

Modellierung und Simulation der katalysierten Reduktion von NO_x mittels Propen in sauerstoffreichen Abgasen an Wabenkatalysatoren

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie
der Universität Karlsruhe (TH)
angenommene

DISSERTATION

von Dipl.-Chem. Erik Frank
aus Pforzheim

Dekan: Prof. Dr. M. Metzler
1. Gutachter: Prof. Dr. W. Weisweiler
2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. H. Bockhorn
Tag der mündlichen Prüfung: 12.07.2002

Für meine Eltern

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 1998 bis Mai 2002 am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe (TH).

Herrn Prof. Dr. W. Weisweiler danke ich für die Themenstellung und die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt allen Kolleginnen und Kollegen, insbesondere den Herren M. Crocoll, T. Schröder, Dr. Kureti und Dr. Schoch für Ihre Diskussionsbereitschaft.

Besonderer Dank gilt Herrn Herberger für seine stete Hilfsbereitschaft bei Aufbau-, Umbau und Reparaturarbeiten.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV), Frankfurt/Main.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	IX
1 Einleitung	1
1.1 Emission von Schadgasen durch Kraftfahrzeuge	1
1.2 Auswirkungen von NO _x auf Umwelt und Gesundheit	1
1.3 Maßnahmen zur NO _x -Minderung	2
2 Aufgabenstellung	5
3 Grundlagen	7
3.1 Abgasgrenzwerte in der Europäischen Union	7
3.2 Aufbau und Funktionsweise von Katalysatoren für die Abgasnachbehandlung	8
3.3 Phys.-chem. Grundlagen der Gas-Feststoff-Katalyse an Wabenkörpern . . .	9
3.3.1 Beteiligte Prozesse bei der Gas-Feststoff-Katalyse	9
3.3.2 Formale Betrachtung des Reaktionssystems NO-C ₃ H ₆ -O ₂	17
3.4 Grundlagen der Modellierung	18
3.4.1 Chemisch-technische Kenngrößen	18
3.4.2 Modellreaktoren	20
3.4.3 Abschätzung der Strömungsverhältnisse im Wabenkatalysator und den Laborreaktoren	21
3.4.4 Spezifische Kenngrößen der Modellkatalysatoren	22
3.4.5 Stationäres Modell eines Einzelkanals	23
3.4.6 Instationäres Modell eines Einzelkanals	28
3.4.7 Parameterschätzverfahren zur Bestimmung kinetischer Größen . . .	30
4 Literaturübersicht	33
4.1 NO _x -Minderung bei kontinuierlicher Kohlenwasserstoff-Dosierung	33
4.2 Postulierte Mechanismen der NO _x -Reduktion mittels C ₃ H ₆	34
5 Verwendete Analysemethoden und Laborapparatur	37
5.1 Methoden zur Charakterisierung der Modellkatalysatoren	37
5.1.1 Wasserstoff-Chemisorption	37
5.1.2 Stickstoff-Sorptometrie	38
5.1.3 Quecksilber-Porosimetrie	39

5.1.4	Lichtmikroskopie	40
5.2	Methoden zur Analyse des Modellabgasgemischs	40
5.2.1	Chemilumineszenz	40
5.2.2	Flammen-Ionisations-Detektion	42
5.2.3	Nichtdispersive Infrarot-Spektroskopie	42
5.2.4	Magnetomechanik	42
6	Experimentelle Ergebnisse	44
6.1	Aufbau und Steuerung der Laboranlage	44
6.1.1	Integralreaktor	44
6.1.2	Kreislaufreaktor	46
6.1.3	In situ-Temperaturmessungen	52
6.2	Präparation der Modellkatalysatoren	55
6.2.1	Grundbehandlung des Trägermaterials	56
6.2.2	Beschichtung mit einer Trägermatrix	56
6.2.3	Beladung mit Pt und Konditionierung	57
6.3	Charakterisierung der Katalysatoren	57
6.3.1	Oberflächeneigenschaften	57
6.3.2	Substrateigenschaften	58
6.3.3	Vermessung der äußeren Geometrie des Substrats durch Lichtmikroskopie	61
6.4	Voruntersuchungen zur NO _x -Reduktion	64
6.5	Mikro-kinetische Untersuchungen der NO _x -Reduktion	65
6.5.1	Vorgehensweise bei der Ermittlung der Mikrokinetik	67
6.5.2	Festlegung der Versuchsparameter der NO _x -Reduktion mittels C ₃ H ₆ im Kreislaufreaktor	68
6.5.3	Messung der Datensätze für die Mikrokinetik	69
6.6	Messungen im Integralreaktor	77
6.6.1	Untersuchungen der Oxidation von C ₃ H ₆ in An- und Abwesenheit von NO	78
6.6.2	Abhängigkeit der NO _x -Reduktion mittels C ₃ H ₆ von der Sauerstoffkonzentration	79
6.6.3	Einfluß des Volumenstroms auf das Umsatzverhalten der Reduktion von NO mittels C ₃ H ₆	81
6.7	Messungen der Temperaturverteilung	84
6.7.1	Untersuchung des stationären Zustands mit einer 2D-Thermoelement-Anordnung	84
6.7.2	Untersuchungen des stationären Zustands am Einzelkanal	86
6.7.3	Untersuchungen des instationären Zustands am Einzelkanal	91
7	Modellierung und Simulation	95
7.1	Ermittlung global-kinetischer Reaktionsgeschwindigkeitsansätze	95
7.2	Simulation der Gasströmung im Integralreaktor	104

7.3	Berechnung der Stofftransportgrößen	106
7.4	Simulation des stationär betriebenen Katalysators	108
7.4.1	Simulation von Umsatz/Temperatur-Diagrammen der Reduktion von NO _x mittels C ₃ H ₆ im Integralreaktor	109
7.4.2	Simulation von axialen Temperaturprofilen im stationären Zustand	113
7.5	Simulation des instationär betriebenen Katalysators	115
7.6	Simulation des Kaltstartverhaltens eines Katalysators	119
8	Diskussion der Ergebnisse	122
8.1	Übertragbarkeit der an den Modellkatalysatoren erzielten Ergebnisse . . .	122
8.2	Präparation der Modellkatalysatoren	122
8.3	Experimentelle Ergebnisse	124
8.3.1	Untersuchung der Kinetik im Kreislaufreaktor	124
8.3.2	Integrale Verifikationsmessungen	126
8.3.3	In situ-Messungen der Temperaturverteilung	128
8.4	Ergebnisse der Modellierung und Simulation	131
8.4.1	Simulation der Strömungsverhältnisse im Integralreaktor	131
8.4.2	Modellierung der Kinetik	132
8.4.3	Diskussion des 2D-Modells eines katalytisch aktiven Kanals	133
8.4.4	Simulation des stationären Zustands	135
8.4.5	Simulation des instationären Zustands	136
8.4.6	Simulation des Kaltstartverhaltens	137
9	Ausblick	138
	Literaturverzeichnis	139
A	Abkürzungen, Formelzeichen und Indizes	145
A.1	Abkürzungen	145
A.2	Formelzeichen	145
A.3	Indizes	146
B	Berechnungen und Tabellen	148
B.1	Fehlerbetrachtung der Gasanalytik	148
B.2	Berechnung der Reynolds-Zahl	150
B.3	Kinetische Parameter des approximierten Reaktionsgeschwindigkeitsansat- zes der Reduktion von NO _x	150
C	Abbildungen	151

Zusammenfassung

Zur Minderung der im Abgas von Kraftfahrzeugen emittierten Stickstoffoxide ist die katalysierte Reduktion an porösen Feststoff-Katalysatoren Stand der Technik. Rein empirische Betrachtungen des Betriebsverhaltens eines derartig komplexen Abgasnachbehandlungssystems genügen in Zukunft allerdings nicht mehr, um die zunehmende Emission von Schadgasen durch den Straßenverkehr wirkungsvoll zu verringern. Erst eine verbesserte Beschreibung der chemisch-physikalischen Prozesse der verwendeten Gas-Feststoff-Katalysatoren wird der Steuerungselektronik im Kraftfahrzeug die Nutzung der vollen Katalysatoraktivität in allen erdenklichen Betriebszuständen ermöglichen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Modellierung und der numerischen Simulation der katalysierten Reduktion der Stickstoffoxide NO und NO₂ mittels Propen an Pt-haltigen Wabenkatalysatoren in sauerstoffreichen Modellabgasen, wie sie im Abgas von Dieselmotoren vorliegen. Die Modellierung der Kinetik der chemischen Reaktionen an Pt und die Simulation des integralen Betriebs der Wabenkatalysatoren mit einem detaillierten 2D-Modell im Vergleich zu experimentell gewonnenen Verifikationsdaten stehen dabei im Vordergrund.

Als Modellkatalysatoren kommen mit Pt auf γ -Al₂O₃ beschichtete keramische Träger aus Cordierit mit in einer Matrix angeordneten Kanälen zum Einsatz. Wabenkörper aus Cordierit zeichnen sich durch hohe mechanische und thermische Stabilität bei gleichzeitig sehr geringem Druckverlust aus. Es werden zwei spezifische Modellkatalysatoren, einerseits für die kinetischen Messungen in einem Kreislaufreaktor, andererseits für die Untersuchungen in einem Integralreaktor hergestellt. An beiden Katalysatoren werden Beschichtungen mit einem jeweils sehr einheitlichen mittleren Porenradius von 5,2 beziehungsweise 9,5 nm und einer mittleren Schichtdicke von 70 μ m realisiert. Die Porosität des γ -Al₂O₃ beträgt bei beiden Katalysatoren etwa 70 %. Die aktive Oberfläche des Pt als Bezugsgröße der Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Chemisorption von Wasserstoff zu 1,6 beziehungsweise 2,3 m² bestimmt.

Zur Untersuchung der Kinetik der Reaktionen unter Beteiligung von NO, C₃H₆ und O₂ an Pt wird ein Kreislaufreaktor gebaut, der die Ermittlung kinetischer Kenngrößen unter gradientenfreien Bedingungen erlaubt. Die Messungen im Kreislaufreaktor zeigen, daß diese Reaktion in einem scharf begrenzten Temperaturintervall zündet und sehr stark vom vorliegenden Sauerstoffgehalt und der Reaktionstemperatur am Katalysator abhängt. Die Reduktion der Stickstoffoxide ist mit der Oxidation des Propens gekoppelt, da der Abbau des adsorbierten C₃H₆ die für die Dissoziation des NO notwendigen freien Oberflächenplätze auf der sonst mit Kohlenwasserstoff-Spezies bedeckten Pt-Oberfläche bereitstellt.

Läuft die Propen-Oxidation hingegen sehr schnell ab, drängt die zunehmende Bedeckung mit Sauerstoff am Pt die reversible Dissoziation des NO zurück. Die temperaturabhängige Oxidation des Propen beschleunigt sich aufgrund ihrer hohen Reaktionsenthalpie beim vollständigen Abbau mit Sauerstoff zu CO₂ und H₂O wegen der resultierenden Wärmeentwicklung in der Feststoffphase selbst, so daß die Energiebilanz bei der Simulation am integral betriebenen Katalysator berücksichtigt werden muß. Die im Kreislaufreaktor gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten werden durch globale Geschwindigkeitsansätze vom Typ Langmuir-Hinshelwood modelliert, deren kinetische Parameter durch ein Schätzverfahren bestimmt werden. Die experimentell bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten werden durch die Modellgleichungen gut prognostiziert.

