohl beim Experiment als auch bei der Simulation festgestellt werden, während die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe und NO im Vergleich zu denen am Ausgang des neuen Katalysators sich nur geringfügig änderten. Als am stärksten gealtert erwies sich der dynamisch gealterte Katalysator. Die Simulation lieferte signifikante Verluste an katalytischem Material entlang der gesamten Reaktorlänge: hier genügte eine maximal angenommene Dispersion von 23 % bezogen auf den neuen Katalysator. Darüber hinaus wurden verglichen mit dem neuen Katalysator erhöhte CO-, NO- und HC-Konzentrationen am Ausgang gemessen bzw. berechnet.

Die Untersuchung der gealterten Katalysatoren zeigte, daß die vom Industriepartner vorgeschlagene Methode zur Beurteilung des Alterungszustandes von Drei-Wege-Katalysatoren prinzipiell einsetzbar ist. Die Alterung führt zu Änderungen des Temperaturprofils, die sich mit der Abnahme der katalytischen Aktivität korrelieren lassen. Numerische Simulationen ermöglichen also die Beschreibung des Temperaturverlaufs mit axial variierender Dispersion. Eine wichtige Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode ist, daß die untersuchten Katalysatoren identische Eigenschaften (Beladung, Dispersion, Washcoatdicke und Washcoatporengrößenverteilung) im nicht gealterten Zustand besitzen. Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Dispersionsprofils ergaben sich aus den relativ kleinen Temperaturänderungen in der zweiten Hälfte der Katalysatoren: die Schadstoffkomponenten wurden größtenteils in der ersten Hälfte der Katalysatoren bereits umgesetzt. In der zweiten Hälfte werden verhältnismäßig geringe Mengen dieser Komponenten

umgesetzt, was die eindeutigen Rückschlüsse über die Dispersionsverteilung in diesem Bereich erschwerte. Eine prinzipielle Lösung dieses Problems wäre, die zylindersymmetrischen Katalysatoren so umzudrehen, daß der Ausgang zum Eingang wird, und die Experimente und Simulationen zu wiederholen. Dies war im vorliegenden Fall aus konstruktiven Gründen jedoch nicht möglich. Ein nächster Schritt bei der Untersuchung der gealterten Katalysatoren wäre es, die Temperatur- bzw. Dispersionsprofile innerhalb der Monolithen nicht nur in axialer Richtung sondern auch entlang der radialen Monolithachse zu beschreiben. Für den hier verwendeten experimentellen Aufbau müssen jedoch die exakten Wärmeverluste im Katalysator bekannt sein. Eine Alternative dafür bieten unter adiabatischen Bedingungen durchgeführte Laborexperimente. Stationäre Betriebsbedingungen und einfachere Gasgemische können die Untersuchung zusätzlich vereinfachen.

Der letzte Teil der Arbeit analysiert die verschiedenen numerischen Modelle zur Simulation reaktiver Strömungen in monolithischen Abgaskatalysatoren unter Einbeziehung eines Elementarmechanismus. Hierbei werden ein-, zwei- und dreidimensionale Kanalströmungsmodelle unter isothermen stationären Bedingungen miteinander verglichen. Drei verschiedene Kanalgeometrien wurden in Betracht gezogen: Kanäle mit kreisförmigen Querschnitt, mit quadratischem Querschnitt mit geraden Ecken und mit quadratischem Querschnitt mit abgerundeten Ecken. Der Einfluß der Diffusionslimitierung innerhalb des Washcoats wurde durch ein vereinfachtes null-dimensionales Effektivitätskoeffizientenmodell sowie durch detaillierte Reaktions-Diffusions-Modelle berücksichtigt. Die Berechnungen wurden mit Hilfe der Softwarepakete DETCHEM und FLUENT durchgeführt. Insgesamt 18 Modelle wurden hier untersucht: die Komplexität der Modelle variiert vom allgemeinen eindimensionalen *Plug-Flow*-Modell mit unendlich schnellem Stofftransport im Washcoat bis zu dreidimensionalem *Navier-Stokes*-Kanalmodell gekoppelt mit dreidimensionalem Reaktions-Diffusions-Modell. Dementsprechend ergeben sich Rechenzeiten von wenigen Sekunden bis zu einigen Tagen auf einem Desktop-PC.

Die bei den zwei- und dreidimensionalen Simulationen verwendeten *Navier-Stokes*-Modelle beschreiben die reaktive Strömung vollständig aus Sicht der Strömungsmechanik. Sie sind aber am rechenaufwendigsten. Der *Boundary-Layer*-Ansatz reduziert den Rechenaufwand erheblich, indem die axiale Diffusion vernachlässigt wird. Dabei liefert dieser Ansatz identische Ergebnisse wie das *Navier-Stokes*-Modell. Durch die Anwendung des eindimensionalen *Plug-Flow*-Modells mit unendlich schnellem Stofftransport im Washcoat läßt sich die Simulation in wenigen Sekunden abschließen. Das Modell liefert jedoch wesentlich schnellere Umsetzung/Bildung der Hauptedukte/-produkte im Vergleich zu den anderen verwendeten Modellen. Die Erweiterung des *Plug-Flow*-Modells durch Stofftransportkoeffizienten erhöht die Genauigkeit der Lösung. Die Stofftransportkoeffizienten müssen aber mit

Vorsicht verwendet werden, weil sie aus empirischen Relationen abgeleitet werden.

Desweiteren wurde gezeigt, daß die Transportlimitierung innerhalb des Washcoats einen großen Einfluß auf das Umsatzverhalten des monolithischen Katalysators hat. Das nulldimensionale Effektivitätskoeffizientenmodell ist nicht rechenintensiv, seine allgemeine Anwenbarkeit ist jedoch fraglich, weil es sich auf manche Konzentrationsverläufe nur geringfügig auswirkt (im vorliegenden Fall vom C_3H_6), während detaillierte Reaktions-Diffusions-Modelle auf einen starken Einfluß der Diffusionslimitierung hinweisen. Darüber hinaus muß die repräsentative Spezies mit Vorsicht gewählt werden, denn sie kann die Simulationsergebnisse stark beeinflussen. Von allen hier betrachteten Washcoat-Modellen haben die Reaktions-Diffusions-Modelle den größten Rechenaufwand. Sie stimmen dafür aber auch mit den experimentellen Daten am besten überein. Die Simulationen mit dem Reaktions-Diffusions-Modell zeigen weiterhin, daß die Transportlimitierung innerhalb des Washcoats den Einfluß des äußeren Stofftransports auf das Umsatzverhalten erheblich verringert.

Die zwei- und dreidimensionalen *Navier-Stokes*-Berechnungen liefern identische Spezies-Konzentrationsprofile. Daraus kann geschossen werden, daß sich dreidimensionale Kanalgeometrien durch weniger rechenaufwendige zweidimensionale Zylinderkanäle approximieren lassen. Dies kann bei Simulationen mit dem Reaktions-Diffusions-Modell vorteilhaft sein, wo Konvergenzschwierigkeiten bei hohen Temperaturen aufgrund der hohen Konzentrationsgradienten an der Grenze Kanalströmung-Washcoat zu erwarten sind.

Die oben dargelegten Schlußfolgerungen beziehen sich auf ein chemisches System mit relativ niedrigen Oberflächenreaktionsgeschwindigkeiten infolge der niedrigen Temperaturen und der geringen Eduktkonzentrationen. Bei hohen Temperaturen und Konzentrationen der reagierenden Spezies, Bedingungen unter denen auch Gasphasenreaktionen stattfinden, ist zu erwarten, daß die hier gemachten Annahmen nicht mehr gültig sind (z. B. bei partieller oder vollständiger Oxidation von Kohlenwasserstoffen in mit Edelmetall beschichteten Monolithen). In solchen Fällen muß die zunehmende Rolle des äußeren Stofftransports in der Gasphase berücksichtigt werden.

Die hier präsentierten Simulationswerkzeuge ermöglichen detaillierte Studien über die physikalischen und chemischen Vorgänge in monolithischen Autoabgaskatalysatoren. In der vorliegenden Arbeit wurde mit ihrer Hilfe die Rolle des Stofftransports analysiert. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse können zur Optimierung der Form des Kanals bzw. des Washcoats sowie bezüglich der katalytischen Beladung verwendet werden, um maximale Umsätze mit so wenig katalytisch aktiver Komponente wie möglich zu erreichen. Darüber hinaus können die hier dargestellten Modelle leicht erweitert werden, um die Effekte bei räumlich inhomogen aufgebracht katalytischer Komponente (den sogenannten *zone coatings*) oder den Einfluß von und die Wechselwirkung zwischen mehreren katalytischen Komponenten in monolithischen

Strukturen zu untersuchen.

A Reaktionsmechanismen

A.1 Methanoxidation auf Platin

Reaktion	A [cm,mol,s]	[-]	E_a [kJ·mol ⁻¹]
1. $H_2+Pt(S)+Pt(S)\rightarrow H(Pt)+H(Pt)$	$S_0 = 0,046$	$\mu_{Pt(S)} = -1,0$	0,00
2. $H+Pt(S)\rightarrow H(Pt)$	$S_0 = 1,000$		0,00
3. $O_2+Pt(S)+Pt(S)\rightarrow O(Pt)+O(Pt)$	$1,800\times 10^{+21}$	$\beta = -0,5$	0,00
4. $O_2+Pt(S)+Pt(S)\rightarrow O(Pt)+O(Pt)$	$S_0 = 0,023$		0,00
5. $CH_4+Pt(S)+Pt(S)\rightarrow CH_3(Pt)+H(Pt)$	$S_0 = 0,010$	$\mu_{Pt(S)} = 0,3$	0,00
6. $O+Pt(S)\rightarrow O(Pt)$	$S_0 = 1,000$		0,00
7. $H_2O+Pt(S)\rightarrow H_2O(Pt)$	$S_0 = 0,750$	$\mu_{Pt(S)} = 1,0$	0,00
8. $CO+Pt(S)\rightarrow CO(Pt)$	$S_0 = 0,840$		0,00
9. $OH+Pt(S)\rightarrow OH(Pt)$	$S_0 = 1,000$	$\mu_{Pt(S)} = 1,0$	0,00
10. $H(Pt)+H(Pt)\rightarrow Pt(S)+Pt(S)+H_2$	$3,700\times 10^{+21}$		67,40
11. $O(Pt)+O(Pt)\rightarrow Pt(S)+Pt(S)+O_2$	$3,700\times 10^{+21}$	$\epsilon_{H(Pt)} = 6,0$	213,00
12. $H_2O(Pt)\rightarrow H_2O+Pt(S)$	$1,000\times 10^{+13}$		$\epsilon_{O(Pt)} = 60,0$
13. $OH(Pt)\rightarrow OH+Pt(S)$	$1,000\times 10^{+13}$		192,80
14. $CO(Pt)\rightarrow CO+Pt(S)$	$1,000\times 10^{+13}$		125,50
15. $CO_2(Pt)\rightarrow CO_2+Pt(S)$	$1,000\times 10^{+13}$		20,50
16. $O(Pt)+H(Pt)\rightleftharpoons OH(Pt)+Pt(S)$	$3,700\times 10^{+21}$		11,50
17. $H(Pt)+OH(Pt)\rightleftharpoons H_2O(Pt)+Pt(S)$	$3,700\times 10^{+21}$		17,40
18. $OH(Pt)+OH(Pt)\rightleftharpoons H_2O(Pt)+O(Pt)$	$3,700\times 10^{+21}$		48,20
19. $CO(Pt)+O(Pt)\rightarrow CO_2(Pt)+Pt(S)$	$3,700\times 10^{+21}$		105,00
20. $C(Pt)+O(Pt)\rightarrow CO(Pt)+Pt(S)$	$3,700\times 10^{+21}$		62,80
21. $CO(Pt)+Pt(S)\rightarrow C(Pt)+O(Pt)$	$1,000\times 10^{+18}$		184,00
22. $CH_3(Pt)+Pt(S)\rightarrow CH_2(Pt)+H(Pt)$	$3,700\times 10^{+21}$		20,00
23. $CH_2(Pt)+Pt(S)\rightarrow CH(Pt)+H(Pt)$	$3,700\times 10^{+21}$		20,00
24. $CH(Pt)+Pt(S)\rightarrow C(Pt)+H(Pt)$	$3,700\times 10^{+21}$		20,00

Reaktionsmechnismus für die Methanoxidation auf Pt [24, 26]

S_0 - Haftkoeffizient [-]

μ_i - Änderung der Reaktionsordnung [-]

ϵ_i - bedeckungsabhängige Aktivierungsenergie [kJ·mol⁻¹]

Die Oberflächenplatzdichte des Platins beträgt $\Gamma_{cat} = 2,72 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$

A.2 C₃H₆-, CO- und NO-Oxidation und NO-Reduktion auf Platin

A.2 C₃H₆-, CO- und NO-Oxidation und NO-Reduktion auf Platin

Reaktion	A [cm,mol,s]	[-]	E _a [kJ·mol ⁻¹]
1. C ₃ H ₆ +Pt(S)+Pt(S)→C ₃ H ₆ (Pt)	S ₀ = 0,980		0,00
2. C ₃ H ₆ (Pt)→Pt(S)+Pt(S)+C ₃ H ₆	3,688×10 ⁺¹²		74,37
3. C ₃ H ₆ +Pt(S)+O(Pt)→C ₃ H ₅ (Pt1)+OH(Pt)	S ₀ = 0,050		0,00
4. C ₃ H ₅ (Pt1)+OH(Pt)→O(Pt)+Pt(S)+C ₃ H ₆	3,700×10 ⁺²¹	μ _{Pt(S)} = -0,9	31,00
5. CH ₄ +Pt(S)+Pt(S)→CH ₃ (Pt)+H(Pt)	S ₀ = 0,010		0,00
6. O ₂ +Pt(S)+Pt(S)→O(Pt)+O(Pt)	S ₀ = 0,070		0,00
7. O(Pt)+O(Pt)→Pt(S)+Pt(S)+O ₂	3,218×10 ⁺²¹		224,71
8. H ₂ +Pt(S)+Pt(S)→H(Pt)+H(Pt)	S ₀ = 0,046		ε _{O(Pt)} = 120,0 0,00
9. H(Pt)+H(Pt)→Pt(S)+Pt(S)+H ₂	2,121×10 ⁺²¹	μ _{Pt(S)} = -1,0	69,11
10. H ₂ O+Pt(S)→H ₂ O(Pt)	S ₀ = 0,750		ε _{H(Pt)} = 6,0 0,00
11. H ₂ O(Pt)→Pt(S)+H ₂ O	5,013×10 ⁺¹³		49,16
12. CO ₂ +Pt(S)→CO ₂ (Pt)	S ₀ = 0,005		0,00
13. CO ₂ (Pt)→Pt(S)+CO ₂	3,565×10 ⁺¹⁰		23,66
14. CO+Pt(S)→CO(Pt)	S ₀ = 0,840		0,00
15. CO(Pt)→Pt(S)+CO	2,126×10 ⁺¹³		136,19
16. NO+Pt(S)→NO(Pt)	S ₀ = 0,850		ε _{CO(Pt)} = 33,0 0,00
17. NO(Pt)→Pt(S)+NO	2,047×10 ⁺¹²		80,74
18. NO ₂ +Pt(S)→NO ₂ (Pt)	S ₀ = 0,900		0,00
19. NO ₂ (Pt)→Pt(S)+NO ₂	1,438×10 ⁺¹³		60,99
20. N ₂ O+Pt(S)→N ₂ O(Pt)	S ₀ = 0,025		0,00
21. N ₂ O(Pt)→Pt(S)+N ₂ O	1,287×10 ⁺¹⁰		0,73
22. N(Pt)+N(Pt)→Pt(S)+Pt(S)+N ₂	3,700×10 ⁺²¹		113,90
23. C ₃ H ₆ (Pt)→C ₃ H ₅ (Pt)+H(Pt)	1,000×10 ⁺¹³		ε _{CO(Pt)} = 75,0 75,40
24. C ₃ H ₅ (Pt)+H(Pt)→C ₃ H ₆ (Pt)	3,665×10 ⁺²¹		48,80
25. C ₃ H ₅ (Pt)+Pt(S)→C ₂ H ₃ (Pt)+CH ₂ (Pt)	3,700×10 ⁺²¹		108,20
26. C ₂ H ₃ (Pt)+CH ₂ (Pt)→C ₃ H ₅ (Pt)+Pt(S)	3,665×10 ⁺²¹		3,34
27. C ₂ H ₃ (Pt)+Pt(S)→CH ₃ (Pt)+C(Pt)	3,700×10 ⁺²¹		46,00
28. CH ₃ (Pt)+C(Pt)→C ₂ H ₃ (Pt)+Pt(S)	3,719×10 ⁺²¹		46,45
29. CH ₃ (Pt)+Pt(S)→CH ₂ (Pt)+H(Pt)	1,262×10 ⁺²²		70,40