Durch den Einsatz von Thermoelementen (250 µm Durchmesser) ist es möglich, die Temperaturentwicklung der stark exothermen Oxidation des Propens innerhalb einzelner Wabenkanäle oder in einer 2D-Anordnung von Kanälen in situ zu verfolgen. Es sind so nicht nur die integralen Umsätze und Temperaturdifferenzen vor und nach dem Modellkatalysator als Meßwerte zugänglich, sondern es wird auch die Auswirkung der Reaktionswärme mit einer örtlichen Auflösung von 1 mm in axialer Richtung des Wabenkörpers erfaßt. Die chemischen Reaktionen sind aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation des C₃H₆ stets nach den ersten Millimetern am Einlaß des Modellkatalysators beendet. Mit steigendem Volumenstrom in den Kanälen des Katalysators verbreitert sich die Reaktionszone umgekehrt proportional zur sinkenden mittleren Verweilzeit. Analog wird das instationäre Verhalten am Wabenkatalysator durch in situ-Temperaturmessungen bei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten örtlich und zeitlich aufgelöst erfaßt. Der stationäre Zustand stellt sich nach Aufgabe von 500 ppm C₃H₆ bei den gewählten Versuchsbedingungen aufgrund der hohen Wärmekapazität des Feststoffs je nach Volumenstrom erst nach 100 bis 200 s ein. Die Meßwerte der Experimente im instationären Zustand dienen als Verifikationsdaten in den Simulationsrechnungen des instationären Verhaltens am Modellkatalysator.

Das Verhalten der Katalysatoren im Fahrzeug wird durch Messungen in einem Integralreaktor simuliert. Durch Variation der Sauerstoffkonzentration und des Volumenstroms werden Verifikationsdaten für die nachfolgende numerische Simulation des stationären Zustands gewonnen. Die Messungen bestätigen den großen Einfluß der Konzentration von Sauerstoff auf das Reaktionsnetzwerk. Bei steigenden Raumgeschwindigkeiten macht sich die steigende Katalysatorbelastung mit sinkenden Umsätzen von NO_x bemerkbar. Eine Vergleichsmessung mit und ohne Dosierung zeigt, daß die Oxidation von C₃H₆ in Anwesenheit von NO wesentlich langsamer abläuft.

Das Geschehen im Integralreaktor wird durch ein 2D-Modell mit numerischen Methoden simuliert, wobei die Mikrokinetik aus den Versuchen im Kreislaufreaktor und die Stoffkenndaten aus der Charakterisierung der Modellkatalysatoren in das Modell einfließen. Die numerische Simulation der Strömungsverhältnisse im Integralreaktor und die zweidimensionalen in situ-Messungen der Temperaturverteilung im Monolith zeigen, daß die Beschränkung auf die Simulation eines einzigen Wabenkanals stellvertretend für die Vielzahl von Wabenkanälen im gesamten Modellkatalysator gerechtfertigt ist. Die im Integralreaktor gemessenen Umsatz/Temperatur-Kurven werden bei wechselnden Sauerstoffanteilen

von 0,5 bis 10 Vol.-% mit zufriedenstellender Genauigkeit vom Modell vorhergesagt. Die im Thermoreaktor bei verschiedenen Raugeschwindigkeiten gemessenen Temperaturprofile werden vom stationären Modell gut prognostiziert. Der experimentell ermittelte Temperaturanstieg in der Gasphase am Einlaß der Kanäle durch Rückkopplung aufgrund der Konvektion entgegengerichteter Wärmeleitung wird sehr gut wiedergegeben.

Das 2D-Modell wird desweiteren instationär gerechnet, wobei die Wärmekapazität des Feststoffs als bestimmende Größe in die Berechnung einfließt. Die Simulation mit dem vorgenannten stationären Modell wird mit den Experimenten aus dem Integralreaktor und den in situ-Temperaturmessungen verglichen und zeigt zufriedenstellende Übereinstimmungen mit den vorliegenden Meßwerten. Allerdings prognostiziert das Modell in etwa doppelt so lange Zeiten bis zum Erreichen des stationären Zustands, was auf die Vereinfachung der aufgrund des Präparationsverfahrens variierenden Beschichtungsdicke in einem dreidimensionalen Kanal des Modellkatalysators durch eine mittlere Schichtdicke im 2D-Modell zurückgeführt wird. Das Ergebnis der Simulationsrechnungen stimmt gleichfalls mit den vorliegenden in situ gemessenen Temperaturverläufen innerhalb der Kanäle des instationäre betriebenen Katalysators überein. Die abschließende Simulation des Verhaltens eines Katalysators beim Kaltstart eines Kraftfahrzeugs zeigt die Möglichkeiten zur Optimierung von Maßnahmen zur Abgasminderung in diesem Betriebszustand auf.

1 Einleitung

1.1 Emission von Schadgasen durch Kraftfahrzeuge

Die technische Nutzung von Energie basiert derzeit größtenteils auf der Verbrennung der fossilen Brennstoffe Erdöl, Erdgas und Kohle. Die mit den Verbrennungsprozessen einhergehende Emission von Schadgasen muß durch technische Maßnahmen eingedämmt werden, um die Auswirkungen auf Klima, Umwelt und Gesundheit zu reduzieren. Die emittierten Gase lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Zum Einen werden bei der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe das Klima beeinflussende Gase wie CO_2 und N_2O freigesetzt, die durch Verstärkung des Treibhauseffekts zur Veränderung des weltweiten Wettergeschehens beitragen könnten [1]. Zum Anderen sind CO , Kohlenwasserstoffe und die Stickstoffoxide NO und NO_2 (die in dieser Arbeit mit Bezeichnung NO_x zusammengefasst werden) schädlich für Gesundheit und Umwelt. Rund 60% der weltweiten Emission von NO_x sind auf Kraftfahrzeuge mit Verbrennungsmotoren zurückzuführen. Während der Schadgasausstoß von Ottomotoren mittels sogenannten Drei-Wege-Katalysatoren in hohem Maße vermindert werden kann [2], existiert bislang keine derartig effiziente und dauerhaft einsetzbare Technologie für Dieselmotore. Bei diesem Antriebsprinzip macht der hohe Sauerstoffanteil im Abgas den Betrieb von herkömmlichen Drei-Wege-Katalysatoren unmöglich.

1.2 Auswirkungen von NO_x auf Umwelt und Gesundheit

Die Stickstoffoxide NO und NO_2 entstehen bei Verbrennungsprozessen durch Reaktion von Stickstoff und Sauerstoff aus der Luft (thermisches NO) oder durch Oxidation von im Brennstoff enthaltenen stickstoffhaltigen Verbindungen (Brennstoff- NO_x); darüber hinaus ist eine Förderung der Bildung von NO_x durch die Anwesenheit während der Verbrennung entstehender reaktiver Spezies möglich [3]. Die Emission der Stickstoffoxide, die in Abgasen von Kraftfahrzeugen zu über 95% NO vorliegen, führt durch komplexe, teilweise photochemische Prozesse in der unteren Atmosphäre (siehe Abb. 1.1) zu unterschiedlichen Auswirkungen auf die Umwelt [4]. NO reagiert mit dem Luftsauerstoff in der Atmosphäre langsam zu NO_2 , da die Bildung des thermodynamisch stabileren NO_2 durch die geringe Reaktionsgeschwindigkeit unter den Bedingungen der Atmosphäre verzögert wird. Gebildetes NO_2 wird bei intensiver Sonneneinstrahlung photochemisch unter Bildung von Ozon

zu NO reduziert, wobei das freigesetzte O_3 zur Schädigung der Atmungsorganen in Organismen führt. Umgekehrt wird in den Nachtstunden das Ozon durch Reoxidation von NO zu NO_2 wieder abgebaut. Allerdings erfolgt der Abbau hauptsächlich in den Ballungsräumen, da nur hier das dafür notwendige NO noch in ausreichender Konzentration in der Atmosphäre vorliegt. In den ländlichen Regionen kann die Schädigung der Vegetation durch Ozon in der Nacht hingegen unvermindert andauern.

Aus emittiertem NO kann durch eine mehrstufige Oxidation mit Ozon und weiterem NO_2 in Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit Salpetersäure gebildet werden, die die Niederschläge auch weit vom Verursacher entfernter Regionen ansäuert. Die Säure führt zur nachhaltigen Schädigung von Pflanzen, wobei vor allem die flächendeckenden Waldschäden in den 80iger Jahren in das Bewußtsein der Öffentlichkeit gelangten. NO_2 kann darüberhinaus mit emittierten Kohlenwasserstoffen zu Peroxyacetylnitrat reagieren, die für die reizende Wirkung der emittierten Schadgase aus Kraftfahrzeugen auf die menschlichen Atmungsorgane verantwortlich gemacht werden [5].

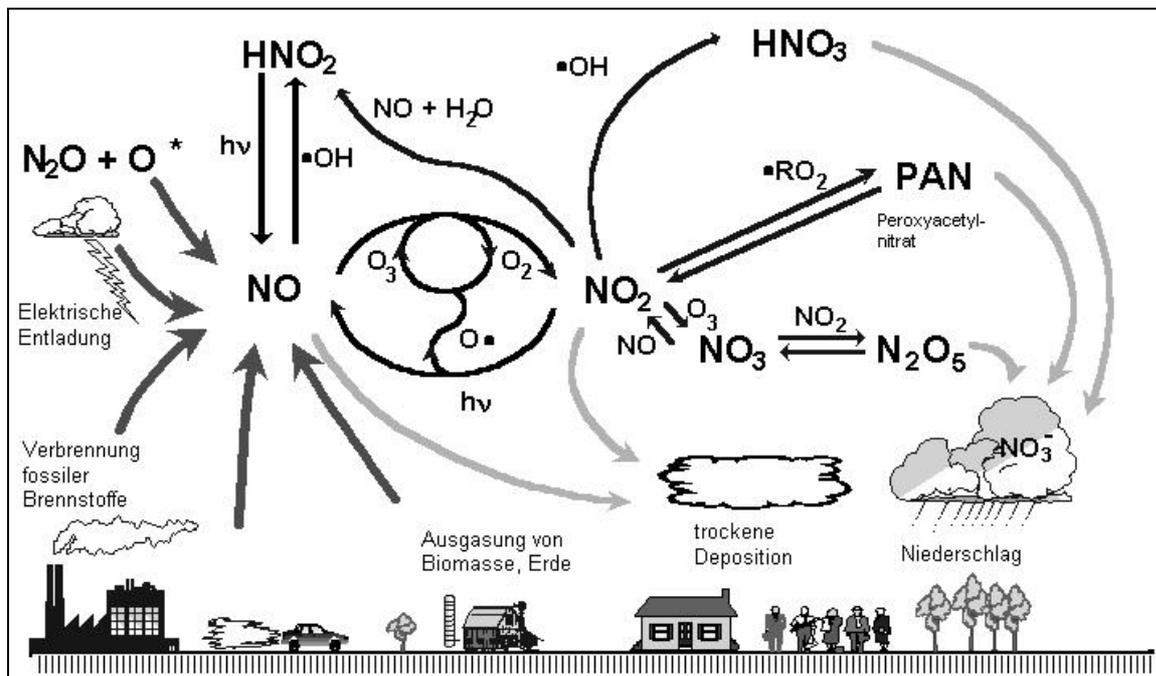


Abb. 1.1: Vereinfachtes Schema zur Atmosphärenchemie von Stickstoffoxiden [6]

1.3 Maßnahmen zur NO_x -Minderung

Man unterscheidet bei der Minderung der Emissionen von NO_x im Kraftfahrzeug zwischen motorseitigen Maßnahmen wie der partiellen Abgasrückführung in den Motor und Verfahren, die einen dem Motor nachgeschalteten Reinigungsprozeß benutzen. Während bei Otto-Motoren die Minderung der Emission von NO_x mittels Edelmetall-Katalysatoren seit zwei

Jahrzehnten Stand der Technik ist (Drei-Wege-Katalysator) [2], kann das sauerstoffreiche Abgas von Diesel- oder Magermix-Motoren mit diesem Verfahren nicht gereinigt werden, da die im Motorabgas von Ottomotoren enthaltenen Reduktionsmittel CO und Kohlenwasserstoffe im sauerstoffreichen Abgas nur noch in geringen Konzentrationen vorhanden sind. In diesem Fall wird die Bevorratung und dosierte Zugabe eines Reduktionsmittels für die Stickstoffoxide im Fahrzeug notwendig. Hierfür existieren mehrere Strategien:

In der Kraftwerkstechnik sind Katalysatoren aus V₂O₅/WO₃/TiO₂ Stand der Technik. Die katalysierte Reduktion des NO_x mit Ammoniak als Reduktionsmittel läuft nach der stark vereinfachten Gleichung 1.1 ab (für eine detaillierte Betrachtung siehe [7]).



Das Verfahren ermöglicht eine effiziente Minderung von NO_x bei stationärem Betrieb technischer Anlagen. In Kraftfahrzeugen hingegen ist die Mitführung von gasförmigen Ammoniak in Druckgasflaschen aus Sicherheitsgründen nicht durchführbar. Alternativ wird die Bevorratung von NH₃-abspaltenden Verbindungen wie Harnstoff oder Ammoniumcarbammat untersucht, wobei die Schwierigkeit vor allem in der technischen Realisierung einer Dosiereinrichtung liegt [8]. Als Nachteil ist der technische Aufwand eines zusätzlichen Behälters sowie einer aufwendigen Dosiereinrichtung für das Reduktionsmittel im Fahrzeug zu sehen.

Als zweite Möglichkeit wird die Reduktion der Stickstoffoxide mit Kohlenwasserstoffen angesehen. Da der im Fahrzeug mitgeführte Kraftstoff im Prinzip als Reduktionsmittel dienen kann, entfällt die aufwendige Bevorratung eines zusätzlich mitgeführten Reduktionsmittels [6]. Allerdings ist bislang kein Katalysator bekannt, der alle notwendigen Eigenschaften wie Temperaturbeständigkeit und Produktselektivität bezüglich der Bildung von Stickstoff erfüllt. Trotzdem ist die kontinuierliche Zugabe von mitgeführten Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel an einem dem Drei-Wege-Verfahren ähnlichem Katalysatorsystem eine wirtschaftlich interessante Option, da ausgereifte Bevorratungs- und Dosiereinrichtungen bereits zur Verfügung stehen. Der Einsatz von Katalysatoren mit Edelmetallen als Aktivkomponente scheitert in sauerstoffreichen Abgasen aber bislang an der mangelnden Produktselektivität. Es wird an derartigen Katalysatoren bevorzugt das Produkt N₂O gebildet, das zum Treibhauseffekt beiträgt [1]. Allerdings deuten neuere Veröffentlichungen die Möglichkeit an, daß Na als Promotor das Produktspektrum nahezu vollständig zum erwünschten Produkt Stickstoff verschieben kann [9].

Eine weitere Möglichkeit zur Entfernung von NO_x ist die Speicher-Technologie, bei der die Stickstoffoxide aus dem sauerstoffreichen Abgas in Form von Nitraten gespeichert werden. Die Nitrate werden bei vollem Speicher durch Behandlung mit kohlenwasserstoffreichem Abgas unter sauerstoffarmen Bedingungen innerhalb weniger Sekunden reduziert [10]. Das Problem bei diesem Verfahren besteht in der begrenzten Kapazität für die Speicherung von NO_x (Ce oder Al₂O₃) oder, im Fall der Verwendung von BaO, in der Bildung des

thermodynamisch stabilen BaSO_4 ; Versuche einer thermischen Regeneration führen bislang in der Regel zum weitgehenden Verlust der katalytischen Aktivität [11].

Die direkte Umsetzung der Stickstoffoxide mit im Verbrennungsraum eines Dieselmotors gebildetem Ruß stellt eine weitere interessante Option dar. Der Ruß soll bei dem Verfahren an einem Partikelfilter im Abgasstrom abgeschieden werden. Die Filter wird durch ein zusätzliche katalytisch aktive Komponente funktionalisiert, wobei sich Perovskite als wirksam erwiesen haben [12]. Ein zusätzliches Reduktionsmittels müßte bei dem Verfahren nicht mitgeführt werden.

2 Aufgabenstellung

Die Vorhersage des Verhaltens eines Katalysators zur Minderung der Emissionen von NO_x ist Voraussetzung für eine sinnvolle und sparsame Dosierung des Reduktionsmittels und eine optimale Abstimmung des Motormanagements im Kraftfahrzeug. Daher müssen die Vorgänge am Katalysator eingehend untersucht und durch mathematische Modelle beschrieben werden. Am technisch eingesetzten Katalysator im komplex zusammengesetzten Motorabgas (beispielsweise bei Untersuchungen an einem Motorprüfstand) können solche Untersuchungen aufgrund der Vielzahl von möglichen Einflußgrößen nur schwer durchgeführt werden; das System muß in geeigneter Weise vereinfacht werden. Für die Laboruntersuchungen verwendet man daher Modellkatalysatoren, die gut charakterisiert werden können. Als Abgas kommt ein idealisiertes synthetisches Modellabgas zum Einsatz, dessen Zusammensetzung genau definiert ist. Mit in Laborreaktoren gewonnenen Meßdaten wird ein Modell der Vorgänge am Katalysator aufgestellt, das im Idealfall möglichst wenig von den speziellen Eigenschaften des Modellkatalysators abhängt, sondern einen allgemeingültigen Charakter besitzt. Das gewonnene Modell wird anhand von Testmessungen bezüglich seiner Vorhersagequalität verifiziert.

Für die Simulation eines Wabenkatalysators durch numerische Methoden als Ziel dieser Arbeit wird die Untersuchung des Gesamtsystems in folgende Aufgabenblöcke gegliedert:

- Präparation und Charakterisierung der Modellkatalysatoren

Als Modellkatalysatoren kommen mit Pt auf γ -AluOxid beschichtete Wabenkörper zum Einsatz. Die Oberflächeneigenschaften und das Porensystem der Modellkatalysatoren werden durch Methoden der Physi- und Chemisorption charakterisiert. Die Charakterisierung liefert die Stoffdaten der Modellkatalysatoren, die als systemabhängige Größen in die Modellierung einfließen.

- Ermittlung und Beschreibung der zugrundeliegenden Kinetik

Die Kinetik der in einer NO , C_3H_6 und O_2 enthaltenden Gasphase an Pt ablaufenden Reaktionen wird in einem Kreislaufreaktor ermittelt. Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten werden durch globale Reaktionsgeschwindigkeitsansätze vom Typ Langmuir-Hinshelwood beschrieben, deren kinetische Parameter mittels nichtlinearer Regression geschätzt werden. Für das Schätzverfahren wird ein Computerprogramm entwickelt, das die simultane Verarbeitung mehrerer Datensätze ermöglicht.

- Aufstellen eines Modells unter Verwendung der ermittelten Teilmodelle der Kinetik, der Katalysatorkenngrößen und der Transportphänomene

Das zweidimensionale Modell beschreibt das Verhalten eines integral betriebenen Modellkatalysators unter stationären und instationären Bedingungen. Hierbei werden die Reaktionskinetik, der Stofftransport durch Diffusion, die Transport von Wärme durch Wärmeleitung und Konvektion miteinander verknüpft. Das Modell soll dann die Umsätze von C_3H_6 - und NO_x bei beliebigen Randbedingungen wie variierenden Sauerstoffkonzentrationen und Volumenströmen beschreiben können. Das Modell wird um den instationären Fall erweitert, so daß auch für ein Kraftfahrzeug realistische Betriebsbedingungen simulierbar sind.

- Messung von Verifikationsdaten

Durch Messungen an einem Modellkatalysator werden in einem Integralreaktor Meßdaten mit breiter Streuung im Parameterraum ermittelt. Diese Meßpunkte werden als Verifikationsdaten in der nachfolgenden numerischen Simulation eingesetzt. Zusätzlich werden durch in situ-Messungen die Temperaturprofile innerhalb der Wabenkanäle aufgenommen.

- Simulation des Verhaltens von integral betriebenen Wabenkatalysatoren

Das Modell wird durch Vergleich von Simulationsläufen mit experimentell ermittelten Messungen verifiziert. Die Simulation umfaßt stationäre und instationäre Prozesse am integral betriebenen Wabenkatalysator. Die Simulationen sollen hierbei den Umsatz sowohl im stationären als auch das instationären Betrieb der Modellkatalysatoren vorhersagen können. Als Beispiel aus der Praxis soll das Kaltstartverhalten eines Wabenkatalysators simuliert werden.

3 Grundlagen

3.1 Abgasgrenzwerte in der Europäischen Union

Erste Umweltauflagen zur Verminderung der zunehmenden Belastung von Umwelt und Gesundheit durch den Kraftfahrzeugverkehr wurden 1976 in Kalifornien (USA) erlassen [13]. In der Europäischen Union werden der steigenden Anzahl von Kraftfahrzeugen gesetzliche Regelungen mit verschärften Grenzwerten entgegengehalten. In Tabelle 3.1 sind die bislang von der Europäischen Union verabschiedeten Gesetzesnormen EURO 1 bis 4 aufgeführt [14].