A Reaktionsmechanismen

Reaktion	A [cm,mol,s]	[-]	E_a [kJ·mol ⁻¹]
30. CH ₂ (Pt)+H(Pt)→CH ₃ (Pt)+Pt(S)	2,943×10 ⁺²²		0,41
31. CH ₂ (Pt)+Pt(S)→CH(Pt)+H(Pt)	7,000×10 ⁺²²		59,20
32. CH(Pt)+H(Pt)→CH ₂ (Pt)+Pt(S)	8,110×10 ⁺²¹		0,71
33. CH(Pt)+Pt(S)→C(Pt)+H(Pt)	3,090×10 ⁺²²		0,00
34. C(Pt)+H(Pt)→CH(Pt)+Pt(S)	5,792×10 ⁺²¹		128,87
35. C ₃ H ₅ (Pt1)+O(Pt)→C ₃ H ₄ (Pt1)+OH(Pt)	5,000×10 ⁺²¹		70,00
36.* C ₃ H ₄ (Pt)+4O(Pt)+2Pt(S)→3C(Pt)+ 4OH(Pt)	2,500×10 ⁺⁶⁴	$\mu_{O(Pt)} = -3,0$ $\mu_{Pt(s)} = -1,0$	0,00
37. C ₂ H ₃ (Pt)+O(Pt)→CH ₃ CO(Pt)+Pt(S)	3,700×10 ⁺¹⁹		62,30
38. CH ₃ CO(Pt)+Pt(S)→C ₂ H ₃ (Pt)+O(Pt)	7,894×10 ⁺²⁰		191,39
39. CH ₃ (Pt)+CO(Pt)→CH ₃ CO(Pt)+Pt(S)	3,700×10 ⁺²¹		$\epsilon_{O(Pt)} = -60,0$ 82,90
40. CH ₃ CO(Pt)+Pt(S)→CH ₃ (Pt)+CO(Pt)	1,746×10 ⁺²³		6,12
41. CH ₃ (Pt)+O(Pt)→OH(Pt)+CH ₂ (Pt)	3,700×10 ⁺²¹		$\epsilon_{CO(Pt)} = -33,0$ 36,60
42. OH(Pt)+CH ₂ (Pt)→CH ₃ (Pt)+O(Pt)	2,342×10 ⁺²²		25,98
43. CH ₂ (Pt)+O(Pt)→OH(Pt)+CH(Pt)	3,700×10 ⁺²¹		25,10
44. OH(Pt)+CH(Pt)→CH ₂ (Pt)+O(Pt)	1,163×10 ⁺²¹		26,80
45. CH(Pt)+O(Pt)→OH(Pt)+C(Pt)	3,700×10 ⁺²¹		25,10
46. OH(Pt)+C(Pt)→CH(Pt)+O(Pt)	1,882×10 ⁺²¹		214,16
47. H(Pt)+O(Pt)→OH(Pt)+Pt(S)	3,700×10 ⁺²⁰		70,50
48. OH(Pt)+Pt(S)→H(Pt)+O(Pt)	1,004×10 ⁺²¹		130,69
49. OH(Pt)+H(Pt)→H ₂ O(Pt)+Pt(S)	3,700×10 ⁺²¹		17,40
50. H ₂ O(Pt)+Pt(S)→OH(Pt)+H(Pt)	6,824×10 ⁺²⁰		67,56
51. OH(Pt)+OH(Pt)→H ₂ O(Pt)+O(Pt)	3,700×10 ⁺²¹		48,20
52. H ₂ O(Pt)+O(Pt)→OH(Pt)+OH(Pt)	2,515×10 ⁺²⁰		38,17
53. CO(Pt)+O(Pt)→CO ₂ (Pt)+Pt(S)	3,700×10 ⁺²⁰		108,00
54. CO ₂ (Pt)+Pt(S)→CO(Pt)+O(Pt)	3,964×10 ⁺²¹		$\epsilon_{CO(Pt)} = 33,0$ $\epsilon_{NO(Pt)} = -90,0$ 165,59
55. C(Pt)+O(Pt)→CO(Pt)+Pt(S)	3,700×10 ⁺²¹		$\epsilon_{O(Pt)} = -60,0$ 0,00
56. CO(Pt)+Pt(S)→C(Pt)+O(Pt)	1,664×10 ⁺²¹		$\epsilon_{CO(Pt)} = -33,0$ 205,42
57. CO(Pt)+OH(Pt)→HCOO(Pt)+Pt(S)	3,700×10 ⁺²¹		$\epsilon_{O(Pt)} = -60,0$ 94,20
58. HCOO(Pt)+Pt(S)→CO(Pt)+OH(Pt)	1,333×10 ⁺²¹		0,87
59. HCOO(Pt)+O(Pt)→OH(Pt)+CO ₂ (Pt)	3,700×10 ⁺²¹		0,00

A.2 C₃H₆-, CO- und NO-Oxidation und NO-Reduktion auf Platin

Reaktion	A [cm,mol,s]	[-]	E _a [kJ·mol ⁻¹]
60. OH(Pt)+CO ₂ (Pt)→HCOO(Pt)+O(Pt)	2,787×10 ⁺²¹		151,05
61. HCOO(Pt)+Pt(S)→H(Pt)+CO ₂ (Pt)	3,700×10 ⁺²¹		0,00
62. H(Pt)+CO ₂ (Pt)→HCOO(Pt)+Pt(S)	2,787×10 ⁺²¹		90,05
63. NO(Pt)+Pt(S)→N(Pt)+O(Pt)	5,000×10 ⁺²⁰		107,80
			ε _{CO(Pt)} = -33,0
64. N(Pt)+O(Pt)→NO(Pt)+Pt(S)	9,970×10 ⁺²⁰		122,55
			ε _{O(Pt)} = 60,0
65. O(Pt)+NO→NO ₂ (Pt)	1,963×10 ⁺¹³		111,28
			ε _{O(Pt)} = 60,0
			ε _{CO(Pt)} = -75,0
66. NO ₂ (Pt)→O(Pt)+NO	3,306×10 ⁺¹⁴		115,46
67. N(Pt)+NO(Pt)→N ₂ O(Pt)+Pt(S)	1,000×10 ⁺²¹		90,90
68. N ₂ O(Pt)+Pt(S)→N(Pt)+NO(Pt)	2,876×10 ⁺²⁴		133,13
69. O(Pt)+NO(Pt)→NO ₂ (Pt)+Pt(S)	1,317×10 ⁺¹⁷		133,00
			ε _{CO(Pt)} = -75,0
70. NO ₂ (Pt)+Pt(S)→O(Pt)+NO(Pt)	8,128×10 ⁺¹⁸		58,00
71. H(Pt)+NO(Pt)→OH(Pt)+N(Pt)	1,180×10 ⁺²¹		25,00
			ε _{CO(Pt)} = -80,0
72. OH(Pt)+N(Pt)→H(Pt)+NO(Pt)	6,386×10 ⁺²¹		99,93
73. NO ₂ (Pt)+H(Pt)→OH(Pt)+NO(Pt)	3,930×10 ⁺²¹		20,00
74. OH(Pt)+NO(Pt)→NO ₂ (Pt)+H(Pt)	6,075×10 ⁺²²		175,29

Mechnismus für die C₃H₆-, CO- und NO-Oxidation und NO-Reduktion auf Pt [67, 68]

S₀ - Haftkoeffizient [-]

μ_i - Änderung der Reaktionsordnung [-]

ε_i - bedeckungsabhängige Aktivierungsenergie [kJ·mol⁻¹]

Die Oberflächenplatzdichte des Platins beträgt Γ_{cat} = 2,72 × 10⁻⁹ mol · cm⁻²

* Globalreaktion

B Diagramme und Konturplots

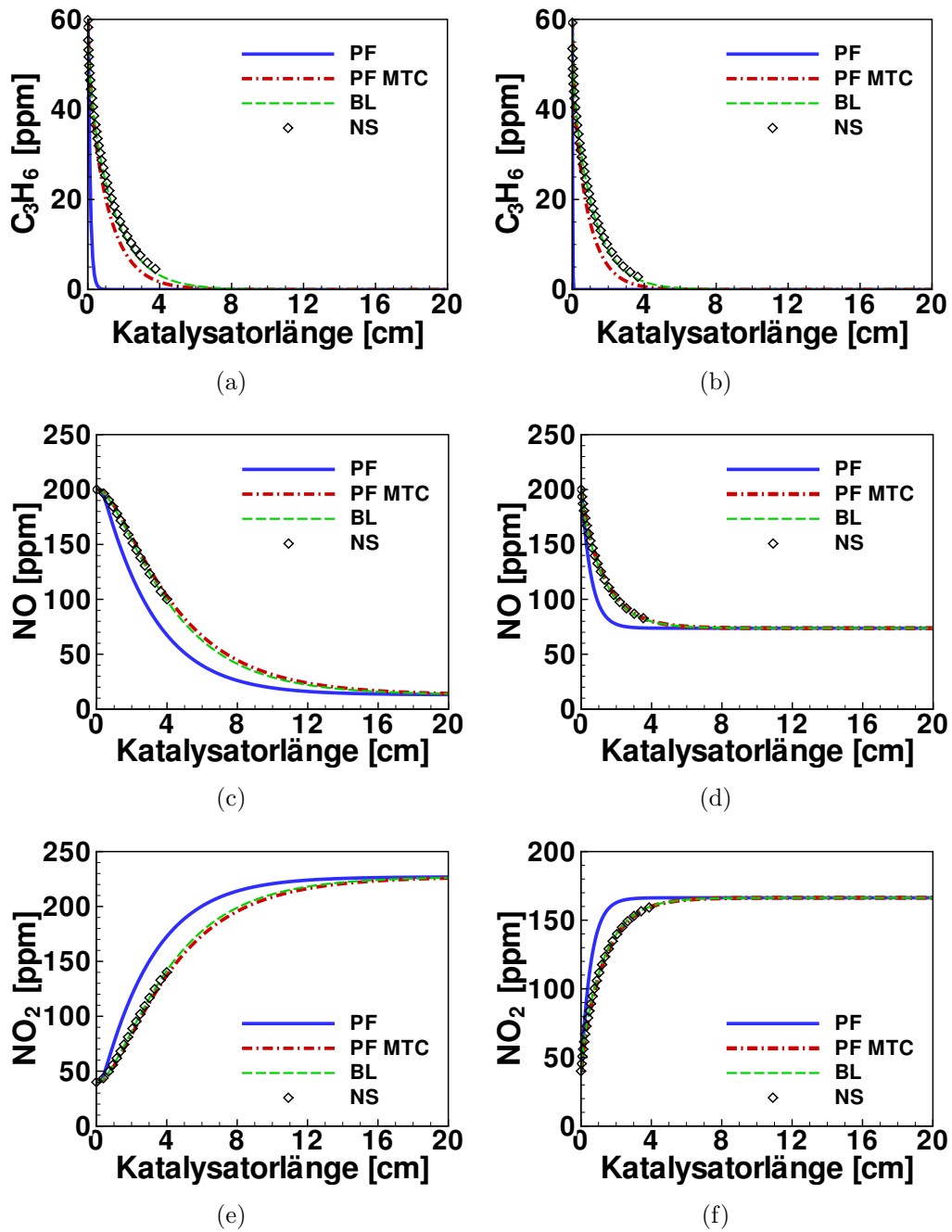
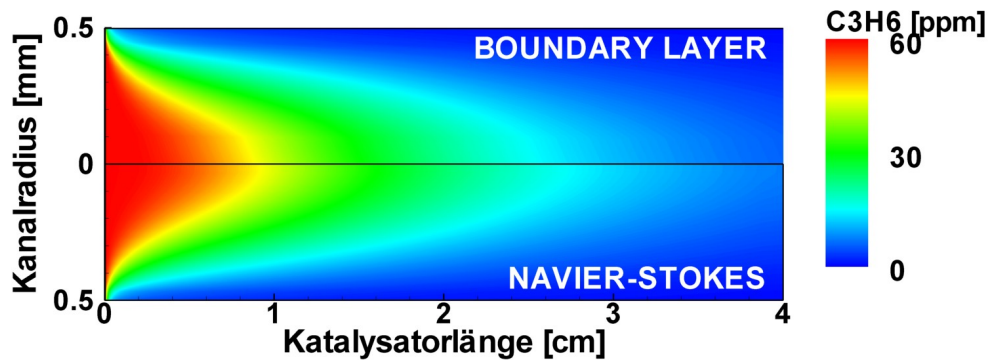
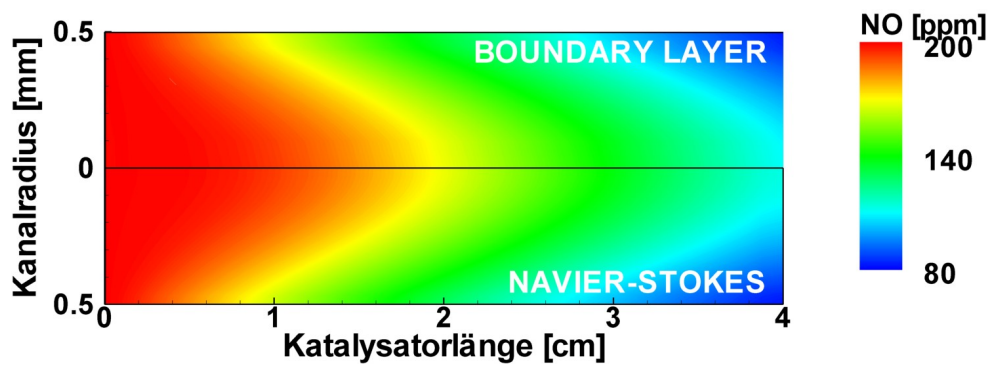


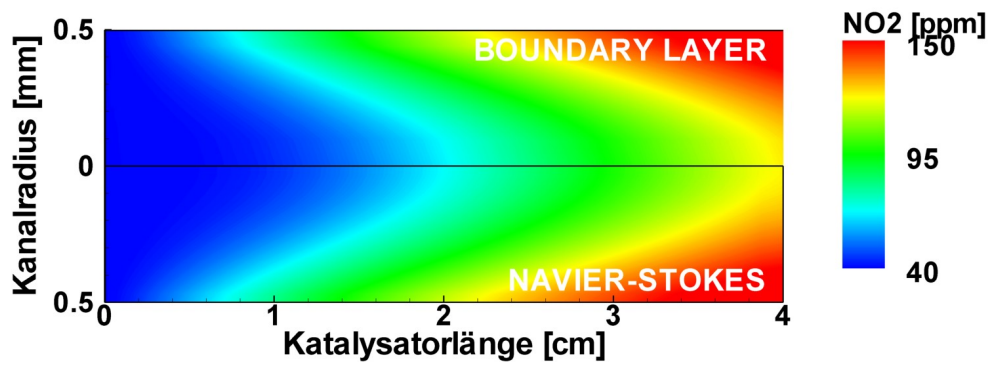
Abb. B.1: Simulationen mit unendlich schnellem Stofftransport im Washcoat. Konzentrationsprofile bei 250 °C (links) und 350 °C (rechts). Vergleichene Modelle: *Plug-Flow-Modell* (PF), *Plug-Flow-Modell mit Stofftransportkoeffizienten* (PF MTC), *Boundary-Layer-Modell* (BL) und zweidimensionales *Navier-Stokes-Modell* (NS).