Tab. 3.1: Grenzwerte der bestehenden und zukünftigen gesetzlichen Abgasnormen EURO 1 bis 4 in der Europäischen Union (vereinfachte Darstellung)

Abgasnorm (Amtsblatt EU)	Gültig ab ¹	CO		HC + NO _x		Partikelmasse
		g/km		g/km		g/km
		Benzin	Diesel	Benzin	Diesel	Diesel
Euro 1 (91/441/EWG)	01.07.1992/ 01.01.1993	3,16	3,16	1,13	1,13	0,18
Euro 2 (94/12/EG)	01.01.1997/ 01.01.1997	2,2	1,0	0,5	0,7	0,08
Euro 3 (98/69/EG)	01.01.2000/ 01.01.2001	2,3	0,64	—	0,56	0,05
Euro 4 (98/69/EG) ²	01.01.2005 01.01.2006	1,0	0,50	—	0,30	0,025

¹ Datum für neue Typengenehmigungen / **Datum für das Inverkehrbringen neuer Fahrzeuge**

² gegenüber Euro 1 und Euro 2 (verschärftes Prüfverfahren)

3.2 Aufbau und Funktionsweise von Katalysatoren für die Abgasnachbehandlung

Die katalysierte Umsetzung von Gasen an Festkörpern bedingt in der Technik zumeist ganz spezielle Anforderungen an Geometrie und Aufbau des verwendeten Katalysators. Bei einem hohen Verhältnis von Gasgeschwindigkeit zu Katalysatorvolumen, wie beispielsweise im Fall von Abgasen aus Verbrennungsmotoren, verwendet man meist wabenförmige Katalysatoren. Diese Wabenkörper bestehen aus vielen parallel angeordneten röhrenartigen Kanälen, um den Druckverlust im Gesamtsystem und damit den notwendigen Energieaufwand zur Aufrechterhaltung der Strömung gering zu halten. Bei der Nachbehandlung von Abgasen aus Kraftfahrzeugen werden Wabenkatalysatoren mit einem Trägermaterial aus Keramik oder Metall eingesetzt, die mit einem porösen Substrat (engl. washcoat) beschichtet sind, das den Träger für die katalytisch aktive Komponente darstellt. Der Aufbau eines Wabenkatalysators aus Keramik ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt.

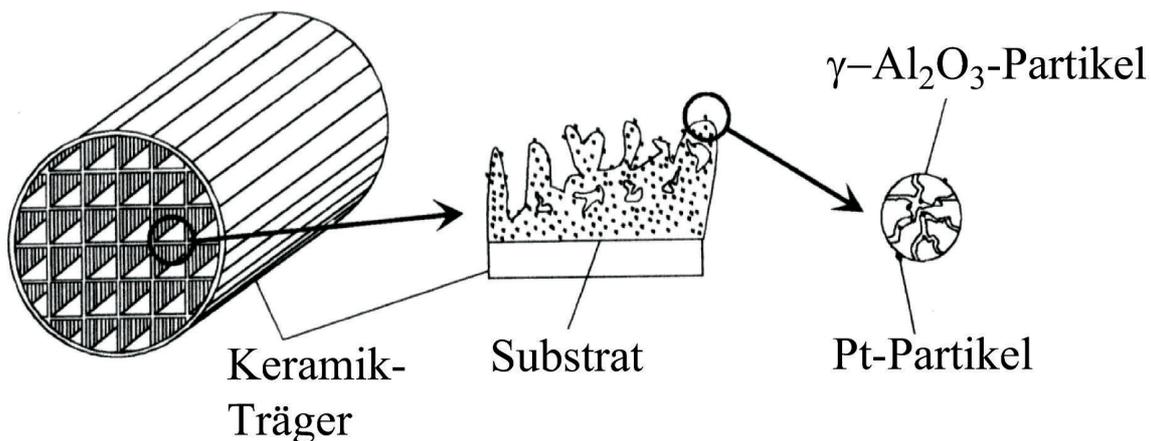


Abb. 3.1: Schema eines Wabenkatalysators

Als Gerüst wird bei Trägern aus Keramik zumeist Cordierit, ein Magnesium-Aluminium-Silikat der Zusammensetzung $(\text{Mg,Fe})_2[\text{Si}_5\text{Al}_4\text{O}_{18}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, verwendet, das sich durch hohe Temperaturbeständigkeit bis 800°C und einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auszeichnet [15]. Der Träger ist mit einem hochporösen Substrat beschichtet (meistens $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), in dessen Porensystem die aktive Komponente (Pt beziehungsweise Pd) in feinsten Verteilung aufgebracht ist. Das Substrat erhöht die spezifische Oberfläche des Katalysators, da das Trägermaterial Cordierit eine zu geringe Oberfläche (etwa $2\text{m}^2/\text{g}$) besitzt [11]. Das Edelmetall könnte sonst nicht die für die Konversion erforderliche aktive Oberfläche in der Größenordnung von einigen Quadratmetern ausbilden.

Im Betrieb eines Kraftfahrzeugs wird das Wabensystem des Katalysators vom Abgas durchströmt, wobei sich in den einzelnen Kanälen ein laminares Strömungsprofil ausbildet [16].

Zwischen Gasphase und katalytisch aktiver Schicht werden Reaktanden und Produkte durch die Phasengrenzfläche ausgetauscht. Durch molekulare Diffusion und Wärmeleitung kommt es in der Gasphase zu Stoff- und Wärmetransport in axialer und radialer Richtung. Zudem bilden sich im Substrat durch die chemische Reaktion Konzentrations- und Temperaturprofile aus, die mit denen in der Gasphase gekoppelt sind. Der chemischen Reaktion sind im Feststoff ebenfalls Transportprozesse (Porendiffusion und Wärmeleitung) überlagert. In Abbildung 3.2 ist der innere Aufbau eines einzelnen Wabenkanals mit den beschriebenen Vorgängen als Längsschnitt schematisch dargestellt.

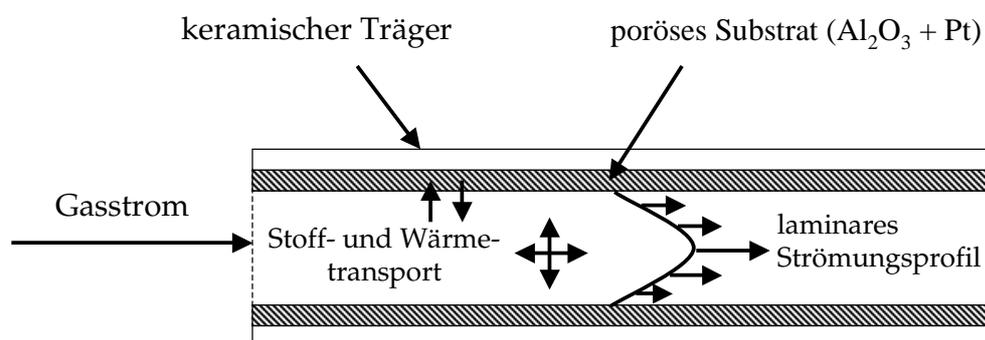


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Vorgänge im Kanal eines Wabenkatalysators

3.3 Physikalisch-chemische Grundlagen der Gas-Feststoff-Katalyse an Wabenkörpern

3.3.1 Beteiligte Prozesse bei der Gas-Feststoff-Katalyse

Die heterogene Katalyse läuft im Gegensatz zur homogenen Katalyse an Phasengrenzflächen ab. Im Fall der Gas-Feststoff-Katalyse reagieren Moleküle aus der Gasphase an der Oberfläche eines katalytisch aktiven Festkörpers. Da die Katalysatoren zur Erlangung einer ausreichend großen inneren Oberfläche eine poröse Struktur besitzen, müssen die Gasmoleküle zum Erreichen der katalytisch aktiven Komponente, an der die chemischen Reaktionen ablaufen, noch ein komplex strukturiertes Porensystem überwinden. Dadurch sind die Konvektion in der Gasphase, die Transportprozesse in Gas und Feststoff und die chemische Reaktion an der Katalysatoroberfläche miteinander gekoppelt und können nur als Gesamtproblem betrachtet werden.

Die heterogene Katalyse von Gasen an porösen Feststoff-Katalysatoren kann formal durch folgende Teilschritte beschrieben werden:

1. Konvektiver Transport der Edukte im Kern der Gasphase

2. Diffusion der Edukte durch die Grenzfläche Gasphase/Festkörper
3. Diffusion der Edukte durch die Porenstruktur des Substrats (Porendiffusion)
4. Adsorption an der katalytisch aktiven Oberfläche
5. Oberflächenreaktion
6. Desorption von der katalytisch aktiven Oberfläche
7. Diffusion der Produkte in umgekehrter Reihenfolge zurück in den Kern der Gasphase

Die einzelnen Teilschritte sind jeweils mit analogen Vorgängen des Wärmetransports beziehungsweise mit der Wärmeerzeugung durch die chemische Reaktion gekoppelt. Im folgenden soll auf die einzelnen Prozesse des Stoff- und Wärmetransports in Gas- und Feststoffphase näher eingegangen werden.

3.3.1.1 Konvektion, Diffusion und Wärmeleitung in der Gasphase

Der Stofftransport in der Gasphase wird im vorliegenden Fall im wesentlichen durch Konvektion bewirkt. Die dadurch entstehende Strömung kann je nach Eigenschaften des Fluids und der vorliegenden Geometrie entweder turbulent oder laminar sein. Der Konvektion überlagert ist die molekulare Gasphasendiffusion, die in einem Kanal sowohl radial als auch axial wirksam ist und somit bei geringer Konvektion zu Rückvermischungseffekten führen kann. Sie wird durch das zweite Fick'sche Gesetz für den allgemeinen dreidimensionalen Fall nach Gleichung 3.1 beschrieben [17]. Der binäre Diffusionskoeffizient D_i einer Gaskomponente i kann mit Hilfe der kinetischen Stoßtheorie berechnet werden (siehe Kapitel 7.3).

$$\frac{\partial c_i(\vec{r}, t)}{\partial t} = D_i \Delta c_i(\vec{r}, t) \quad (3.1)$$

c_i = Konzentration der chemischen Spezies i [mol/l]

\vec{r} = Ortsvektor

D_i = Diffusionskoeffizient der chemischen Spezies i [m²/s]

Die Wärmetransportprozesse verhalten sich analog zum bereits für die Stofftransportprozesse Gesagten. Der Wärmetransport erfolgt im Wabenkanal hauptsächlich durch die konvektive Strömung, der die Wärmeleitung in der Gasphase nach dem zweiten Fourier'schen Gesetz nach Gleichung 3.2 überlagert ist [17].

$$\frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = \lambda \Delta T(\vec{r}, t) \quad (3.2)$$

- \vec{r} = Ortsvektor
 λ = Wärmeleitkoeffizient des Mediums [kJ/(m s K)]

3.3.1.2 Chemische Reaktionen auf Oberflächen in der Gas-Feststoff-Katalyse

Auf einer Festkörperoberfläche adsorbierte Moleküle können mit Molekülen aus ihrer Umgebung reagieren. Man unterscheidet hierbei generell die Reaktion mit weiteren an der Oberfläche adsorbierten Molekülen (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus) von der Reaktion mit Molekülen aus der Gasphase (Eley-Rideal-Mechanismus). Im adsorbierten Molekül werden durch die Bindung an die Oberfläche in der Regel Bindungen geschwächt, so daß die Aktivierungsenergie im Vergleich zur nicht katalysierten Reaktionen herabgesetzt wird. Durch Kooperationseffekte der adsorbierten Moleküle sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der Elementarreaktionen auch vom Bedeckungsgrad der Oberfläche abhängig. Zudem laufen viele Reaktionen bevorzugt an Domänengrenzen zwischen „Inseln“ gleicher Molekülsorten ab, oder sie reagieren bevorzugt an atomaren Stufen oder Ecken der Oberfläche des katalytisch aktiven Materials [18].

Meist sind die ablaufenden Oberflächenreaktionen komplex und können nur durch sehr umfangreiche Reaktionsmechanismen mit vielen Elementarreaktionen wiedergegeben werden. Unter einer Elementarreaktion versteht man hierbei eine Einzelreaktion, die in ihrer Stöchiometrie einer real ablaufenden Reaktion entspricht. Die Schwierigkeit in der Beschreibung solcher Reaktionsmechanismen besteht in der Bestimmung der kinetischen Parameter aller teilnehmenden Elementarreaktionen, die oft einer experimentellen Bestimmung einzeln nicht zugänglich sind.

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer bimolekularen Oberflächenreaktion zwischen den Spezies A und B (unter Annahme einer Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius) bei Geschwindigkeitsansätzen vom Typ Langmuir-Hinshelwood folgt Gleichung 3.3, wobei der präexponentielle Faktor k^∞ wie oben beschrieben selbst wieder von der Oberflächenbedeckung abhängen kann [19].

$$r_i = k^\infty \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot \theta_A \cdot \theta_B \quad (3.3)$$

θ_i = Oberflächenbedeckungsgrad der Spezies i

Reagiert das Edukt A aus der Gasphase, dann läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit nach Gleichung 3.4 ausdrücken; die Abhängigkeit von k^∞ vom Oberflächenbedeckungsgrad ist analog zum Langmuir-Hinshelwood-Typ.

$$r_i = k^\infty \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot p_A \cdot \theta_B \quad (3.4)$$

p_A = Partialdruck der Spezies A [Pa]

Bei reversiblen Reaktionen ist zusätzlich die entsprechende Rückreaktion zu betrachten. Dann gilt Gleichung 3.5, wobei die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion nach Gleichung 3.6 aus der Gleichgewichtskonstanten gemäß Gleichung 3.7 abgeleitet werden kann. Eine Abhängigkeit der molaren freien Reaktionsenthalpie ΔG vom Oberflächenbedeckungsgrad wird vernachlässigt.

$$r_i = k_{\text{hin}} - k_{\text{rück}} \quad (3.5)$$

$$k_{\text{rück}} = k_{\text{hin}} / K_{\text{Gl.}} \quad (3.6)$$

$$K_{i,\text{Gl.}} = e^{\frac{\Delta G_i}{RT}} \left(\frac{p}{RT} \right)^{\sum_{k=1}^N \nu_{ik}} \quad (3.7)$$

$k_{\text{hin}}, k_{\text{rück}}$ = Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion
 $K_{i,\text{Gl.}}$ = Gleichgewichtskonstante der Spezies i
 N = Anzahl der beteiligten chemischen Reaktionen
 ν_{ik} = stöchiometrische Koeffizienten bezüglich der Reaktion k

Bei der Gas-Feststoff-Katalyse greift meist eine Vielzahl gekoppelter Folge- und Parallelreaktionen ineinander. Man spricht in diesem Fall von einem Reaktionsnetzwerk. Die Bestimmung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit eines Reaktionsnetzwerkes kann durch Integration der Reaktionsgeschwindigkeiten aller Elementarreaktionen mit numerischen Methoden erfolgen, falls alle kinetischen Parameter bekannt beziehungsweise meßtechnisch zugänglich sind, was aber bislang im Fall der Gas-Feststoff-Katalyse in Unkenntnis der Oberflächenchemie nur selten möglich ist. Eine zweite Möglichkeit ist die Aufstellung globaler Reaktionsgeschwindigkeitsansätze, die unter vereinfachenden Annahmen die gesamte Kinetik durch formale Reaktionsgeschwindigkeitsansätze beschreiben können. Unter der Annahme, daß eine Reaktion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt den Gesamtprozeß beherrscht, können derartige Ansätze leicht abgeleitet werden (siehe auch Kapitel 3.3.1.3). Die konkurrierende Adsorption der verschiedenen Oberflächenspezies wird dabei in Form der Adsorptionsisothermen nach den Gleichungen 3.15 in den Geschwindigkeitsansätzen berücksichtigt. Für die Verifikation derartiger Ansätze werden die Versuchsergebnisse von Labormessungen mit den Vorhersagen aller möglichen Geschwindigkeitsansätze verglichen und daraus der statistisch plausibelste ausgewählt. Dadurch kann indirekt auf den zugrundeliegenden Mechanismus geschlossen werden [20].

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion an einem Feststoffkatalysator ist definiert nach Gleichung 3.8 als zeitliche Änderung der Stoffmenge bezogen auf die Katalysatormasse m_{Kat} .

$$r_i = \frac{1}{\nu_i \cdot m_{Kat}} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (3.8)$$

m_{Kat} = Masse der katalytisch aktiven Phase [kg]

Sinnvoller als der Bezug auf die Masse des Katalysators bei Vorliegen von mehreren Feststoffkomponenten ist es, die Reaktionsgeschwindigkeit auf die aktive Oberfläche der Aktivkomponente zu beziehen. Das Verhältnis der Anzahl der katalytisch wirksamen Oberflächentome zu den im aktiven Material eingeschlossenen Atomen (die Dispersion) ist in weiten Grenzen variabel. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird nach Gleichung 3.9 definiert, wobei sich die zeitliche Änderung der Molzahl auf die aktive Oberfläche A_{Kat} am Katalysator bezieht. Dadurch können systemimmanente Eigenschaften wie die von der Präparationsmethode abhängige Dispersion oder eine ungleichmäßige Verteilung der Aktivkomponente im Substrat aus der Reaktionsgeschwindigkeit eliminiert werden.

$$r_i = \frac{1}{\nu_i \cdot A_{Kat}} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (3.9)$$

A_{Kat} = Oberfläche der katalytisch aktiven Komponente [m²]

Die Änderung der Geschwindigkeit der Stoffmenge r_i einer chemischen Spezies i ist in einem Reaktionsnetzwerk mit M chemischen Einzelreaktionen definiert nach Gleichung 3.10.

$$r_i = \sum_{j=1}^M \nu_{ij} \cdot r_j \quad i = 1 \dots N \quad (3.10)$$

M = Anzahl der chemischen Reaktionen

N = Anzahl der chemischen Spezies

Die Wärmeproduktion \dot{Q} des Reaktionsnetzwerkes ergibt sich aus der Summe der Reaktionsenthalpien der Einzelreaktionen nach Gleichung 3.11.

$$\dot{Q} = \sum_{j=1}^M \Delta H_{r_j} \cdot r_j \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned}\dot{Q} &= \text{Wärmeproduktion des Reaktionsnetzwerkes [kJ/s]} \\ \Delta H_{r_j} &= \text{Reaktionsenthalpie der Einzelreaktion } r_j \text{ [kJ/mol]}\end{aligned}$$

Allerdings kann Gleichung 3.11 oft vereinfacht werden, wenn die Reaktionsenthalpie einer Reaktion wesentlich größer ist als die Enthalpien aller anderen beteiligten Reaktionen. Im Fall der Reduktion von NO_x mit Propen in sauerstoffreichen Abgasen dominiert die vollständige Oxidation des Propens mit Sauerstoff zu CO_2 ($\Delta H = -2058 \text{ kJ/mol}$) den Wärmeproduktionsterm völlig, so daß die Reaktionsenthalpien der anderen beteiligten Reaktionen (in einer Größenordnung von etwa 100 kJ/mol) für die Modellierung in guter Näherung vernachlässigt werden können (siehe Kapitel 3.3.2).

3.3.1.3 Aufstellung globaler Geschwindigkeitsansätze

Globale Geschwindigkeitsansätze ermöglichen in der heterogenen Katalyse eine Abschätzung der Brutto-Reaktionsgeschwindigkeiten, wobei auch der Einfluß der Oberflächenbedeckung berücksichtigt werden kann. Im einfachsten Fall kann eine Bruttoreaktion durch einen Potenzansatz gemäß Gleichung 3.12 beschrieben werden. Der Nachteil ist hierbei, daß den Parametern α_i keine physikalische Bedeutung zukommt und Oberflächenbedeckungen nicht berücksichtigt werden. Derartige Ansätze sind in der Technik weit verbreitet und genügen oft für die Beschreibung der Kinetik, solange sehr einfache Systeme vorliegen. Allerdings sind Potenzansätze in der Regel nur für einen sehr engen Temperatur- oder Konzentrationsbereich definiert und verlieren schon bei leicht geänderten Bedingungen ihre Gültigkeit.

$$r = k(T) \cdot \sum_1^n p_i^{\alpha_i} \quad (3.12)$$

mit $k(T)$ = temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante
 α_i = Potenz der Komponenten i
 p_i = Partialdruck der Komponenten i [Pa]

Die Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion k ist in der Regel temperaturabhängig und kann oft durch das Gesetz von Arrhenius (Gleichung 3.13) beschrieben werden.

$$k(T) = k_\infty \cdot e^{-E_a/RT} \quad (3.13)$$

Besser als Potenzansätze sind mechanistisch begründete Geschwindigkeitsgesetze. Bei diesen wird versucht, aufgrund eines postulierten Mechanismus ein Geschwindigkeitsgesetz

mit k_∞ = präexponentieller Faktor
 E_a = Aktivierungsenergie [kJ]

zu finden, das aufgrund der langsamsten beteiligten chemischen Reaktion das Gesamtsystem beschreiben kann. Diese Teilreaktion wird als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (engl.: rate determining step, RDS) bezeichnet. Die postulierten Mechanismen bestehen aus Sorptions- und Oberflächenreaktionen, wobei im Prinzip jede der beteiligten Reaktionen den RDS bilden kann. Oft kann schon durch kinetische Messungen auf den prinzipiellen Mechanismus geschlossen werden. Derartige Messungen können nur das makroskopische Verhalten einer Vielzahl von Elementarreaktionen erfassen, deshalb sind auch leicht Fehlinterpretationen möglich. Die so erhaltenen Geschwindigkeitsansätze haben für heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen die allgemeine Form der Gleichung 3.14.

$$r = k(T) \prod_{i=0}^n \theta_i^{n_i} \prod_{i=1}^n p_i^{m_i} \quad (3.14)$$

mit $k(T)$ = temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante
 θ_i = Oberflächenbelegungsgrad der Spezies i
 n_i = Potenz von θ_i
 p_i = Partialdruck der Komponenten i [Pa]
 m_i = Potenz der Komponenten i

Die unbekanntenen Oberflächenbelegungsgrade θ_i müssen indirekt ermittelt werden. Die Oberflächenbelegungsgrade können durch verschiedene Sorptionsmodelle abgeleitet werden, wobei oft das Langmuir'sche Sorptionsmodell nach Gleichung 3.15 verwendet wird.

$$\theta_i = \frac{K_i \cdot p_i}{1 + \underbrace{\sum_{i=1}^n K_i \cdot p_i}_{\text{Gesamtbelegungsgrad}}} \quad (3.15)$$

Die Randbedingung gemäß Gleichung 3.16 muß aufgrund der Langmuir'schen Grundannahmen der Oberflächenhomogenität und einer maximal monomolekularen Oberflächenbelegung erfüllt sein.

$$\theta_{\text{gesamt}} = \sum_1^n \theta_i = 1 \quad (3.16)$$

Ein Geschwindigkeitsansatz wird dadurch erhalten, daß die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion nach Gleichung 3.14 formuliert wird, und die fehlenden Oberflächenbelegungsgrade θ_i aller an anderen Teilreaktionen beteiligten Spezies als Gleichgewichtsreaktionen mit den Gleichgewichtskonstanten K_i berücksichtigt werden. So erhält man einen geschlossenen Ausdruck für das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz, der die konkurrierende Adsorption auf der Oberfläche des Katalysators berücksichtigt.