(a)



(b)



(c)

Abb. B.2: Simulationen mit unendlich schnellem Stofftransport im Washcoat. Konzentrationsprofile bei 250 °C. Vergleichene Modelle: *Boundary-Layer*-Modell und zweidimensionales *Navier-Stokes*-Modell

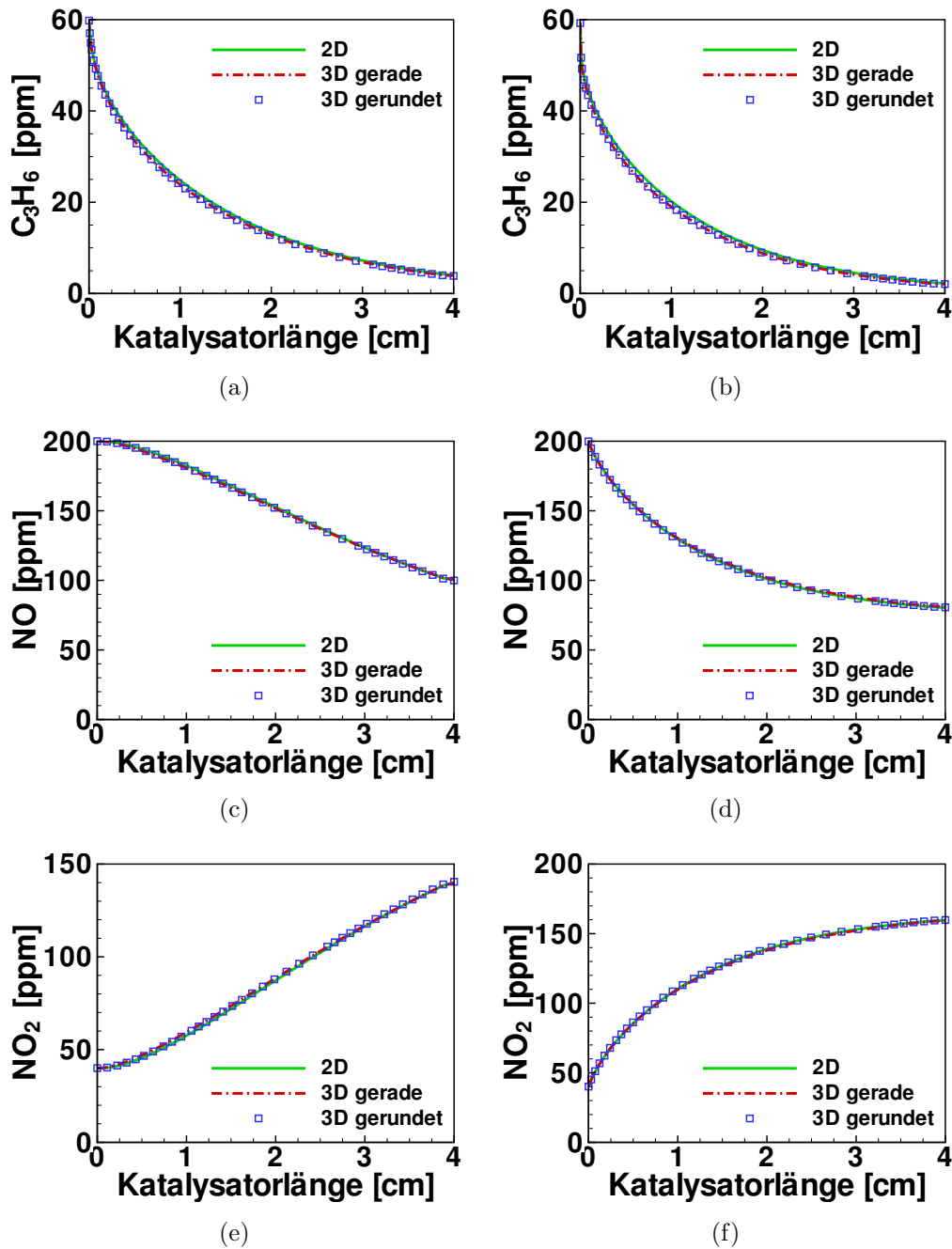


Abb. B.3: Simulationen mit unendlich schnellem Stofftransport im Washcoat. Konzentrationsprofile bei 250 °C (links) und 350 °C (rechts). Vergleichene Modelle: zweidimensionales *Navier-Stokes*-Modell, dreidimensionales *Navier-Stokes*-Modell (gerade Ecken) und dreidimensionales *Navier-Stokes*-Modell (gerundete Ecken)

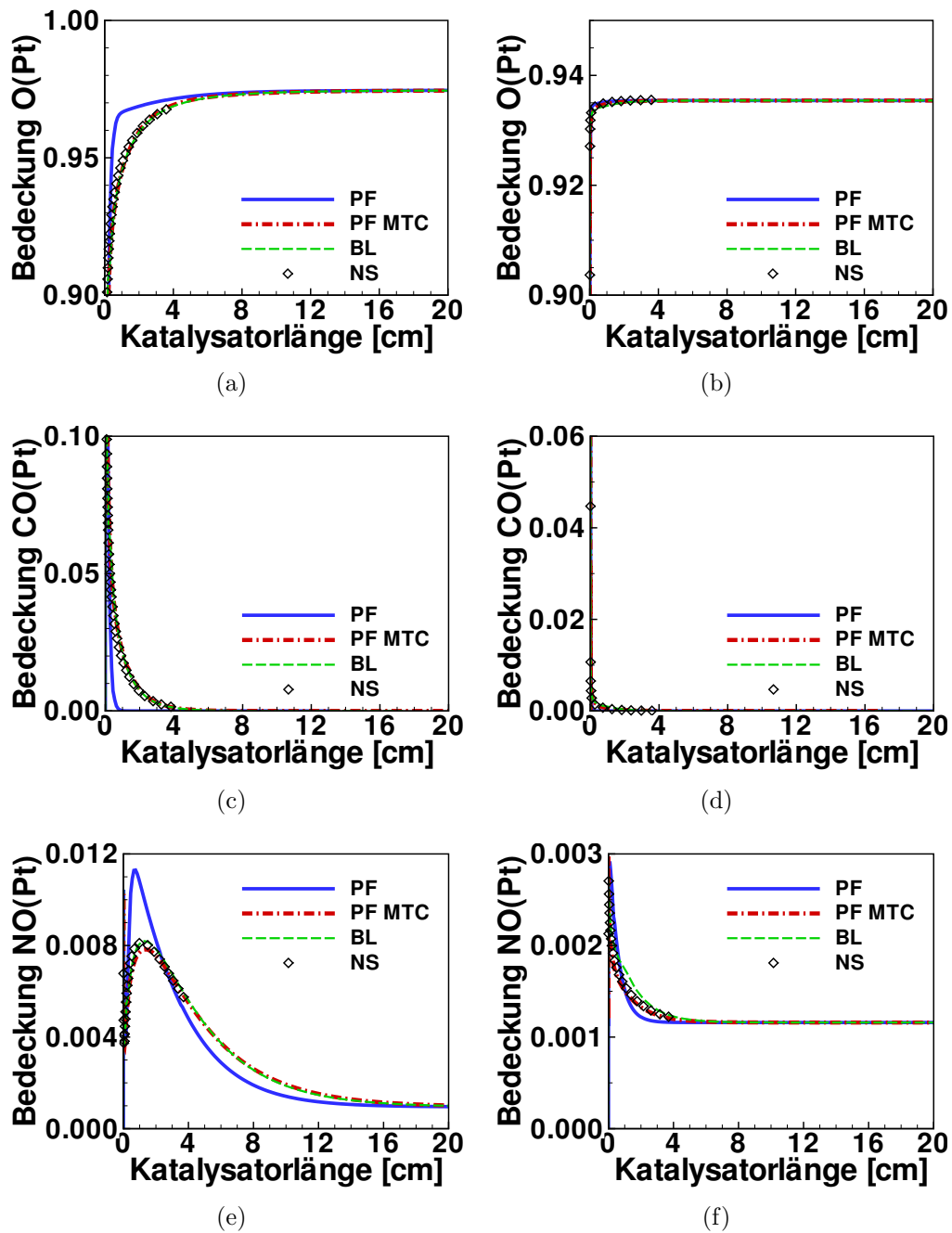


Abb. B.4: Simulationen mit unendlich schnellem Stofftransport im Washcoat. Oberflächenbedeckungen bei 250 °C (links) und 350 °C (rechts). Vergleichene Modelle: *Plug-Flow-Modell* (PF), *Plug-Flow-Modell* mit Stofftransportkoeffizienten (PF MTC), *Boundary-Layer-Modell* (BL) und zweidimensionales *Navier-Stokes-Modell* (NS).

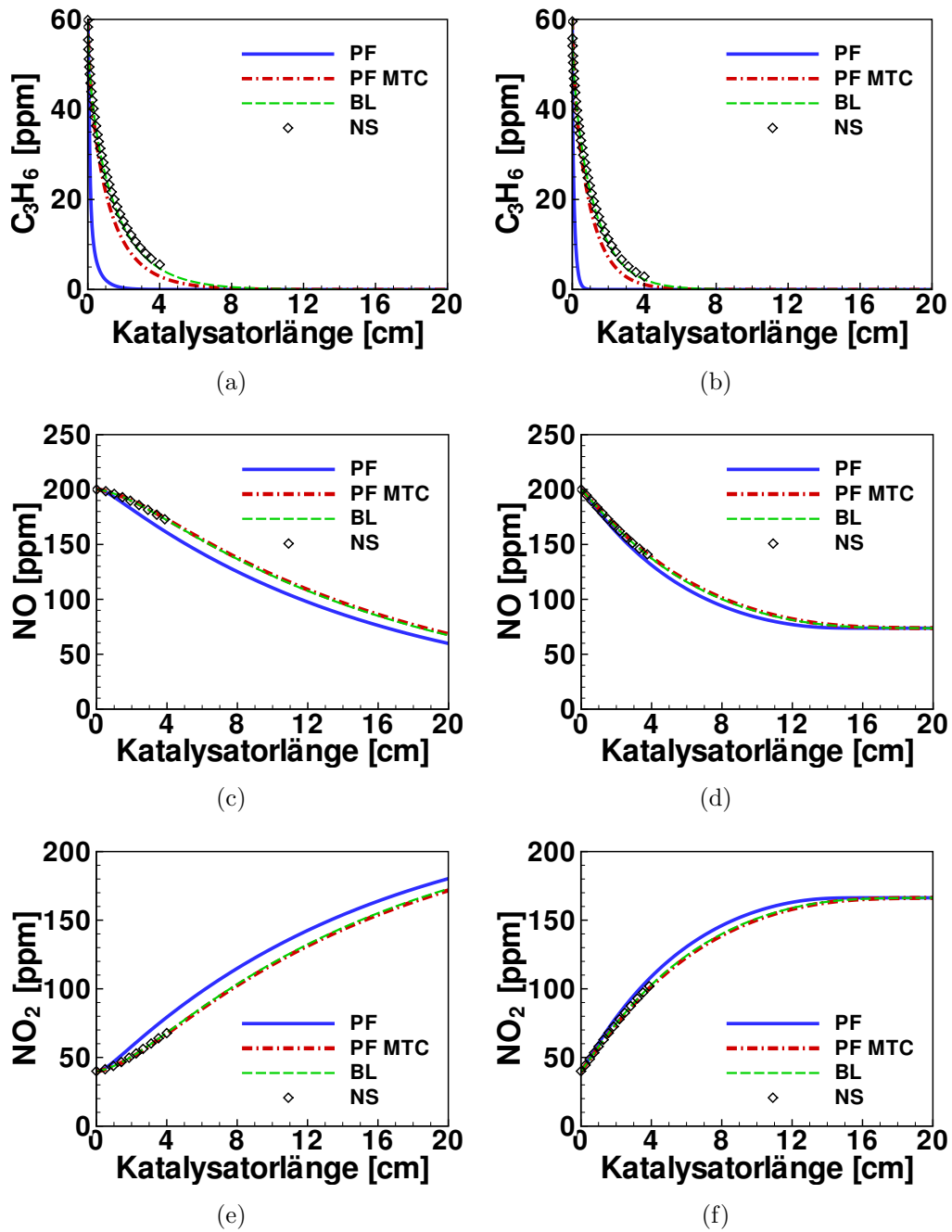


Abb. B.5: Simulationen mit dem Effektivitätskoeffizienten-Modell. Konzentrationsprofile bei 250 °C (links) und 350 °C (rechts). Vergleichene Modelle: *Plug-Flow-Modell* (PF), *Plug-Flow-Modell mit Stofftransportkoeffizienten* (PF MTC), *Boundary-Layer-Modell* (BL) und zweidimensionales *Navier-Stokes-Modell* (NS).

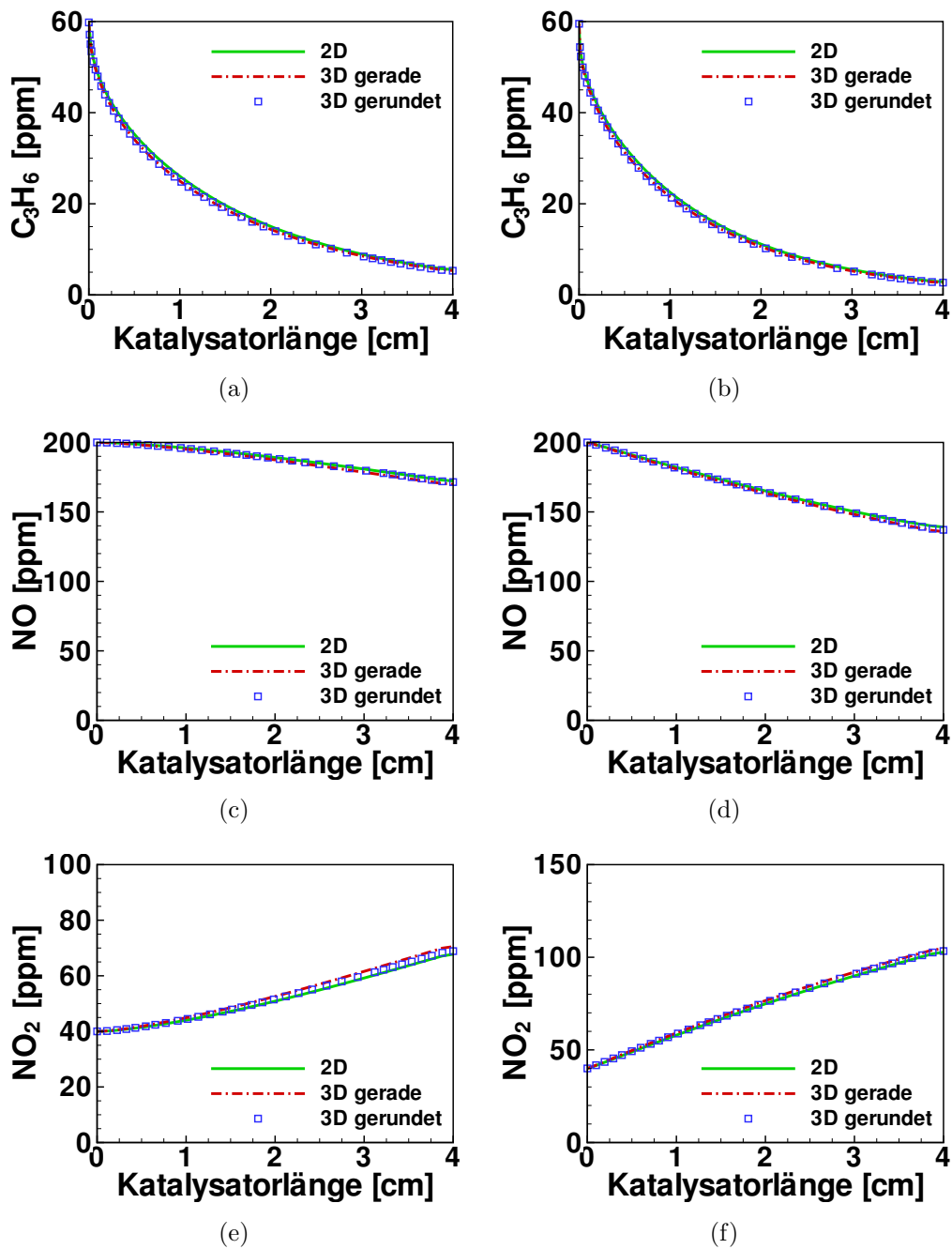


Abb. B.6: Simulationen mit dem Effektivitätskoeffizienten-Modell. Konzentrationsprofile bei 250 °C (links) und 350 °C (rechts). Vergleichene Modelle: zweidimensionales *Navier-Stokes*-Modell, dreidimensionales *Navier-Stokes*-Modell (gerade Ecken) und dreidimensionales *Navier-Stokes*-Modell (gerundete Ecken)