3.3.1.4 Diffusionsprozesse und Wärmeleitung im Feststoff

Neben Adsorption und Oberflächenreaktion spielen auch Diffusionsprozesse eine wichtige Rolle in der heterogenen Katalyse. An der Festkörperoberfläche tritt Oberflächendiffusion auf (Migration adsorbierter Spezies an der Oberfläche), die aber oftmals für den Gesamtprozeß von untergeordneter Bedeutung ist. Wichtig ist dagegen der Massentransport durch Diffusionsprozesse in der Gasphase beziehungsweise im Porensystem des Festkörpers, der bei sehr schneller chemischer Reaktion als geschwindigkeitsbestimmender Prozeß die Katalyse beherrschen kann. Im vorliegenden Fall der Festkörperkatalyse an porösen Substraten liegt meist der spezielle Fall der Knudsendiffusion vor, bei der die Gasmoleküle in engen Poren (meist in einer Größenordnung von 1 bis 100 nm) bevorzugt mit den Wänden des Substrats kollidieren, so daß je nach Porengröße der molekulare Diffusionskoeffizient um ca. 2 Größenordnungen geringer ist als im Fall der reinen Gasphase. Bei einem Druck von 1 bar liegt bei Porengrößen von $d_p < 100$ nm näherungsweise Knudsendiffusion vor [21]. Der effektive Diffusionskoeffizient $D_{eff,i}$ der Komponente i wird bei vorliegender Knudsendiffusion durch Gleichung 3.17 beschrieben, abgeleitet aus der kinetischen Gastheorie für eine zylindrische Pore [21].

$$D_{eff,i} = \frac{\varepsilon_p d_p}{\tau_k 3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (3.17)$$

- ε_p = relatives Porenvolumen [-]
- d_p = mittlerer Porendurchmesser [m]
- M_i = Molgewicht der Spezies i [g/mol]
- τ_k = Tortuositätsfaktor [-]

Hierbei bezeichnet d_p den Durchmesser der zylindrischen Pore. Der Faktor 3 im Nenner entspricht dem Tortuositätsfaktor, einer empirischen Größe, die den Grad der Komplexität eines Porensystems zu beschreiben versucht. Der Wert des Tortuositätsfaktors wird mit $\tau_k = 3$ abgeschätzt, da bei den vorliegenden Versuchen keine Meßeinrichtung für dessen Bestimmung zur Verfügung stand. Ist die Geschwindigkeit der Reaktion kleiner als die Transportgeschwindigkeit durch Diffusion, so spricht man von einem kinetisch kontrollierten Prozeß. Wird dagegen der Stoffumsatz bei hoher Reaktionsgeschwindigkeit größer als der Massentransport durch das Substrat, liegt eine Transportlimitierung vor. In diesem Fall

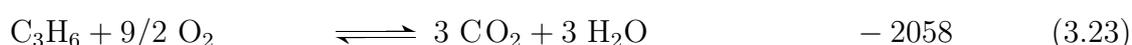
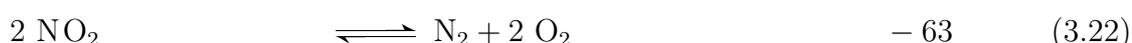
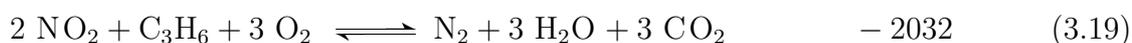
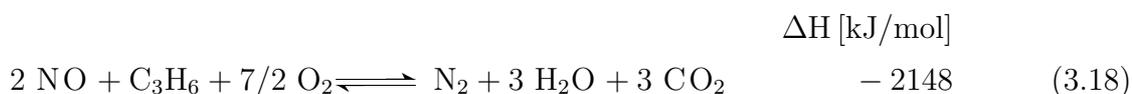
wird bei kinetischen Untersuchungen nicht die wahre Reaktionsgeschwindigkeit der chemischen Reaktionen, sondern ein durch Transportvorgänge beeinflusster Wert gemessen. Bei der Bestimmung kinetischer Größen an porösen Substraten ist immer auf solche Effekte zu achten.

Das Porensystem eines Festkörpers kann sehr komplex strukturiert sein, da dieses ein dreidimensionales Netzwerk von miteinander verbundenen Makro-, Mesoporen und Mikroporen ist. Nach IUPAC-Definition spricht man von Makroporen, wenn der mittlere Durchmesser größer als 50 nm ist, von Mesoporen falls die Poren eine Größe zwischen 2 und 50 nm besitzen. Die Poren mit Durchmesser < 2 nm werden als Mikroporen bezeichnet. Das grundlegende Problem dabei ist die topologische Struktur des Porensystems. Im einfachsten Fall sind die Makroporen unmittelbar miteinander verbunden und die Mesoporen bilden davon abzweigend eine Art Wurzelstruktur. Dabei kann das gesamte Substrat an der Reaktion teilnehmen, da das Gas durch die Makroporenkanäle das Gas relativ ungehindert tiefere Schichten erreichen kann. Im zweiten Grenzfall hingegen sind die Makroporen nur über ein Netzwerk von Mesoporen miteinander verbunden, in denen Knusenddiffusion die Geschwindigkeit der Diffusion bestimmt. In diesem Fall wird nur der oberflächennahe Bereich des Substrats an der chemischen Reaktion teilnehmen, während tiefere Schichten nicht involviert sind. Näheres zum Problem der Bestimmung und Modellierung komplex strukturierter Porensysteme findet sich in [22].

Für die Wärmeleitung im Feststoff gilt im Prinzip das Gleiche wie im Fall der Wärmeleitung in der Gasphase, da die Wärmeleitung analog mit Gleichung 3.2 aus Kapitel 3.3.1.1 beschrieben werden kann.

3.3.2 Formale Betrachtung des Reaktionssystems $\text{NO-C}_3\text{H}_6\text{-O}_2$

Die im Stoffsystem $\text{NO-C}_3\text{H}_6\text{-O}_2$ an $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren (technisch auch als HC-SCR-Verfahren bekannt) zur Reduktion von Stickstoffoxiden ablaufenden Reaktionen bilden ein sehr komplexes Reaktionsnetzwerk. Im sauerstoffreichen Modellabgas sind die *formalen* Reaktionen nach den Gleichungen 3.18 bis 3.24 möglich [11].



Die Reduktion des Stickstoffmonoxids NO mit C₃H₆ zu den Produkten N₂ und N₂O erfolgt nach den Gleichungen 3.18, 3.19 und 3.20. Die Bildung von N₂O ist unerwünscht, sie läuft allerdings an Pt bevorzugt ab. Die hohen Reaktionsenthalpien der drei Reaktionen werden durch die jeweils stattfindende Oxidation C₃H₆ verursacht. Die Dissoziation des NO kann nach den Gleichungen 3.21 und 3.22 erfolgen.

Als Nebenreaktion tritt die Oxidation des Propen mit Sauerstoff nach Gleichung 3.23 auf. Letztlich kann als weitere Nebenreaktion noch die Oxidation des NO zu NO₂ nach Gleichung 3.24 ablaufen. Alle genannten Reaktionen (mit Ausnahme der NO₂-Bildung, deren Gleichgewicht sich mit hohen Temperaturen zur Eduktseite verschiebt) liegen nach der Thermodynamik im interessierenden Temperaturbereich von 100 bis 700°C weit auf der rechten Seite und sind lediglich kinetisch behindert [6].

3.4 Grundlagen der Modellierung

3.4.1 Chemisch-technische Kenngrößen

Um das Verhalten eines chemischen Reaktors mit Hilfe dimensionsloser zu beschreiben, werden die reaktionstechnischen Grundbegriffe Umsatz (U), Ausbeute (A) und Selektivität (S) verwendet. Der Umsatz U gibt an, welcher Anteil des eingesetzten Edukts beim einmaligen Umgang durch den Reaktor umgesetzt wird. Im Fall komplexer Reaktionen sind darüber hinaus die Begriffe Ausbeute und Selektivität wichtig. Die Ausbeute steht für die Menge eines gebildeten Produktes bezogen auf die umgesetzte Menge des Edukts, während die Selektivität angibt, welchen Anteil der Umsatz zum betrachteten Produkt am gesamten Umsatz hat.

Der Umsatz des NO_x bei der Reduktion mittels C₃H₆ wird durch Gleichung 3.25 beschrieben. Hierbei wird von einer volumenbeständigen Reaktion ausgegangen. Der Umsatz wird

auf die Summe der Konzentrationen von NO und NO₂ bezogen. Es interessiert in der Abgasnachbehandlung primär die Reduktion dieser beiden Stickstoffoxide, weswegen der Umsatz in dieser Arbeit nicht allein auf das NO bezogen wird. Am Pt gebildetes NO₂ wird in dieser Formulierung den Edukten zugerechnet, N₂O und N₂ sind die Produkte (siehe unten).

$$U(\text{NO}_x) = \frac{c(\text{NO}_x)_{\text{ein}} - c(\text{NO}_x)_{\text{aus}}}{c(\text{NO}_x)_{\text{ein}}} \quad (3.25)$$

Analog ist der Umsatz des C₃H₆ nach Gleichung 3.26 definiert.

$$U(\text{C}_3\text{H}_6) = \frac{c(\text{C}_3\text{H}_6)_{\text{ein}} - c(\text{C}_3\text{H}_6)_{\text{aus}}}{c(\text{C}_3\text{H}_6)_{\text{ein}}} \quad (3.26)$$

Als stickstoffhaltige Produkte der Reduktion von NO_x entstehen Lachgas N₂O und N₂. Die Selektivität der Bildung von N₂O wird durch Gleichung 3.27 beschrieben.

$$S(\text{N}_2\text{O}) = 2 \cdot \frac{c(\text{N}_2\text{O})_{\text{ein}} - c(\text{N}_2\text{O})_{\text{aus}}}{c(\text{NO})_{\text{ein}} - c(\text{NO})_{\text{aus}}} \quad (3.27)$$

Als weiteres Nebenprodukt entsteht durch Oxidation von NO das NO₂, dessen Bildung mit Hilfe der Ausbeute nach Gleichung 3.28 beschrieben wird.

$$A(\text{NO}_2) = \frac{c(\text{NO}_2)_{\text{aus}}}{c(\text{NO})_{\text{ein}}} \quad (3.28)$$

Die Ausbeuten der kohlenstoffhaltigen Spezies CO und CO₂ werden nach den Gleichungen 3.29 und 3.30 berechnet.

$$A(\text{CO}) = \frac{1}{3} \cdot \frac{c(\text{CO})_{\text{aus}}}{c(\text{C}_3\text{H}_6)_{\text{ein}}} \quad (3.29)$$

$$A(\text{CO}_2) = \frac{1}{3} \cdot \frac{c(\text{CO}_2)_{\text{aus}}}{c(\text{C}_3\text{H}_6)_{\text{ein}}} \quad (3.30)$$

Eine weitere in der Reaktionstechnik wichtige Größe ist die Raumgeschwindigkeit (engl. space velocity, SV), definiert als das Verhältnis von Volumenstrom und Volumen des Katalysators nach Gleichung 3.31.

$$RG = SV = \frac{\dot{V}}{V_{\text{Kat}}} \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned}\dot{V} &= \text{Gasvolumenstrom [m}^3/\text{s]} \\ V_{Kat} &= \text{Volumen des Katalysators [m}^3\end{aligned}$$

Allerdings ist es meistens vorteilhafter, den Volumenstrom in einem Laborreaktor bei bekannter Geometrie direkt anzugeben, da gleiche Raumgeschwindigkeiten bei gänzlich unterschiedlichen Experimenten auftreten können und dann eine nicht vorhandene Ähnlichkeit der Versuche vorgespiegelt werden könnte.

3.4.2 Modellreaktoren

Unter Reaktormodellierung versteht man die Beschreibung realer Reaktoren und der darin ablaufenden Vorgänge mit Hilfe idealisierter Reaktoren und vereinfachter Reaktionssysteme. Im folgenden werden die für diese Arbeit relevanten Reaktortypen kurz beschrieben.

3.4.2.1 Kreislaufreaktoren

Kreislaufreaktoren sind Laborreaktoren, die ausschließlich zur Ermittlung kinetischer Daten zum Einsatz kommen. Sie sind der Idealtyp eines idealen Rührkessels [23]. In diesem Modell wird von einer homogenen Temperatur- und Konzentrationsverteilung ausgegangen. Dies vereinfacht die Ermittlung kinetischer Daten, da überall am Katalysatorsubstrat die gleiche Konzentration und Temperatur herrscht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nach Gleichung 3.32 der Differenz zwischen Ein- und Ausgangskonzentration direkt proportional [24]:

$$r_i = \frac{\dot{V} \cdot (c_{i,\text{ein}} - c_{i,\text{aus}})}{A_{\text{Kat}}} \quad (3.32)$$

$$\begin{aligned}\dot{V} &= \text{Volumenstrom [m}^3/\text{s]} \\ A_{\text{Kat}} &= \text{aktive Oberfläche [m}^2\end{aligned}$$

Die Bezugsgröße am Katalysator ist die chemisch aktive Oberfläche A_{Kat} , d.h. die aus der Gasphase zugänglichen Stellen der Aktivkomponente. Allerdings ist vor Durchführung kinetischer Untersuchungen das ideale Verhalten des Kreislaufreaktors experimentell durch Prüfung des Verweilzeitverhaltens und der Isothermie zu verifizieren [23].

3.4.2.2 Integralreaktoren

Integralreaktoren werden in dieser Arbeit zur Simulation realer Systeme zur Nachbehandlung von Abgasen eingesetzt. Da bei den Modellkatalysatoren ein einzelner Kanal mit Ausnahme der Kanallänge die gleiche Geometrie wie bei einem technisch eingesetztem Katalysator aufweist, ist eine Skalierung auf den technischen Anwendungsfall ohne Probleme möglich. Bei integrealem Betrieb der Wabenkatalysatoren bilden sich in den Katalysatorkanälen durch die chemischen Reaktionen Konzentrations- und Temperaturprofile aus, die

zudem auch durch Transportprozesse, wie beispielsweise Diffusion und Wärmeleitung, beeinflusst werden können. Im verwendeten Integralreaktor können die Konzentrationen der interessierenden Spezies sowie die Temperatur jeweils am Eintritt in den und am Austritt aus dem Reaktor gemessen werden. Die festgestellten Änderungen der gemessenen Größen sind integrale Mittelwerte über alle im Reaktor ablaufenden Vorgänge; auf im Reaktor vorliegende axiale oder radiale Gradienten von Konzentration oder Temperatur kann allenfalls indirekt geschlossen werden. Insbesondere die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation von Kohlenwasserstoffen hängt aufgrund der hohen Aktivierungsenergie stark von der Temperatur ab, so daß es nicht möglich ist, die zur Beschreibung des Reaktionsnetzwerkes erforderlichen Parameter unter Verwendung integraler Meßdaten zu bestimmen. In jedem Fall ist es erforderlich, im Integralreaktor ermittelte kinetische Daten durch Messungen mit anderen Reaktortypen zu überprüfen.

3.4.3 Abschätzung der Strömungsverhältnisse im Wabenkatalysator und den Laborreaktoren

Eine detaillierte Betrachtung zur Modellbildung setzt die Kenntnis der bei den gewählten Volumenströmen vorliegenden Strömungsverhältnisse voraus, da sie das Katalysatorverhalten beeinflussen. Die gemessenen Gasflüsse in beziehen sich auf Standardbedingungen (100 kPa und 25°C). Die Volumenexpansion durch Aufheizen in den Laborreaktoren und die damit verbundene Erhöhung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit am Katalysatoreingang wird in der numerischen Simulation (ab Kapitel 7.2) durch Anpassung der Strömungsgeschwindigkeit unter Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes berücksichtigt. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Rohrreaktoren aus Quarzglas besitzen stets einen Innendurchmesser von 21 mm. Die verwendeten Volumenströme liegen in eine Größenordnung von ca. 1-10 l/min. Damit ergeben sich für zwei ausgewählte Gastemperaturen von $T = 293 \text{ K}$ und $T = 723 \text{ K}$ als Extrema in dieser Arbeit Reynoldszahlen (zur Berechnung siehe Kapitel B.2) im Bereich von $Re = 76$ (293 K) und 188 (723 K) bei 1 l/min bis $Re = 750$ und 1875 bei 10 l/min im Reaktorrohr. Der Umschlagspunkt zwischen laminarer und turbulenter Strömung liegt für einen runden Querschnitt bei einer Reynoldszahl von etwa 2300. Es herrscht damit bei den gewählten Volumenströmen stets eine laminare Strömung im Reaktorrohr vor.

Bei einer Kanaldichte von 62 Kanälen/cm² und einer Querschnittsfläche im Reaktorrohr von 3,14 cm² teilt sich der Volumenstrom auf 194,8 Kanäle der Modellkatalysatoren auf. Die angegebene charakteristische Länge von 1 mm in einem Kanal entspricht bei ausreichender Beladung mit Substrat dem Durchmesser der in guter Näherung zylindrischen Geometrie. Es ergeben sich Reynoldszahlen bei gleichen Randbedingungen zwischen $Re = 8,3$ (293 K) und 20,2 (723 K) bei 1 l/min sowie zwischen 82 und 202 bei 10 l/min. Somit liegen bei den Versuchen im Integralreaktor stets laminare Strömungsprofile in den Kanälen der Katalysatoren vor. Eine genauere Betrachtung der Strömungsverhältnisse im Integralreaktor und in den Kanälen des Modellkatalysators erfolgt durch numerische Simulation in Kapitel 7.2. Im Kreislaufreaktor werden bei einem Volumenstrom von 80 l/min Reynoldszahlen von

Tab. 3.2: Berechnete Reynoldszahlen für Integral- und Kreislaufreaktor für $T=293\text{ K}$ und 723 K

Reaktor und Rohrtyp	Durchmesser [mm]	Fluß [l/min]	Re	
			T=293 K	T=723 K
Integralreaktor Rohr	21	1	76	188
Integralreaktor Rohr	21	10	750	1875
Integralreaktor Kanal	1	1	8,2	20,2
Integralreaktor Kanal	1	10	82	202
Kreislaufreaktor Rohr	21	80	6080	15000
Kreislaufreaktor Kanal	1	80	655	1617

6080 bei 293 K und 15000 bei 723 K im freien Reaktorrohr vor dem Katalysator erhalten. Im Reaktorrohr liegt demnach eine turbulente Strömung vor. Aufgrund der notwendigen Vermischung von frisch zugeführten Reaktanden mit dem Gas im Kreislaufstrom ist eine turbulente Strömung durchaus erwünscht, würde aber im Einströmbereich des Modellkatalysators ein unkalkulierbares Strömungsverhalten im Übergangsbereich zwischen turbulenter und laminarer Strömung verursachen. Um ein laminares Anströmverhalten im Einlaßbereich der Modellkatalysatoren zu erreichen, wird vor den eigentlichen Katalysator daher ein unbeschichteter inaktiver Wabenkörper mit gleicher Geometrie geschaltet, der aufgrund der Reynoldszahl von $Re = 655$ bei 293 K (beziehungsweise 1617 bei 723 K) innerhalb seiner Wabenkanäle eine laminare Strömung auf die passgenau angrenzenden Kanäle des Modellkatalysators weiterleitet. In Tabelle 3.2 sind die berechneten Reynoldszahlen zusammengefaßt.

3.4.4 Spezifische Kenngrößen der Modellkatalysatoren

Die numerische Simulation benötigt zur Beschreibung der eingesetzten Modellkatalysatoren einige Kenngrößen zur Charakterisierung der Geometrie und der Stoffeigenschaften der Wabenkörper. Im Fall der mit $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ beschichteten Wabenkatalysatoren sind folgende Kenngrößen von Belang:

1. Geometrie des Wabenkörpers und der Kanäle

Die äußere Form des Modellkatalysators (Zylinderform) wird durch den Katalysatordurchmesser d_r und die Katalysatorlänge L beschrieben. Der in Näherung zylinderförmige Wabenkanal hat die Länge L und besitzt den Durchmesser d_K .

2. Oberfläche des aktiven Katalysatormaterials (Pt)

Die katalytisch aktive Oberfläche der Aktivkomponenten Platin beträgt A_{Kat} , womit die zugänglichen Oberflächenatome der Pt-Kristallite charakterisiert werden.

3. Beladung, Oberfläche, Porenvolumen und Porenradienverteilung des Substrats

γ -Al₂O₃

Das Substrat γ -Al₂O₃ weist eine Beladung m_{Kat} auf. Die spezifische Oberfläche (BET-Oberfläche) der Katalysatorprobe ist S_{BET} . Das Gesamtporenvolumen der Katalysatorprobe beträgt V_{Por} , wobei die Porenradienverteilung das Porenvolumen als Funktion der Porengröße angibt.

4. Wärmeleitfähigkeit des Substrats

Eine für die Modellierung wichtige Kenngröße ist die Wärmeleitfähigkeit des Substrats, die durch den effektiven Wärmeleitkoeffizient λ_{eff} beschrieben wird.

5. Mittlere Schichtdicke des Substrats γ -Al₂O₃

Der Einfluß der Diffusion hängt aufgrund der Ausbildung von Temperatur- und Konzentrationsgradienten stark von der mittleren Schichtdicke d_p des Substrats ab, die in der 2D-Modellierung die Geometrie des Feststoffs festlegt.

Diese Kenngrößen müssen experimentell bestimmt oder aus Literaturdaten abgeschätzt werden. Sie bilden dann im verwendeten Modell die Stoffeigenschaften der verwendeten Katalysatoren nach.

3.4.5 Stationäres Modell eines Einzelkanals

Das zu erstellende Modell zur Simulation des Verhaltens eines mit Pt/Al₂O₃ beschichteten Wabenkörpers bei integralem Betrieb soll mit einer möglichst geringen Anzahl an Näherungen auskommen. Daher darf die Modellierung nur wenige der vorgenannten Katalysatoreigenschaften vernachlässigen. Die Modellierung eines komplexen Systems, wie es ein Wabenkatalysator ist, erfordert die Lösung gekoppelter partieller Differentialgleichungssysteme, was in eleganter Weise durch Finite-Elemente-Methoden erfolgt [25]. Die Berechnungen in dieser Arbeit werden mit der kommerziellen Software FEMLAB durchgeführt [26]. FEMLAB (Fa. Comsol/Schweden) ist ein Programmpaket zur Lösung partieller Differentialgleichungssysteme im stationären und instationären Fall, wobei bis zu drei Dimensionen in komplexen Geometrien berücksichtigt werden können. Mehrere getrennte Berechnungsdomänen Ω_i mit definierbaren Randbedingungen $\partial\Omega_{i,j}$ sind möglich. Im vorliegenden Fall werden drei getrennte Domänen für die Gas- und Feststoffphasen in zwei Dimensionen definiert.