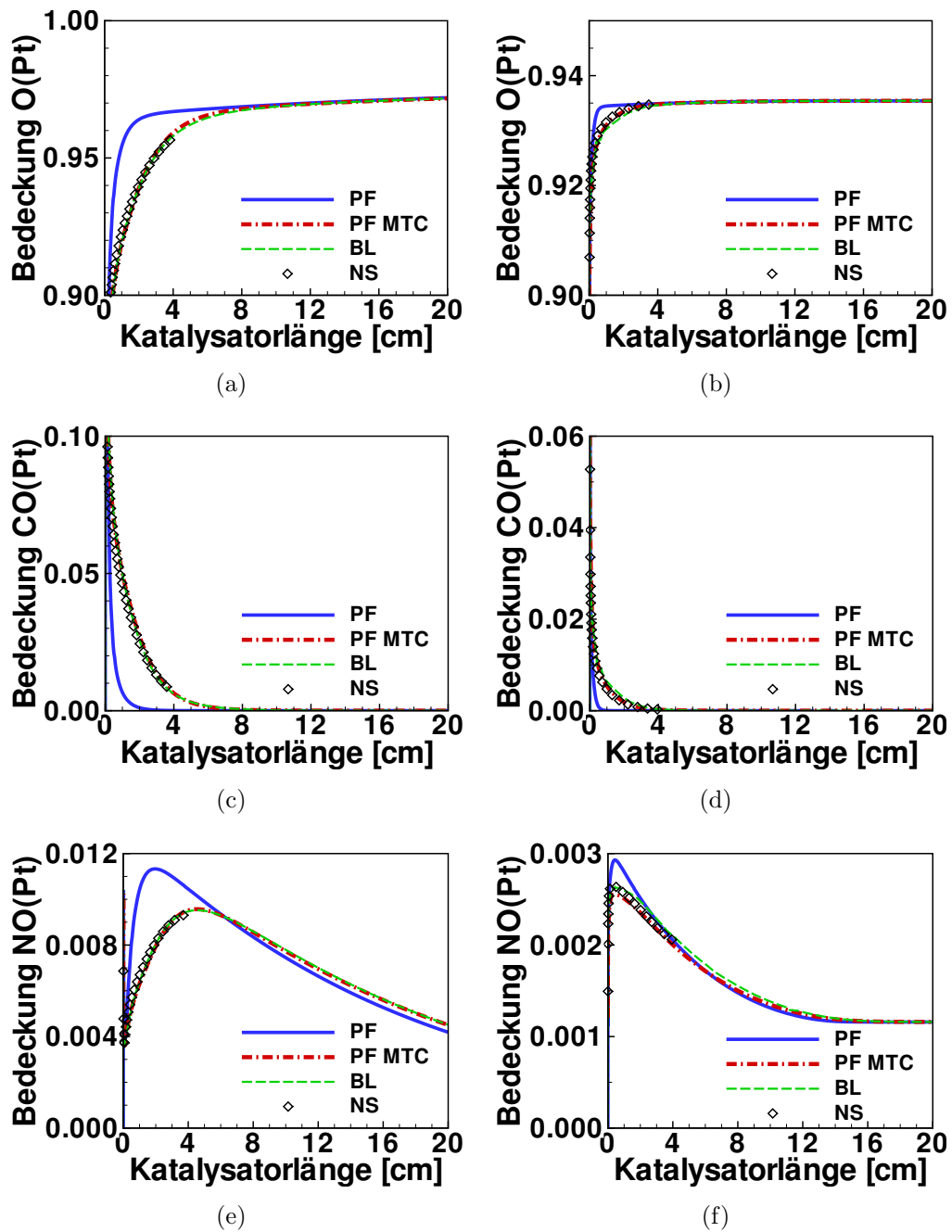


Abb. B.7: Simulationen mit dem Effektivitätskoeffizienten-Modell. Oberflächenbedeckungen bei 250 °C. Vergleichene Modelle: *Plug-Flow-Modell* (PF), *Plug-Flow-Modell* mit Stofftransportkoeffizienten (PF MTC), *Boundary-Layer-Modell* (BL) und zweidimensionales *Navier-Stokes-Modell* (NS).

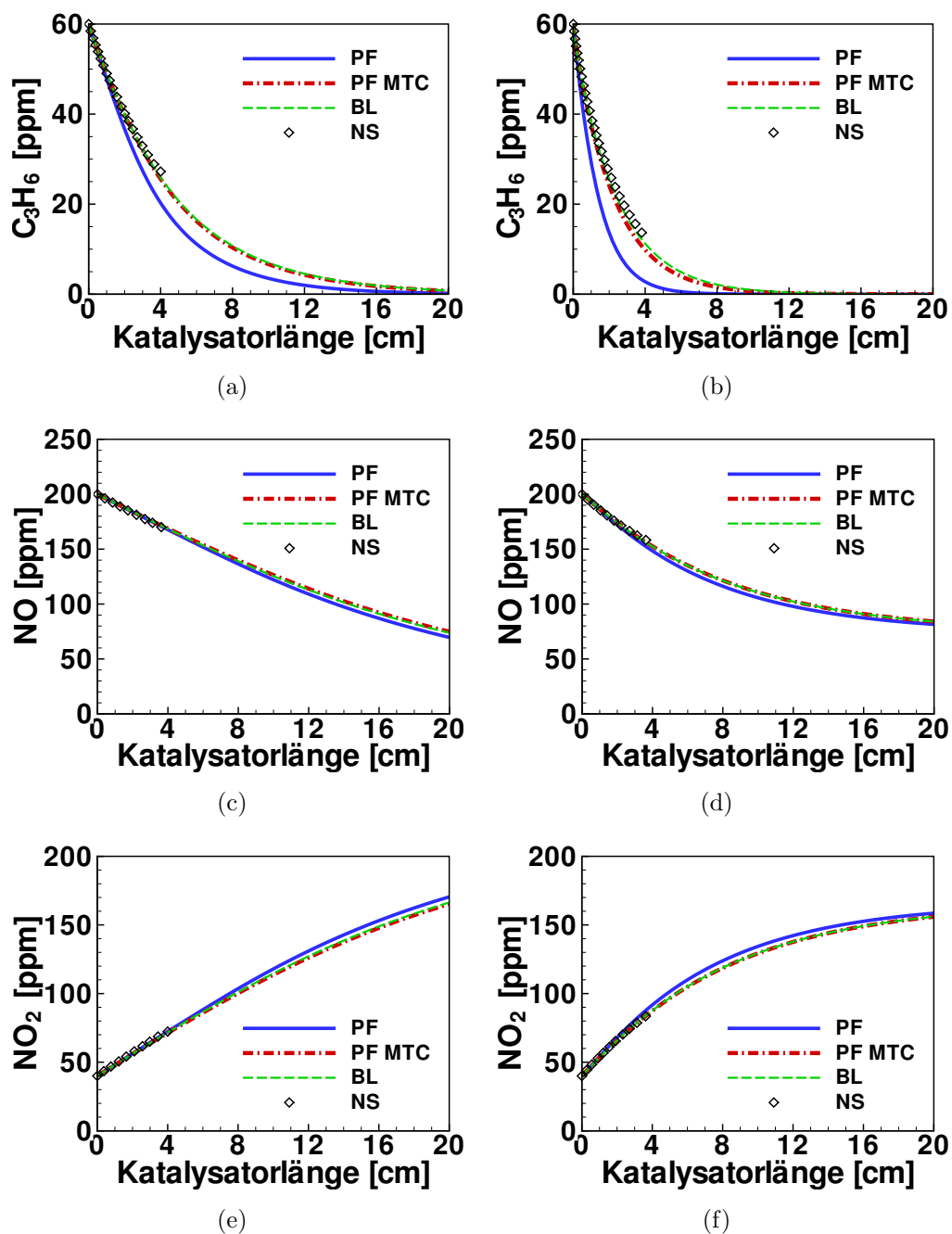


Abb. B.8: Simulationen mit den Reaktions-Diffusions-Modellen. Konzentrationsprofile bei 250 °C (links) und 350 °C (rechts). Vergleichene Modelle: *Plug-Flow-Modell* (PF), *Plug-Flow-Modell mit Stofftransportkoeffizienten* (PF MTC), *Boundary-Layer-Modell* (BL) und zweidimensionales *Navier-Stokes-Modell* (NS).

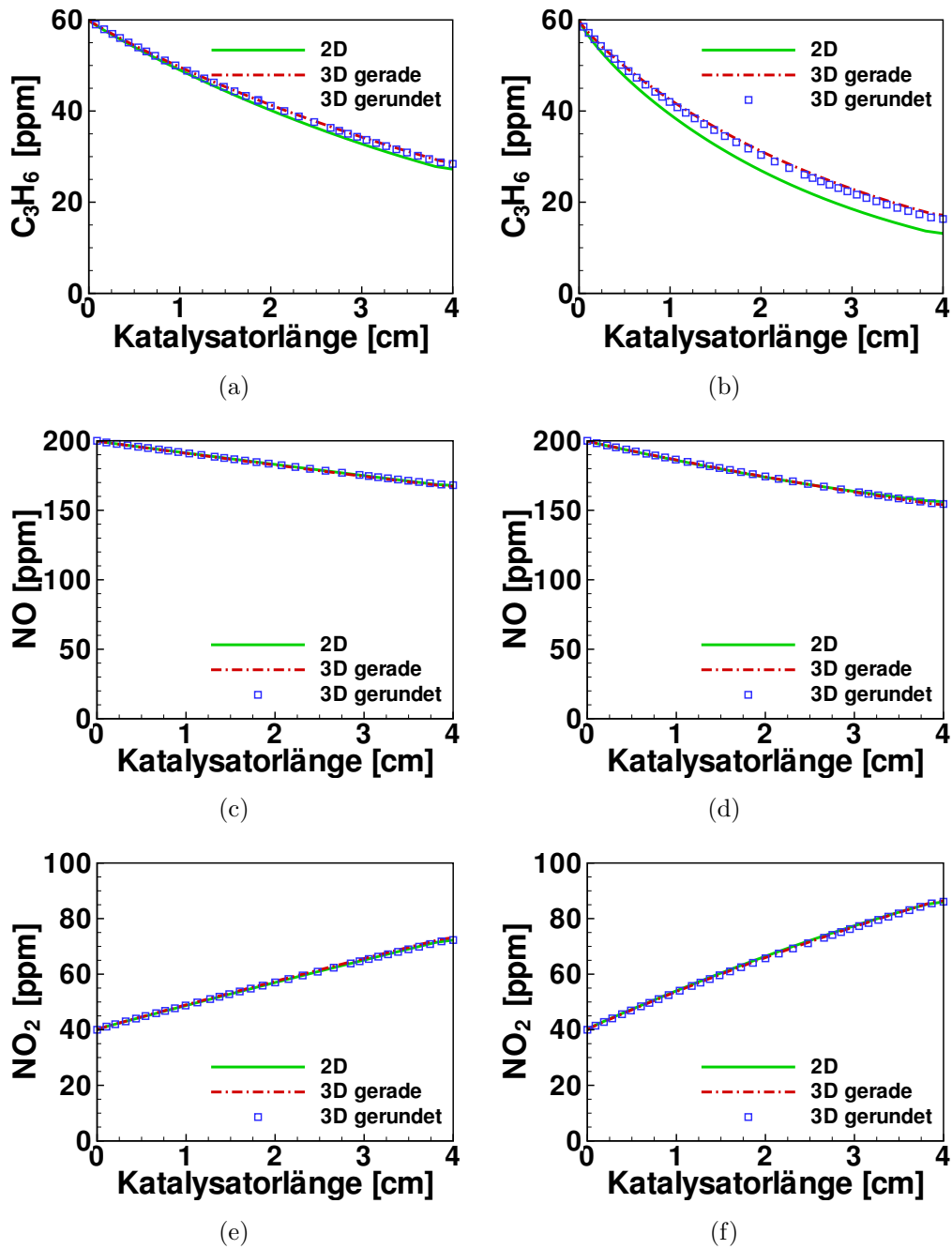
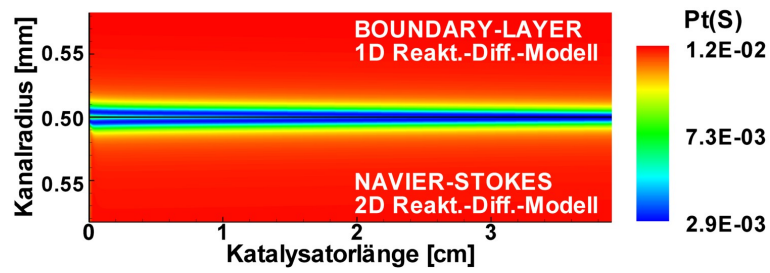
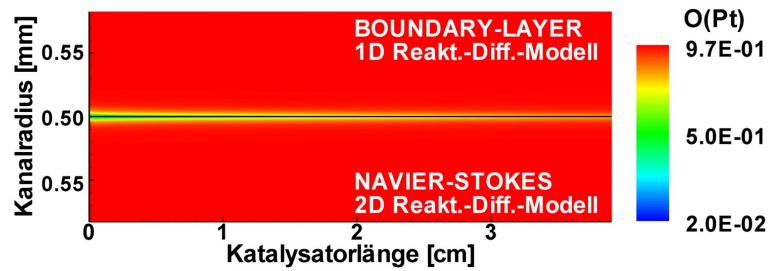


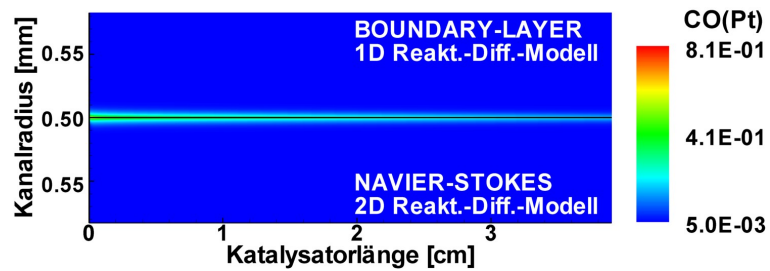
Abb. B.9: Simulationen mit den Reaktions-Diffusions-Modellen. Konzentrationsprofile bei 250 °C (links) und 350 °C (rechts). Vergleichene Modelle: *Boundary-Layer*-Modell und zweidimensionales *Navier-Stokes*-Modell



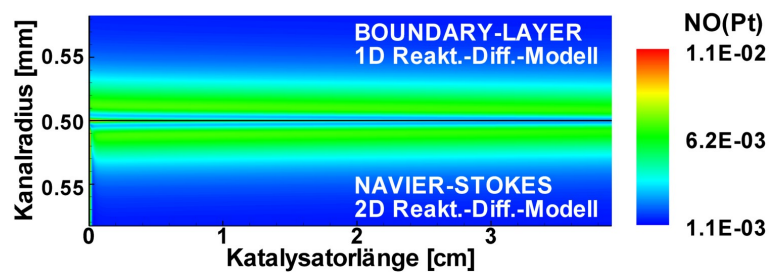
(a)



(b)



(c)



(d)

Abb. B.10: Simulationen mit den Reaktions-Diffusions-Modellen. Oberflächenbedeckungen bei 250 °C. Vergleichene Modelle: *Boundary-Layer* gekoppelt mit eindimensionalem Reaktions-Diffusions-Modell und *Navier-Stokes* (2D) gekoppelt mit zweidimensionalem Reaktions-Diffusions-Modell

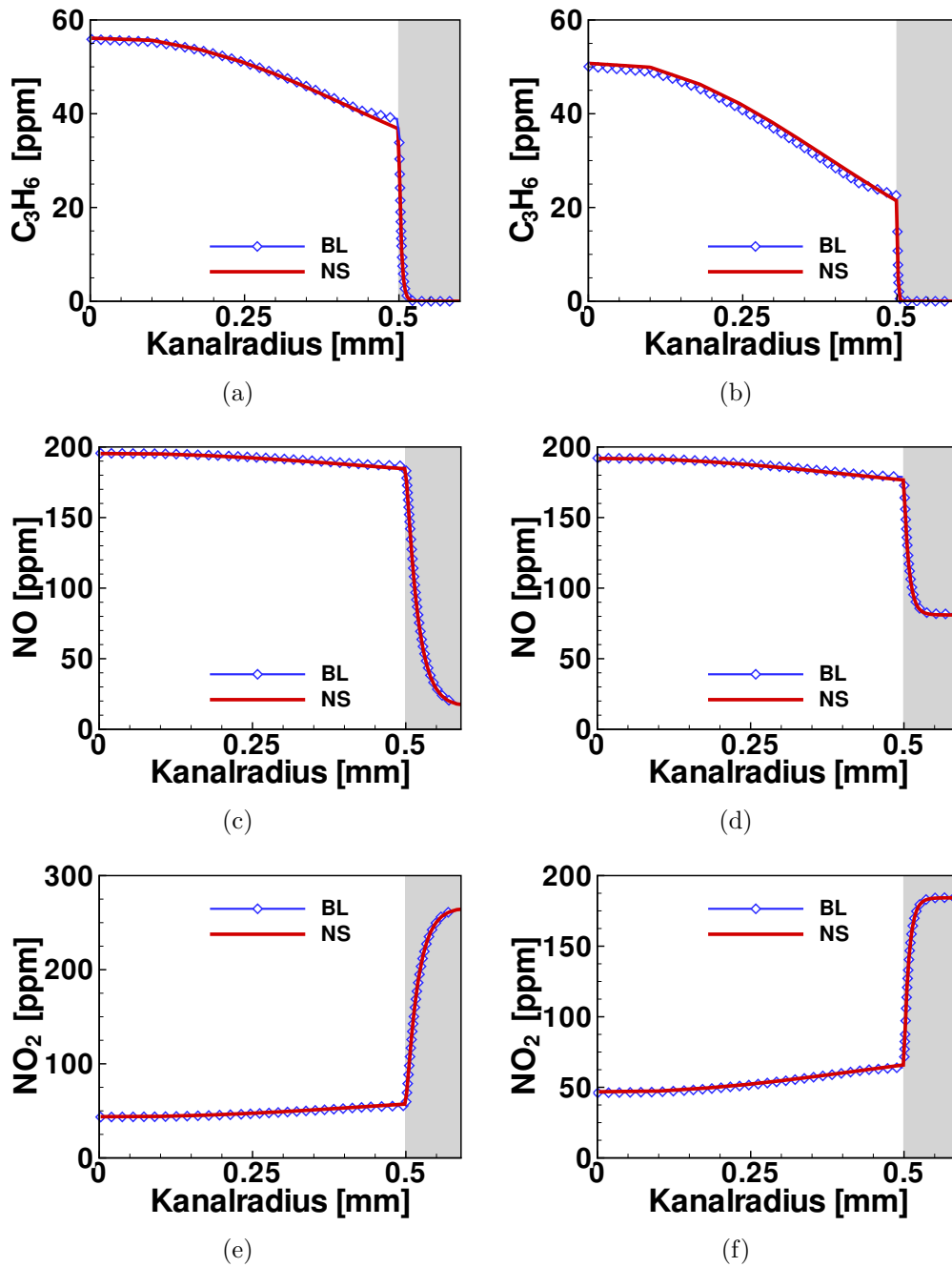


Abb. B.11: Simulationen mit den Reaktions-Diffusions-Modellen. Radiale Konzentrationsverläufe bei $z = 1$ cm und 250 °C (links) und 350 °C (rechts). Vergleichene Modelle: *Boundary-Layer* gekoppelt mit eindimensionalem Reaktions-Diffusions-Modell und *Navier-Stokes* (2D) gekoppelt mit zweidimensionalem Reaktions-Diffusions-Modell

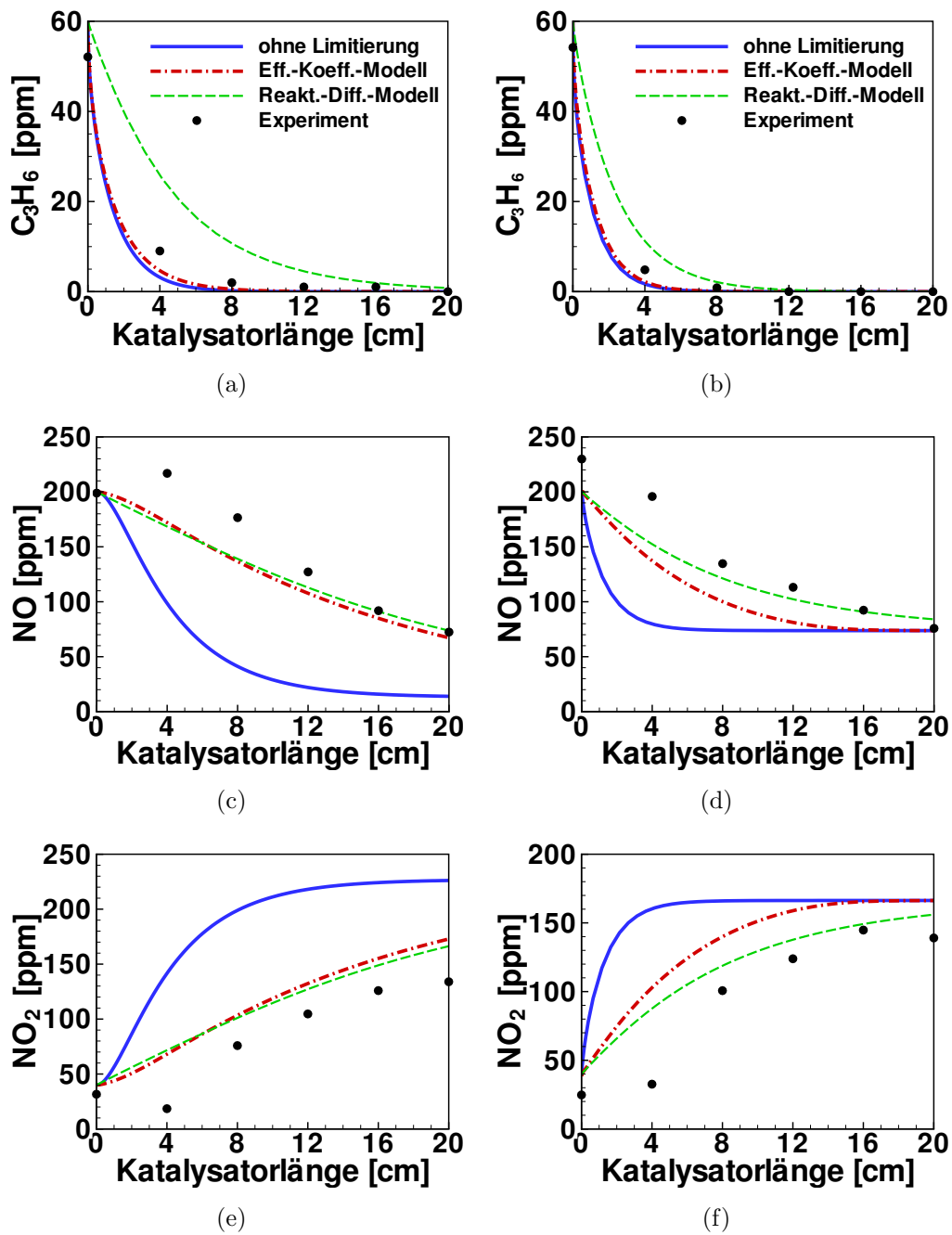
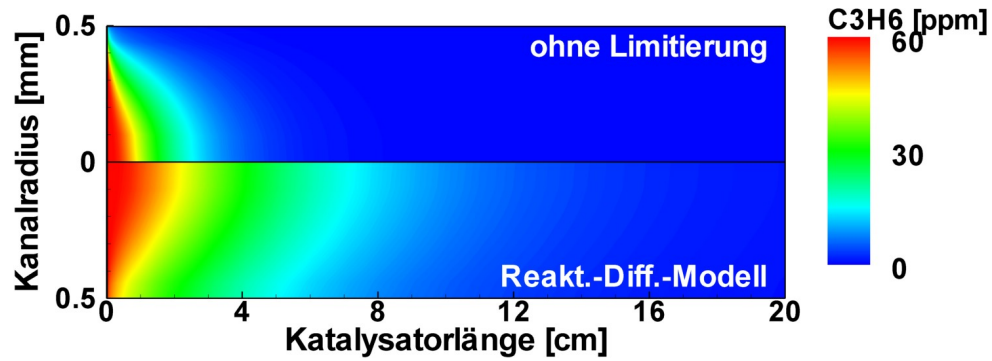
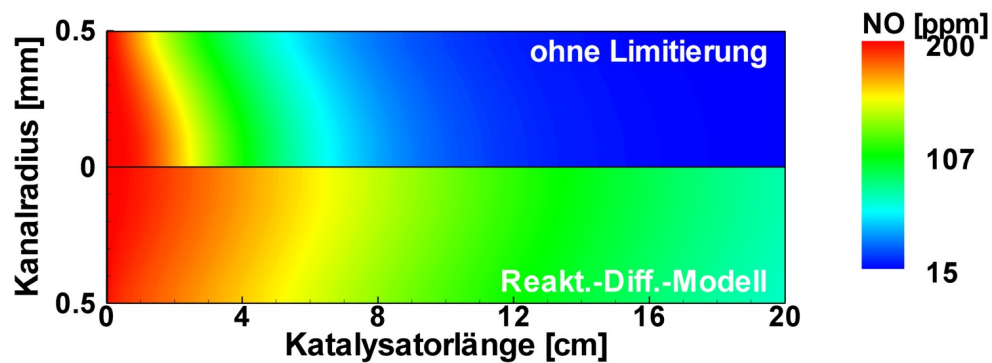


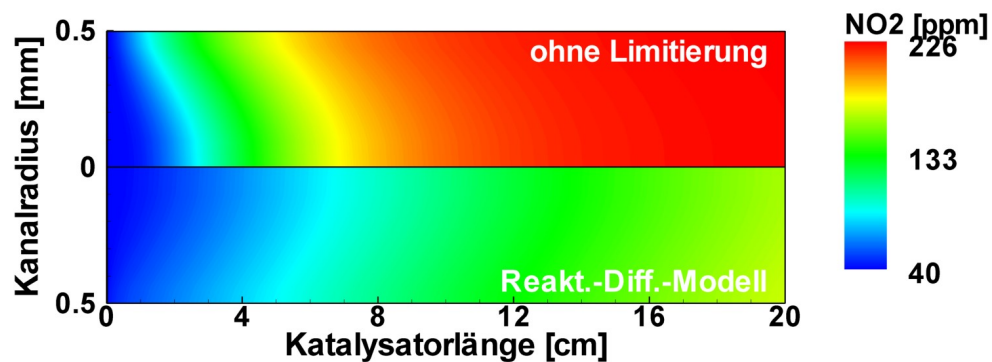
Abb. B.12: Vergleich zwischen Experiment und Simulation (*Boundary-Layer-Modell*). Konzentrationsprofile bei 250 °C (links) und 350 °C (rechts). Verwendete Washcoat-Modelle: mit unendlich schnellem Stofftransport, mit Effektivitätskoeffizienten, eindimensionales Reaktions-Diffusions-Modell.



(a)



(b)



(c)

Abb. B.13: Konzentrationsprofile in der Gasphase bei 250 °C. Vergleichene Modelle: *Boundary-Layer* mit unendlich schnellem Stofftransport innerhalb des Washcoats und *Boundary-Layer* gekoppelt mit eindimensionalem Reaktions-Diffusions-Modell.

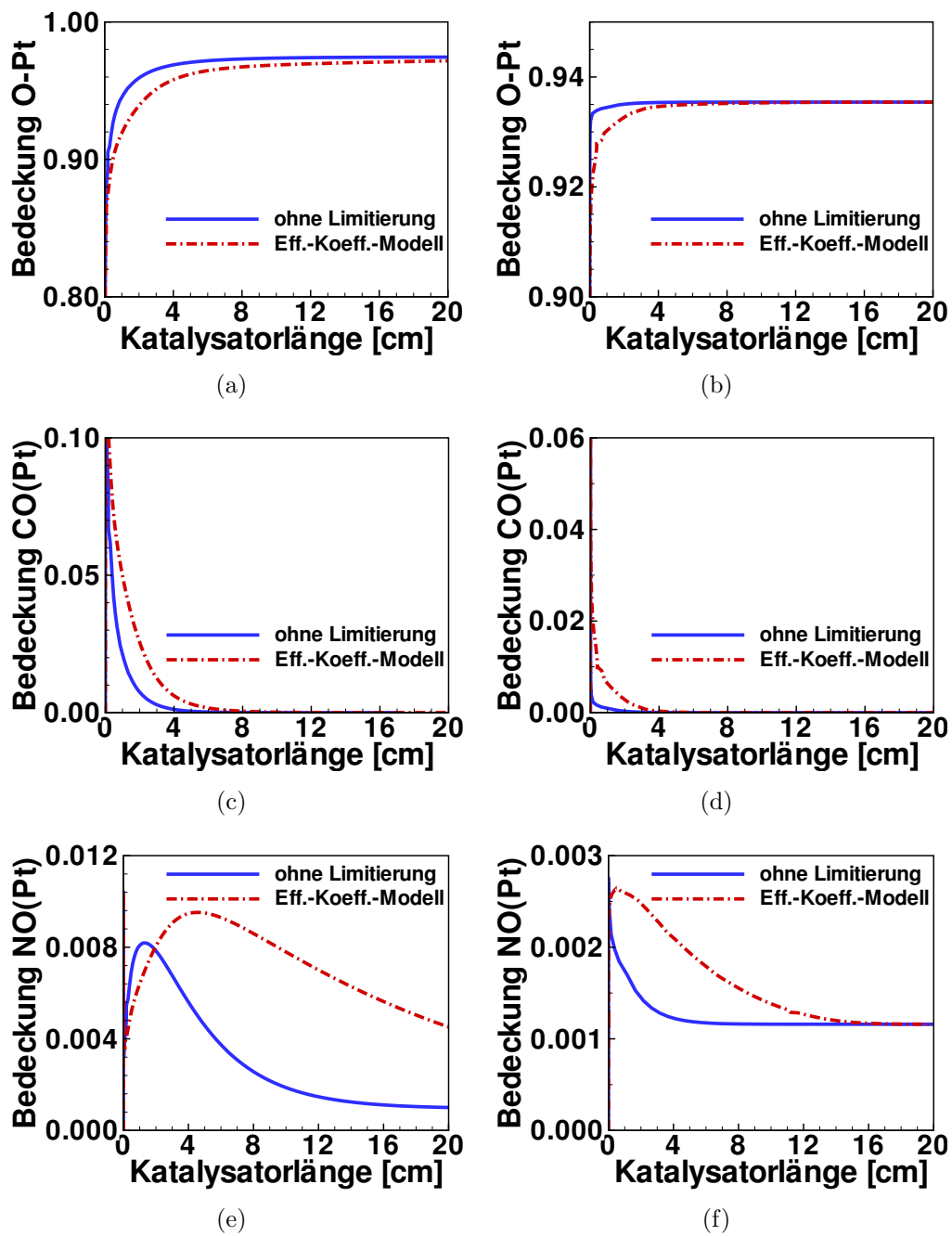


Abb. B.14: Bedeckungsprofile in der Gasphase bei 250 °C (links) und 350 °C (rechts). Vergleichene Modelle: *Boundary-Layer* mit unendlich schnellem Stofftransport innerhalb des Washcoats und *Boundary-Layer* gekoppelt mit dem Effektivitätskoeffizienten-Modell.

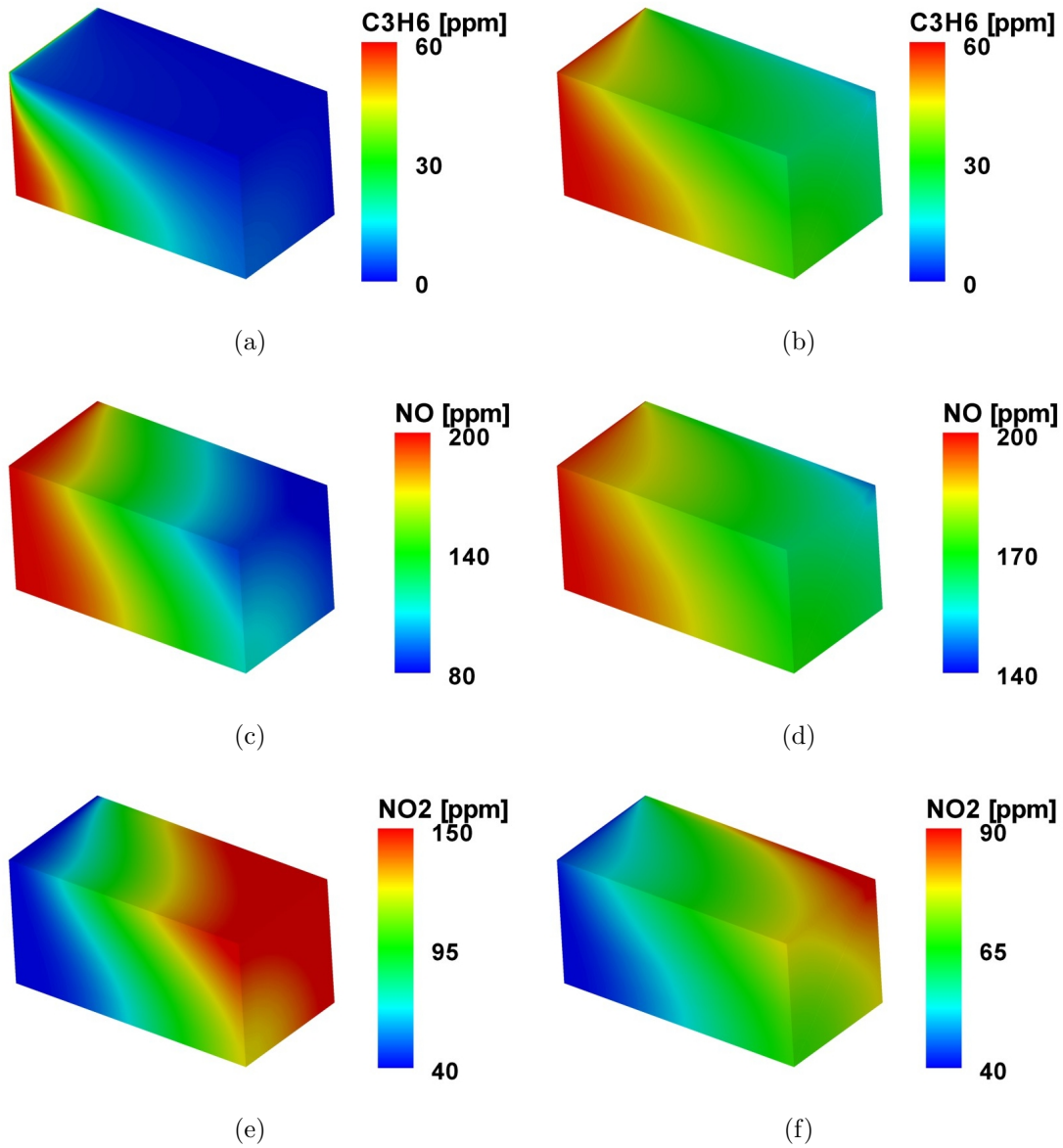


Abb. B.15: Konzentrationsprofile in der Gasphase bei 250 °C. Quadratkanal mit geraden Ecken. Vergleichene Modelle: *Navier-Stokes* mit unendlich schnellem Stofftransport innerhalb des Washcoats und *Navier-Stokes* gekoppelt mit dem Reaktions-Diffusions-Modell.

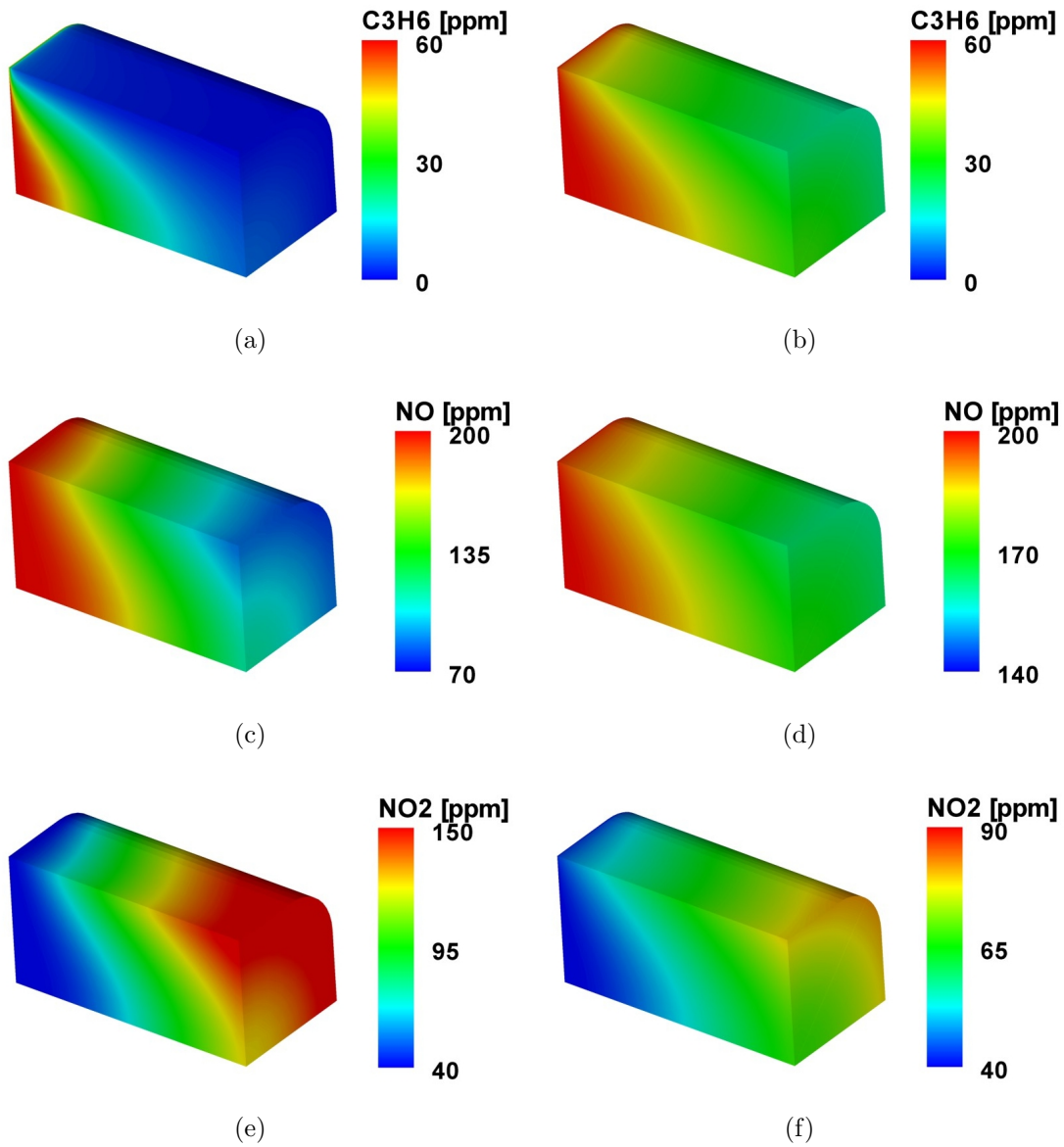


Abb. B.16: Konzentrationsprofile in der Gasphase bei 250 °C. Quadratkanal mit abgerundeten Ecken. Vergleichene Modelle: *Navier-Stokes* mit unendlich schnellem Stofftransport innerhalb des Washcoats und *Navier-Stokes* gekoppelt mit dem Reaktions-Diffusions-Modell.

B Diagramme und Konturplots

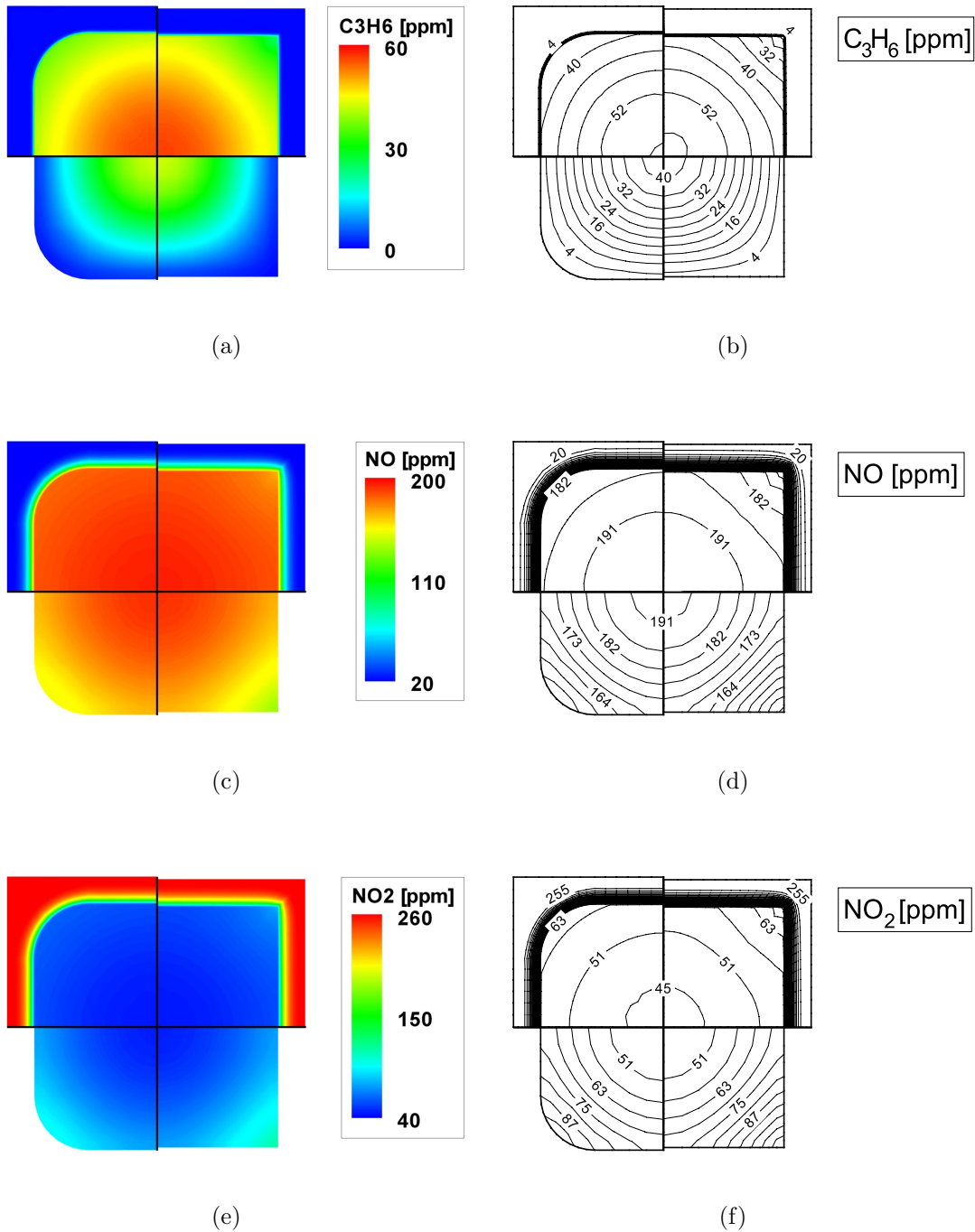


Abb. B.17: Konzentrationsprofile in der Gasphase bei 250 °C: Darstellung durch Konturplots (links) und Isolinien (rechts). Vergleichene Modelle: *Navier-Stokes* gekoppelt mit dem Reaktions-Diffusions-Modell (oben) und *Navier-Stokes* mit unendlich schnellem Stofftransport innerhalb des Washcoats (unten).

Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Einheit
A	präexponentieller Faktor	(mol, cm, s)
a	katalytische Aktivität	–
A_k	präexponentieller Faktor der k -ten Reaktion	(mol, cm, s)
A_{Monolith}	Querschnittsfläche aller monolithischen Kanäle	m^2
a_{st}	stationäre katalytische Aktivität	–
C_2	inertialer Widerstand	m^{-1}
c_i	molare Konzentration der i -ten Gasphasen-Spezies	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$c_{i,S}$	molare Konzentration der i -ten Oberflächen-Spezies	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$
c_p	spezifische Wärmekapazität des Gasgemisches	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$c_{p,i}$	spezifische Wärmekapazität der Spezies i	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
D	charakteristischer Diffusionskoeffizient	$\text{s} \cdot \text{m}^{-2}$
d	Kanaldurchmesser bis zur Washcoatoberfläche	m
D_{ij}	binärer Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{i,\text{eff}}$	effektiver Diffusionskoeffizient der Spezies i	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{i,\text{eff}}^{\text{Bos}}$	kombinierter effektiver Diffusionskoeffizient der Spezies i (<i>Bosanquet</i> -Formel)	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{i,\text{eff}}^{\text{Knud}}$	effektiver Knudsen-Diffusionskoeffizient der Spezies i	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{i,\text{eff}}^{\text{mol}}$	effektiver molekularer Diffusionskoeffizient der Spezies i	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{i,\text{eff}}^{\text{RP}}$	kombinierter effektiver Diffusionskoeffizient der Spezies i (<i>Random-Pore</i> -Modell)	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{i,M}$	Diffusionskoeffizient der Spezies i im Gasgemisch	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{i,\text{makro}}$	Makroporen-Diffusionskoeffizient der Spezies i	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{i,\text{makro}}^{\text{Knud}}$	Makroporen-Knudsendiffusionskoeffizient der Spezies i	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{i,\text{mikro}}$	Mikroporen-Diffusionskoeffizient der Spezies i	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{i,\text{mikro}}^{\text{Knud}}$	Mikroporen-Knudsendiffusionskoeffizient der Spezies i	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{i,T}$	thermischer Diffusionskoeffizient der Spezies i	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Symbolverzeichnis

d_{Pore}	Porendurchmesser	m
$d_{\text{Pore,makro}}$	Durchmesser der Makroporen	m
$d_{\text{Pore,mikro}}$	Durchmesser der Mikroporen	m
d_{P}	Partikeldurchmesser von Rußpartikeln	m
d_{WP}	Partikeldurchmesser der Washcoatpartikel	m
E_{a}	Aktivierungsenergie	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_{\text{a},k}$	Aktivierungsenergie der k -ten Reaktion	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$F_{\text{cat/geo}}$	Verhältnis katalytischer zu geometrischer Oberfläche	–
f_k	bedeckungsabhängiger Faktor zur Beschreibung der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit	–
$F_{x/y/z}$	Volumenkraft in x -, y -, und z -Richtung	$\text{N} \cdot \text{m}^{-3}$
$GHSV$	Raumgeschwindigkeit	s^{-1}
Gz	<i>Graetz</i> -Zahl	–
h_i	spezifische Enthalpie der i -ten Spezies	$\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$
$h_{i,\text{MTC}}$	Stofftransportkoeffizient	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$\dot{j}_{i,x/y/z/r}$	diffusive Massenstromdichte der i -ten Spezies	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
k	Geschwindigkeitskoeffizient	(mol, m, s)
K_{c}	Gleichgewichtskonstante (Konzentrationen)	$\text{mol}^x \cdot \text{m}^{-3x}$
k_{f}	Geschwindigkeitskoeffizient der Hinreaktion	(mol, m, s)
k_{k}	Geschwindigkeitskoeffizient der k -ten Reaktion	(mol, m, s)
k_{r}	Geschwindigkeitskoeffizient der Rückreaktion	(mol, m, s)
k_{S}	Geschwindigkeitskoeffizient des Sinterungsprozesses	s^{-1}
k_{W}	Wärmeübergangskoeffizient an der Wand	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
L	Kanallänge	m
l	radiale Washcoat-Koordinate	m
\bar{M}	Molare Masse des Gasgemisches	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
\dot{m}	Massenstrom	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$
M_i	Molare Masse der Spezies i	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
N	Anzahl der Spezies	–
N_{A}	Avogadro-Konstante $N_{\text{A}} = 6,0221367 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
N_{G}	Anzahl der Gasphasenspezies	–
N_{M}	Anzahl der Stoßpartner	–
N_{S}	Anzahl der Oberflächenspezies	–
p	Druck	Pa
p_{L}	Umgebungsluftdruck	Pa
p_{S}	Sättigungsdampfdruck von Wasser	Pa
q_{H}	innerer Wärmequellterm	$\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$
R	universelle Gaskonstante	$R=8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

r	radiale Koordinate (2D)	m
R_G	Anzahl der Gasphasenreaktionen	–
R_S	Anzahl der Oberflächenreaktionen	–
Re	<i>Reynolds</i> -Zahl	–
s_H	äußerer Wärmequellterm	$W \cdot m^{-3}$
\dot{s}_i	Oberflächen-Reaktionsgeschwindigkeit	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
$S_{i,0}$	Haftkoeffizient	–
$S_{i,eff}$	effektive Adsorptionswahrscheinlichkeit	–
$S_{x/y/z/r}$	Impulssenke infolge von viskosen und inertialen Verlusten	$Pa \cdot m^{-1}$
Sc	<i>Schmidt</i> -Zahl	–
Sh	<i>Sherwood</i> -Zahl	–
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
T_W	Wandtemperatur	K
t_{Wash}	Washcoatdicke	m
T_0	Umgebungstemperatur	K
$u/v/w$	Geschwindigkeitskomponenten in $x/y/z$ -Richtung (3D); in 1D- und 2D-Fällen stellen v und w die Geschwindigkeitskomponenten in r - bzw. z -Richtung dar	$m \cdot s^{-1}$
U_i	Umsatz der Spezies i	–
\dot{V}	Volumenstrom durch das Kanal	$m^3 \cdot s^{-1}$
V_K	Kanalvolumen	m^3
v_{abs}	absolute Geschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$
v_{St}	Stefan-Geschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$
$x/y/z$	Raumkoordinaten; in 1D- und 2D-Fällen stellt z die axiale Koordinate dar	m
X_i	Molenbruch der Spezies i	–
\bar{X}_i	über den Kanalquerschnitt gemittelter Molenbruch der Spezies i	–
\tilde{Y}	Wasserdampfbeladung der Luft (kg Wasser pro kg Luft)	–
Y_i	Massenbruch der Spezies i	–
\bar{Y}_i	über den Kanalquerschnitt gemittelter Massenbruch der Spezies i	–
$Y_{i,Ein/Aus}$	Massenbruch der Spezies i am Ein- bzw. Ausgang des Katalysators	–
$Y_{i,S}$	Massenbruch der Spezies i an der Kanaloberfläche	–

Symbolverzeichnis

α	Permeabilität	m^2
β	Temperaturexponent	–
β_k	Temperaturexponent der k -ten Reaktion	–
Γ_{cat}	Oberflächenplatzdichte des Adsorbens	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$
γ_{cat}	Verhältnis katalytisch aktive Oberfläche zu Washcoatvolumen	$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$
ϵ_{Emis}	Emissivität	–
ϵ_{jk}	bedeckungsabhängige Aktivierungsenergie	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ϵ_{Pore}	Porosität	–
$\epsilon_{\text{Pore,makro}}$	Porosität der Makroporen	–
$\epsilon_{\text{Pore,mikro}}$	Porosität der Mikroporen	–
θ_i	Bedeckungsgrad der Spezies i	–
λ	Luftverhältnis	–
λ_{WL}	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\lambda_{\text{WL,eff}}$	effektive Wärmeleitfähigkeit des Washcoats	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\lambda_{\text{WL,F}}$	Wärmeleitfähigkeit des Feststoffs, aus dem der Washcoat aufgebaut ist	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\lambda_{\text{WL,W}}$	Wärmeleitfähigkeit der Wand	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
μ	dynamische Viskosität	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
μ_{jk}	Änderung der Reaktionsordnung	–
ν	kinematische Viskosität	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
ν'_i	stöchiometrischer Koeffizient der Edukte	–
ν''_i	stöchiometrischer Koeffizient der Produkte	–
$\tilde{\nu}'_j$	Reaktionsordnung der Edukte	–
$\tilde{\nu}''_j$	Reaktionsordnung der Produkte	–
Φ	Dissipationsfunktion	s^{-2}
ρ	Dichte	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\bar{\rho}$	über den Kanalquerschnitt gemittelte Dichte	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_{S}	Dichte an der Kanaloberfläche	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
σ_{ij}	reduzierter Moleküldurchmesser	Å
σ_{K}	Kanaldichte	m^{-2}
σ_{SB}	Stefan-Boltzmann-Konstante $\sigma_{\text{SB}} = 5,67 \cdot 10^{-8}$	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$
τ_{Pore}	Tortuosität	–
τ_{W}	Tangentialspannung an der Kanalwand	Pa
φ_{L}	relative Luftfeuchte der Luft	–
$\dot{\omega}_i$	Gasphasen-Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
$\Omega_{ij}^{(1,1)}$	reduzierter Stoßintegral	–

Literaturverzeichnis

- [1] W. Addy Majewski, *SCR System for Mobile Engines*, Ecopoint Inc., 2005.
http://www.dieseln.net.com/tech/cat_scr_mobile.html
- [2] W. Addy Majewski, *Selective Catalytic Reduction*, Ecopoint Inc., 2005.
http://www.dieseln.net.com/tech/cat_scr.html
- [3] C. Appel, J. Mantzaras, R. Schaeren, R. Bombach, A. Inauen, B. Kaeppli, B. Hemmerling, A. Stambanoni, *An Experimental and Numerical Homogeneous Ignition in Catalytically Stabilized Combustion of Hydrogen/Air Mixtures Over Platinum*, *Combustion and Flame* 128, 340–368, 2002.
- [4] N. Baba, K. Oshawa, S. Sugiura, *Numerical Approach for Improving the Conversion of Exhaust Catalysis Under Warming-Up Condition*, SAE Technical Paper 962076, 1996.
- [5] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Cmebling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2006.
- [6] C. H. Bartholomew, *Mechanisms of Catalyst Deactivation*, *Applied Catalysis A: General* 212, 17–60, 2001.
- [7] R. van Basshuysen, R. Schäfer (Herausgeber), *Lexikon Motorentechnik: Der Verbrennungsmotor von A-Z*, Vieweg, 2. Auflage, Wiesbaden, 2006.
- [8] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, John Wiley, 2. Auflage, New York, 2002.
- [9] W. Bögner, M. Krämer, B. Krutzsch, S. Pischinger, D. Voigtländer, G. Wenninger, F. Wirbeleit, M.S. Brogan, R.J. Brisley, D.E. Webster, *Removal of Nitrogen Oxides from the Exhaust of a Lean-tune Gasoline Engine*, *Applied Catalysis B: Environmental* 7, 153–171, 1995.
- [10] H. H. Braess (Herausgeber), U. Seiffert (Herausgeber), *Vieweg Handbuch Kraftfahrzeugtechnik*, Vieweg Verlag, 4. Auflage, Wiesbaden, 2005.

- [11] R. Brandis, *Bald ohne Diesel? Welche Alternativen haben wir?*, 3. ÖPNV-Innovationskongreß, Freiburg, 2007.
<http://www.innovationskongress-bw.de/documents/Alternativen-zu-Diesel-13-03-2007.pdf>
- [12] H. Brauer, *Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik, Band 1: Emissionen und ihre Wirkungen*, Springer Verlag, Berlin, 1996
- [13] J. Braun, T. Hauber, H. Többen, J. Windmann, P. Zacke, D. Chatterjee, C. Correa, O. Deutschmann, L. Maier, S. Tischer, J. Warnatz, *Three-Dimensional Simulation of the Transient Behavior of a Three-Way Catalytic Converter*, SAE Technical Paper 2002-01-0065, 2002.
- [14] C. Brinkmeier, F. Opferkuch, U. Tuttlies, V. Schmeißer, J. Bernnat, G. Eigenberger, *Autoabgasreinigung - eine Herausforderung für die Verfahrenstechnik*, Chemie Ingenieur Technik 77(9), 1333–1355, 2005.
- [15] R. Brück, P. Hirth, W. Maus, O. Deutschmann, N. Mladenov, *Grundlagen der „laminaren“ und „turbulenten“ Katalyse; „Turbulent“ schlägt „Laminar“*, 27. Internationales Motorensymposium, Wien, 2006. <http://www.emitec.com>
- [16] R. Burger, *Katalyse: Prinzipien*, Universität Bayreuth (Stand 15.12.2004), 2001.
<http://www.old.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie/umat/katalyse2/katalyse2.htm>
- [17] P. Canu, S. Vecchi, *CFD Simulation of Reactive Flows: Catalytic Combustion in a Monolith*, , AIChE Journal 48, No. 12, 2921–2935, 2002.
- [18] D. Chatterjee, *Detaillierte Modellierung von Abgaskatalysatoren*, Inaugural-Dissertation, Naturwissenschaftliche-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2001.
- [19] D. Chatterjee, O. Deutschmann, J. Warnatz, *Detailed Surface Mechanism in a Three-Way Catalyst*, Faraday Discussions 119, 371–384, 2001.
- [20] Chempur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, *Produktkatalog*, August 2008.
- [21] J. Colls, *Air Pollution*, 2d edition, Spon Press, London and New York, 2002.
- [22] S. J. Cornelius, *Modelling and Control of Automotive Catalysts*, Dissertation, Sidney Sussex College, University of Cambridge, 2001.

Literaturverzeichnis

- [23] H. Darcy, *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*, V. Dalmont, Paris, 1856.
- [24] O. Deutschmann, R. Schmidt, F. Behrendt, J. Warnatz, *Numerical Modeling of Catalytic Combustion*, Proceedings of the Combustion Institute 26, 1747–1754, 1996.
- [25] O. Deutschmann, L. D. Schmidt, *Modeling the Partial Oxidation of Methane in a Short-Contact-Time Reactor*, AIChE Journal 44, 2465–2476, 1998.
- [26] O. Deutschmann, *Interaction Between Transport and Chemistry in Catalytic Reactors*, Habilitationsschrift, Fakultät für Chemie, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2001.
- [27] O. Deutschmann, R. Schwiedernoch, L. Maier, D. Chatterjee, *Natural Gas Conversion in Monolithic Catalysts: Interaction of Chemical Reactions and Transport Phenomena*, Natural Gas Conversion IV, Studies in Surface Science and Catalysis 136, 251–258, 2001.
- [28] O. Deutschmann, S. Tischer, S. Kleditzsch, V. M. Janardhanan, C. Correa, D. Chatterjee, N. Mladenov, H. D. Minh, *DETCHEM Software package*, ed. 2.1, Karlsruhe, 2007. <http://www.detchem.com>
- [29] DieselNet, *DieselNet Technology Guide*, <http://www.dieselnet.com/tg.html>
- [30] EG, *Euro-5 und Euro-6-Normen Verringerung der Schadstoffemissionen von leichten Kraftfahrzeugen*, Verordnung (EG) №715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates, 2007. <http://www.europa.eu/scadplus/leg/de/lvb/l28186.htm>
- [31] H. Eichlseder, M. Klüting, W. F. Piöck, *Grundlagen und Technologien des Ottomotors*, Springer, Wien New York, 2008.
- [32] R. Ehrig, U. Nowak, L. Oeverdieck, P. Deuffhard, *Advanced Extrapolation Methods for Large Scale Differential-Algebraic Problems*, In: *High Performance Scientific and Engineering Computing*, H.-J. Bungartz, F. Durst, Ch. Zenger (eds.), Springer Vol. 8, 233–244, 1999.
- [33] S. Ergun, *Fluid Flow through Packed Columns*, Chemical Engineering Progress 48(2), 89–94, 1952.
- [34] G. Ertl, H. Knoezinger, J. Weitkamp (Herausgeber), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.

- [35] C. P. Fenimore, *Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames*, In: 13th Symposium on Combustion, Combustion Institute, Pittsburgh, 373–379, 1970.
- [36] J. H. Ferziger, M. Peric, *Numerische Strömungsmechanik*, Springer, Berlin, 2008.
- [37] Fluent Inc., *FLUENT 6.2.16 Documentation*, Lebanon, New Hampshire 03766, 2005.
- [38] P. Forchheimer, *Wasserbewegung durch Boden*, Zeitschrift des VDI 45, 1781–1788, 1901.
- [39] P. Forzatti, L. Lietti, *Catalyst Deactivation*, Catalysis Today 52, 165–181, 1999.
- [40] G. F. Froment, *Modeling of Catalyst Deactivation*, Applied Catalysis A: General 212, 117–128, 2001.
- [41] M. Ganz, S. Hackmeyer, C. Kruse, A. Reck, *Innovatives Katalysatorsystem für den Audi RS6, 8 Zyl, 4.2 ltr, 331 kW mit LEV Zertifizierung*, 25. Internationales Motorensymposium, Wien, 2004. <http://www.emitec.com>
- [42] C. W. Garrett, *On Global Climate Change, Carbon Dioxide, and Fossil Fuel Combustion*, Progress in Energy and Combustion Science 18, 369–407, 1992.
- [43] G. Groppi, E. Tronconi, *Continuous versus Discrete Models of Nonadiabatic Monolith Catalysts*, AIChE Journal 42, No. 8, 2382–2387, 1996.
- [44] Ch. Großmann, H.-G. Roos, *Numerik Partieller Differentialgleichungen*, Teubner, Stuttgart, 2. Auflage, 1994.
- [45] S. Gudlavalleti, T. Ros, D. Liefink, *Thermal Sintering Studies of an Autothermal Reforming Catalyst*, Applied Catalysis B: Environmental 74, 251–260, 1997.
- [46] P. L. J. Gunter, J. W. Niemantsverdriet, F. H. Ribeiro, G. Somorjai, *Surface Science Approach to Modeling Supported Catalysts*, Catalysis Reviews: Science and Engineering 39(1&2), 77–168, 1997.
- [47] C. Hagelücken, *Autoabgaskatalysatoren*, Expert Verlag, Renningen, 2001.
- [48] J. Hagen, *Industrial Catalysis. A Practical Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

Literaturverzeichnis

- [49] R. E. Hayes, S. T. Kolaczkowski, *Introduction to Catalytic Combustion*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam 1997.
- [50] R. E. Hayes, B. Liu, R. Moxom, M. Votsmeier, *The Effect of Washcoat Geometry on Mass Transfer in Monolith Reactors*, Chemical Engineering Science 59, 3169–3181, 2004.
- [51] R. M. Heck, R. J. Farrauto, *Catalytic Air Pollution Control*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1995.
- [52] A. Hetzberg, *Betriebsstrategien für einen Ottomotor mit Direkteinspritzung und NO_x-Speicher-Katalysator*, Dissertation, Insitut für Kolbenmaschinen, Universität Karlsruhe (TH), 1999.
- [53] J. B. Heywood, *Internal combustion engine fundamentals*, McGraw-Hill, New York, 1988.
- [54] A. Holmgren, B. Andersson, *Mass Transfer in Monolith Catalysts - CO Oxidation experiments and simulations*, Chemical Engineering Science 53, No. 13, 2285–2298, 1998.
- [55] C. Iotti, V. Rossi, L. Poggio, Holzinger, L. Pace, M. Presti, *Backpressure Optimized Close Coupled PE-Catalyst - First Application on a Maserati Powertrain*, SAE Technical Paper 2005-01-1105, 2005. <http://www.emitec.com>
- [56] R. Jahn, D. Šnita, M. Kubíček, M. Marek, *3-D Modeling of Monolith Reactors*, Catalysis Today 38, 39–46, 1997.
- [57] Johnson Matthey Catalysts, *Catalyst Handbook*, 2007. <http://ect.jmcatalysts.com>
- [58] T. Kanazawa, K. Sakurai, *Development of the Automotive Exhaust Hydrocarbon Adsorbent*, SAE Technical Paper 2001-01-0660, 2001.
- [59] G. B. Kaufmann, *Johann Wolfgang Döbereiner's Feuerzeug on the Sesquicentennial Anniversary of His Death*, Platinum Metals Review 43(3), 122–128, 1999.
- [60] R. J. Kee, G. Dixon-Lewis, J. Warnatz, M. E. Coltrin, J. Miller, *A Fortran Computer Code Package For The Evaluation Of Gas-Phase, Multicomponent Transport Properties*, Sandia Report SAND86-8246, Sandia National Laboratories, Albuquerque, 1986.

- [61] R. J. Kee, M. E. Coltrin, P. Clarborg, *Chemically Reacting Flow: Theory and Praxis*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2003.
- [62] F. J. Keil, *Diffusion and Reaction in Porous Networks*, *Catalysis Today* 53, 245–258, 1999.
- [63] R. Kissel-Osterrieder, F. Berendt, J. Warnatz, *Dynamic Monte Carlo Simulations Of Catalytic Surface Reactions*, *Proceedings of the Combustion Institute* 28, 1323-1330, 2000.
- [64] P. Koči, F. Štěpánek, M. Kubíček, M. Marek, *Meso-Scale Modeling of CO Oxidation in Digitally Reconstructed Porous Pt/ γ -Al₂O₃ Catalyst*, *Chemical Engineering Science* 61, 3240–3249, 2006.
- [65] G. C. Koltsakis, A. M. Stamatelos, *Catalytic Automotive Exhaust Aftertreatment*, *Progress in Energy and Combustion Science* 23, 1–39, 1997.
- [66] G. C. Koltsakis, P. A. Konstantinidis, A. M. Stamatelos, *Development and Application Range of Mathematical Models for 3-Way Catalytic Converters*, *Applied Catalysis B: Environmental* 12, 161–191, 1997.
- [67] J. Koop, *Detaillierte Modellierung der Pt-katalysierten Schadstoffminderung in Abgasen moderner Verbrennungsmotoren*, Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe (TH), 2008.
- [68] J. Koop, O. Deutschmann, *Detailed Surface Reaction Mechanism for Pt-catalyzed Abatement of Automotive Exhaust Gases*, *Applied Catalysis B: Environmental*, in press.
- [69] L. W. H. Kunz, *Entwicklung eines Computerprogramms zur kinetischen Monte Carlo Simulation von Oberflächenreaktionen auf Nanopartikeln*, Diplomarbeit, Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, Universität Karlsruhe (TH), 2006.
- [70] U. Lassi, *Deactivation Correlations of Pf/Rh Three-Way Catalysts Designed for Euro IV Emission Limits*, Dissertation, Department of Process and Environmental Engineering, University Of Oulu, 2003.
- [71] D. Leung, R. E. Hayes, S. T. Kolaczkowski, *Diffusion Limitation Effects in the Washcoat of a Catalytic Monolith Reactor*, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 74, 94–102, 1996.
- [72] B. Liu, R. E. Hayes, Y. Yi, J. Mmbaga, M. D. Checkel, M. Zheng, *Three Dimensional Modelling of Methane Ignition in a Reverse Flow Catalytic Converter*, *Computers and Chemical Engineering* 31, 292–306, 2007.

Literaturverzeichnis

- [73] M. Maestri, A. Beretta, T. Faravelli, G. Groppi, E. Tronconi, D. Vlachos, *Two-Dimensional Detailed Modeling of Fuel-Rich H_2 Combustion over Rh/ Al_2O_3 Catalyst*, Chemical Engineering Science 63, 2657–2669, 2008.
- [74] L. Martin, J. L. Arranz, O. Prieto, R. Trujillano, M. J. Holgado, M. A. Galán, V. Rives, *Simulation Three-Way-Catalyst Ageing Analysis of Two Conventional Catalyst*, Applied Catalysis B: Environmental 44, 41–52, 2003.
- [75] W. Maus, R. Brück, *Die Zukunft der heterogenen Katalyse im Automobil; Turbulente Katalysatoren für Otto- und Dieselanwendungen*, 26. Internationales Motorensymposium, Wien, 2005. <http://www.emitec.com>
- [76] H. D. Minh, *Numerical Methods for Simulation and Optimization of Chemically Reacting Flows in Catalytic Monoliths*, Dissertation, Naturwissenschaftliche-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2001.
- [77] N. Mladenov, J. Koop, S. Tischer, O. Deutschmann, *Modeling of Transport and Chemistry in Channel Flows of Automotive Catalytic Converters*, Chemical Engineering Science, eingereicht.
- [78] Max-Planck-Gesellschaft, *MaxPlanckForschung*, Heft 4, 2002. <http://www.mpg.de/bilderBerichteDokumente/multimedial/mpForschung/2002/heft04>
- [79] K. Mollenhauer, H. Tschke, *Handbuch Dieselmotoren*, Springer-Verlag, 3. Auflage, Berlin-Heidelberg, 2007.
- [80] J. A. Moulijn, A. E. van Diepen, F. Kapteijn, *Catalysis Deactivation: is it Predictable? What to do?*, Applied Catalysis A: General 212, 3–16, 2001.
- [81] T. A. Nijhuis, A. E. W. Beers, H. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Preparation Of Monolithic Catalysts*, Catalysis Reviews 43(4), 345–380, 2001.
- [82] F. Niu, H. Hofmann, *Studies on Deactivation Kinetics of a Heterogeneous Catalyst Using a Concentration-Controlled Recycle Reactor Under Supercritical Conditions*, Applied Catalysis A: General 158, 273–285, 1997.
- [83] H. Oertel, E. Laurien, *Numerische Strömungsmechanik*, Vieweg Verlag, 2. Auflage, Wiesbaden, 2003.
- [84] H. Oertel, M. Böhle, *Strömungsmechanik: Grundlagen, Grundgleichungen, Lösungsmethoden, Softwarebeispiele*, Vieweg Verlag, 3. Auflage, Wiesbaden, 2004.

- [85] K. Ramanathan, V. Balakotaiah, D. H. West, *Geometry Effects on Ignition in Catalytic Monoliths*, *AIChE Journal* 50(7), 1493–1509, 2004.
- [86] L. Raja, R. Kee, O. Deutschmann, J. Warnatz, L. D. Schmidt, *A Critical Evaluation of Navier-Stokes, Boundary-Layer and Plug-Flow Models of the Flow and Chemistry in a Catalytic-Combustion Monolith*, *Catalysis Today* 59, 47–60, 2000.
- [87] L. Raja, R. Kee, L. Petzold, *A Numerical Study of Transient Ignition in a Counterflow Nonpremixed Methane-Air Flame Using Adaptive Time Integration*, *Combustion Science and Technology* 158, 341–363, 2000.
- [88] Robert Bosch GmbH, *Kraftfahrtechnisches Taschenbuch*, Vieweg, 26. Auflage, Wiesbaden, 2007.
- [89] Reaction Design Inc., *Chemkin Release 4.0.1: Theory Manual*, San Diego, 2004.
- [90] C. Rieckmann, F. J. Keil, *Simulation und Experiment of Multicomponent Diffusion and Reaction in Three-Dimensional Networks*, *Chemical Engineering Science* 54, 3485–3493, 1999.
- [91] H. Schlichting, *Boundary-Layer Theory*, McGraw-Hill, New York, 1968.
- [92] V. Schmeißer, J. de Riva Pérez, J. Tuttlies, G. Eigenberger, *Experimental Results Concerning the Role of Pt, Rh, Ba, Ce and Al₂O₃ on NO_x-Storage Catalyst*, *Topics in Catalysis* 42–43, Numbers 1–4, 15–19, 2007.
- [93] V. Schmeißer, U. Nieken, G. Eigenberger, J. Koop, O. Deutschmann, D. Chatterjee, *Modellierung und Simulation der NO_x-Minderung an Speicherkatalysatoren in sauerstoffreichen Abgasen*, FVV Abschlußbericht, Heft 848, Frankfurt am Main, 2008.
- [94] R. Schwiedernoch, S. Tischer, C. Correa, O. Deutschmann, *Experimental and Numerical Study on the Transient Behavior of Partial Oxidation of Methane in a Catalytic Monolith*, 2003.
- [95] J. Stoffregen, *Motorradtechnik: Grundlagen und Konzepte von Motor, Antrieb und Fahrwerk*, Vieweg+Teubner Verlag, 6. Auflage, 2006.
- [96] M. J. Stutz, D. Poulidakos, *Optimum Washcoat Thickness of a Monolith Reactor for Syngas Production by Partial Oxidation of Methane*, *Chemical Engineering Science* 63, 1761–1770, 2007.

Literaturverzeichnis

- [97] M. Tanaka, Y. Tsujimoto, T. Miyazaki, M. Warashina, S. Wahamatsu, *Peculiarities of Volatile Hydrocarbon Emissions from Several Types of Vehicles in Japan*, *Chemosphere - Global Change Science* 3, 185–197, 2001.
- [98] I. Tavazzi, A. Beretta, G. Groppi, M. Maestri, E. Tronconi, P. Forzatti, *Experimental and Modeling Analysis of the Effect of Catalyst Aging on the Performance of a Short Contact Time Adiabatic CH₄-CPO Reactor*, *Catalysis Today* 129, 372–379, 2007.
- [99] A. C. S. C. Teixeira, R. Giuici, *Deactivation of Steam Reforming Catalysts by Sintering: Experiments and Simulation*, *Chemical Engineering Science* 54, 3609–3618, 1999.
- [100] S. Tischer, *Simulation katalytischer Monolithreaktoren unter Verwendung detaillierter Modelle für Chemie und Transport*, Inaugural-Dissertation, Naturwissenschaftliche-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2004.
- [101] E. Tronconi, P. Forzatti, *Adequacy of Lumped Parameter Models for SCR Reactors with Monolith Structure*, *AIChE Journal* 38, 201–210, 1992.
- [102] A. Trovarelli, *Catalytic Properties of Ceria and CeO₂ Containing Materials*, *Catalysis Reviews* 38(4), 439–520, 1996.
- [103] Umweltbundesamt, *Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen*, 2008. <http://www.umweltbundesamt.de>
- [104] A. Urlaub, *Verbrennungsmotoren: Grundlagen, Verfahrenstheorie, Konstruktion*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1995.
- [105] Verband der Chemischen Industrie e.V., *Weiterentwicklung der Katalyse in Deutschland*, 2002. <http://www.vci.de>
- [106] Verein Deutscher Ingenieure, *VDI-Wärmeatlas*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 10. Auflage, 2006.
- [107] Verband der Keramischen Industrie e.V., *Brevier Technische Keramik*, 2003. http://www.keramikverband.de/brevier_dt/brevier.htm
- [108] N. Wakao, J. M. Smith, *Diffusion in Catalyst Pellets*, *Chemical Engineering Science* 17, 825–834, 2006.
- [109] R. Wanker, H. Raupenstrauch, G. Staudinger, *A Fully Distributed Model for the Simulation of a Catalytic Combustor*, *Chemical Engineering Science* 55, 4709–4718, 2000.

- [110] J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble, *Verbrennung: Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung*, Springer Verlag, Berlin, 3. Auflage, 2001.
- [111] J. Windmann, J. Braun, P. Zacke, S. Tischer, O. Deutschmann, J. Warnatz, *Impact of the Inlet Flow Distribution on the Light-Off Behavior of a Three-Way Catalytic Converter*, SAE Technical Paper 2003-01-0937, 2003.
- [112] J. Yang, V. Tschamber, D. Habermacher, F. Garin, P. Gilot, *Effect of Sintering on the Catalytic Activity of a Pt Based Catalyst for CO Oxidation*, Applied Catalysis B: Environmental 83, 229–239, 2008.
- [113] Ya. B. Zeldovich, *Formation of Nitrogen in Combustion and Explosions*, Acta Physicochim. USSR 21, 577–628, 1946.
- [114] J. Zierep, K. Bühler, *Grundzüge der Strömungslehre: Grundlagen, Statik und Dynamik der Fluide*, Vieweg Verlag, 2007.

Danksagung

Zum Abschluß dieser Arbeit möchte ich all denen danken, die mich bei ihrer Zustandenkommen hilfreich begleitet haben. Besonderer Dank gilt

- Prof. Dr. Olaf Deutschmann für die Aufgabenstellung und Betreuung der Arbeit sowie für seine volle Unterstützung,
- Prof. Dr.-Ing. Eckart Schnack für die Betreuung der Arbeit sowie für seine volle Unterstützung,
- Prof. Dr. Ulrich Maas für seine konstruktiven Korrekturvorschläge,
- Dr. Steffen Tischer, Dr. Vinod Janardhanan und Dr. Hoang Duc Minh für Trouble-Shooting und Diskussionen beim Programmieren und beim Modellieren,
- Dr. Benjamin Schädel für seine unschätzbare Hilfe in jeglicher Hinsicht,
- Dr. Lubow Maier, Dr. Jan Koop und Willi Boll für die fruchtbaren Diskussionen über Reaktionsmechanismen,
- Dr. Hans-Heinrich Carstensen und Prof. Robert J. Kee für den guten Ideenaustausch,
- dem Sonderforschungsbereich (SFB), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und Firma EMITEC GmbH für die finanzielle Unterstützung,
- Peter Hirth und Dr. Harald Beck für die exzellente Zusammenarbeit,
- Margarete Cariboni, Dr. Dan Zhang, Nicole Hebben, Claudia Eßmann, Georgiana Balden, Canan Karakaya, Andrea Rösel, Dr. Aijun Li, Nam Tran Thanh, Lothar Kunz, Marco Hartmann, Sven Lichtenberg, Koyo Norinaga, Dr. Günter Schoch, Torsten Kaltschmitt und Paolo Piermartini für das unvergeßliche Arbeitsklima,
- vielen ehemaligen Kollegen der Technischen Universität Sofia und des Instituts für Technische Chemie und Polymerchemie der Universität Karlsruhe (TH),
- sowie meinen Eltern, Großeltern, Bruder und Freunden für die von ihnen entgegengebrachte liebevolle Unterstützung in der zurückliegenden Zeit.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Nikolay Mladenov
Geboren am: 25.06.1980
Geburtsort: Sofia, Bulgarien
Staatsangehörigkeit: bulgarisch

Schulbildung

1986-1993 Grundschole in Sofia
1993-1998 Deutschsprachiges Gymnasium "Konstantin Galabov" in Sofia
Abschluss: Abitur

Hochschulbildung

09.1998-06.1999 Studienkolleg an der Technischen Universität Sofia
09.1999 Beginn des Studiums des Allgemeinen Maschinenbaus an der Fakultät für deutsche Ingenieur- und Betriebswirtschaftsausbildung (FDIBA) der Technischen Universität Sofia
07.2001 Diplomvorprüfung
04.2004 Diplomhauptprüfung
05.2004-09.2004 Diplomarbeit zum Thema „Bestimmung der Materialparameter des infiltrierten CFC-Filzes“ am Institut für Technische Mechanik und Festigkeitslehre (Universität Karlsruhe) bei Prof. Dr.-Ing. Eckart Schnack
01.2005-12.2008 Doktorand am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie bei Prof. Dr. Olaf Deutschmann, Universität Karlsruhe

Beruflicher Werdegang

seit 01.2009 CFD-Ingenieur bei ANSYS Germany, Darmstadt