Für die Modellierung des Wabenkatalysator bei integraler Betriebsweise sollen folgende Grundannahmen gelten:

- Die konvektive Strömung in der Gasphase in einem Wabenkanal ist stets laminar, wie die Abschätzung der Reynoldszahlen in Kapitel 3.4.3 gezeigt hat. Für die exakte Lösung der Strömungsverhältnisse können die Navier-Stokes-Gleichungen für ein inkompressibles Fluid gelöst werden. Die so berechnete exakte Lösung erlaubt es auch

das korrekte Einströmverhalten des Gases am Eingang des Wabenkanals zu simulieren. Die für die numerische Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen erforderlichen Rechenzeiten im gewählten Modell sind allerdings sehr hoch. Bei der eigentlichen Simulation wird deshalb mit einem parabelförmigen Strömungsprofil als Näherungslösung über die gesamte Länge des Kanals gearbeitet. Die Simulationsergebnisse der Strömungsverhältnisse im Integralreaktor aus Kapitel 7.2 zeigen, daß diese Näherung der exakten Lösung sehr nahe kommt. Im vorliegenden Modell macht die Berücksichtigung der Diffusion in der Gasphase die modellhafte Beschreibung einer Diffusionsgrenzschicht zwischen dem Kern der Gasphase und dem porösen Substrat durch Stoff- und Wärmeübergangskenngrößen unnötig. Die Definition der Randbedingungen des Modells ergibt automatisch eine durch Diffusion dominierte Zone (Randbedingung der Konvektion im Modell).

- Die Geometrie des porösen Substrats auf dem Cordierit-Träger kann aus den lichtmikroskopischen Aufnahmen (siehe Kapitel 6.3.3) entnommen werden. Die unterschiedlichen Schichtdicken des Substrats (Akkumulation in den Wabenkanälecken bei der Präparation) werden im vorliegenden 2D-Modell durch eine mittlere Schichtdicke d_p angenähert, was als Näherung gerechtfertigt scheint, da bei integralem Betrieb und hohen Reaktionsgeschwindigkeiten die tiefer im Substrat gelegenen Schichten meist nicht am Reaktionsgeschehen teilnehmen.
- Die Diffusion der chemischen Spezies i in der Gasphase wird als Vereinfachung durch temperaturunabhängige Diffusionskoeffizienten $D_{g,i}$ angenähert. Analog wird die Diffusionsgeschwindigkeit im Katalysatorsubstrat durch temperaturunabhängige effektive Diffusionskoeffizienten $D_{eff,i}$ beschrieben. Die Annahme einer einheitlichen Diffusionsgeschwindigkeit im Substrat erscheint aufgrund der einheitlichen mittleren Porengröße im verwendeten Modellkatalysator gerechtfertigt.
- Die hohe Reaktionsenthalpie der Oxidation von C_3H_6 kann erhebliche Temperaturunterschiede in Gas- und Feststoffphase hervorrufen. Daher müssen die Energiebilanzen im Modell berücksichtigt werden. Die Wärmeleitfähigkeit von Gas und Feststoff werden durch einheitliche Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten λ_g und λ_{eff} beschrieben, die analog zu den Diffusionskoeffizienten in Näherung als temperaturunabhängig angenommen werden.

Somit liegt ein heterogenes, zweidimensionales und stationäres Modell unter Einbeziehung von Diffusion und Wärmeleitung in Gas- und Feststoffphase vor. Die Geometrie des Wabenkanals wird in Näherung als rotationssymmetrisch angenommen. Somit genügt es in der numerischen Simulation die Hälfte eines 2D-Schnitts (aufgrund des besseren Konvergenzverhaltens der Lösungsalgorithmen in kartesischen Koordinaten) durch den Wabenkanal zu berechnen. Die resultierende Geometrie ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

Ω_i bezeichnet hier die 2D-Domänen der Geometrie, $\partial\Omega_{i,j}$ die Randgebiete der entsprechenden Domäne. Die Nullachse des halbierten Querschnitts und damit die Mittelachse im

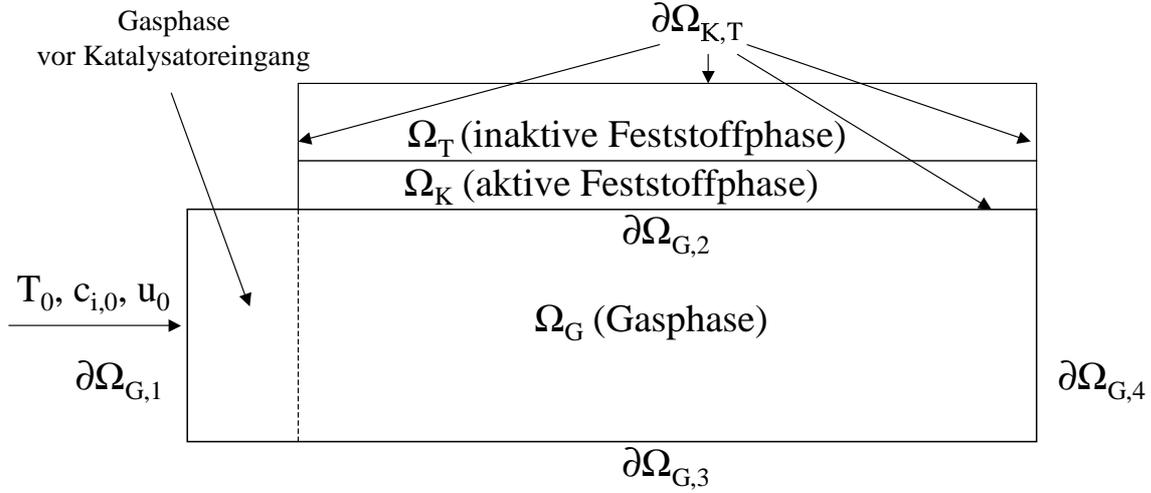


Abb. 3.3: Domänen und Randgebiete der Modellgeometrie

Wabenkanal ist in der Domäne mit $\partial\Omega_{G,3}$ bezeichnet. Die Domäne Ω_G der Gasphase ist ein Stück vor den eigentlichen Wabenkanal verlängert, damit auch Rückvermischungseffekte durch Diffusion und Wärmeleitung berücksichtigt werden können.

Mit den genannten Annahmen ergeben sich die folgenden Differentialgleichungssysteme. In der Gasphase kann das Strömungsfeld im realen Strömungsrohr mit dem Geschwindigkeitsvektor \vec{u} durch die Navier-Stokes-Gleichungen 3.33 und 3.34 beschrieben werden [27].

$$\eta\nabla^2\vec{u} + \varrho(\vec{u} \cdot \nabla)\vec{u} + \nabla p = 0 \quad \text{in } \Omega_G \quad (3.33)$$

$$\eta\nabla^2\vec{u} = 0 \quad \text{in } \Omega_G \quad (3.34)$$

\vec{u} = Geschwindigkeitsvektor [m/s]

η = dynamische Viskosität [Pa s]

ϱ = Dichte des Fluids [kg/m³]

p = Druck [Pa]

Die Randbedingungen für die obigen Gleichungen sind wie folgt definiert: Gleichung 3.35 besagt, daß am Einlaß des Wabenkanals eine gleichförmige Gasgeschwindigkeit herrscht. Gleichung 3.36 setzt den Strömungsvektor \vec{u} am Rand der Feststoffphase auf 0, während durch Gleichung 3.37 die Symmetrie an der Nullachse des Kanals festgelegt wird. Gleichung 3.38 schließlich legt den Druck am Wabenkanalauslaß auf 10^5 Pa fest, weil in der Laboranlage das Gas mit $\Delta p = 0$ gegen den Atmosphärendruck die Analytik erreicht.

$$\vec{u} \cdot \vec{n} = u_0 \quad \text{an } \partial\Omega_{G,1} \quad (3.35)$$

$$\vec{u} = (0, 0) \quad \text{an } \partial\Omega_{G,2} \quad (3.36)$$

$$\vec{u} \cdot \vec{n} = 0 \quad \text{an } \partial\Omega_{G,3} \quad (3.37)$$

$$p = 10^5 \text{ Pa} \quad \text{an } \partial\Omega_{G,4} \quad (3.38)$$

Alternativ zum sehr rechenintensiven Lösen der Navier-Stokes-Gleichungen kann das Strömungsprofil auch durch ein parabelförmiges Strömungsprofil in radialer Richtung nach Gleichung 3.39 entlang des gesamten Wabenkanals angenähert werden. Hierbei wird das Einströmverhalten am Eingang des Wabenkatalysators vernachlässigt, was aber bei Betrachtung der realen Strömungsverhältnisse in den Laborreaktoren in guter Näherung möglich ist (siehe Kapitel 7.2 zur Simulation der Strömungsverhältnisse). Ebenso kann auch im instationären Fall auf die Vereinfachung des Strömungsmodells nach Gleichung 3.39 zurückgegriffen werden. Zeitlich veränderliche Strömungsverhältnisse werden in der Simulation nicht berücksichtigt.

$$\vec{u}_y = u_0 \cdot 2 \cdot (1 - x^2 - y^2) \quad \text{in } \Omega_G \quad (3.39)$$

Die Konvektion \vec{u} ist durch die Konzentrationen und die Temperatur mit den Stoff- und Wärmebilanzen der Gasphase nach den Gleichungen 3.40 und 3.41 verbunden.

$$\nabla(-D_{g,i}\nabla c_i + c_i\vec{u}) = 0 \quad \text{in } \Omega_G \quad (3.40)$$

$$\nabla(-\lambda_g\nabla T + \rho c_p T\vec{u}) = 0 \quad \text{in } \Omega_G \quad (3.41)$$

Die Feststoffphasen werden mit der Domäne Ω_K für den katalytisch aktiven Feststoff und mit Ω_T für das Trägermaterial bezeichnet. Chemische Reaktionen sollen nur im Bereich Ω_K ablaufen, da Gasphasenreaktionen im betrachteten Reaktionssystem bei den auftretenden Temperaturen keine wesentliche Rolle spielen. In der Domäne Ω_T als Repräsentant des keramischen Trägermaterials ist im Modell lediglich die Wärmebilanz nach Gleichung 3.42 definiert. Bei der Untersuchung des instationären Verhaltens des Systems (siehe folgendes Kapitel) wird diese die erhöhte Wärmekapazität des Systems beschreiben. Ansonsten soll in Ω_T keine chemische Spezies vorliegen.

$$\nabla(-\lambda_{eff}\nabla T) = 0 \quad \text{in } \Omega_T \quad (3.42)$$

In der katalytisch aktiven Feststoffphase Ω_K werden die Stoff- und Wärmebilanzen durch die Gleichungen 3.43 und 3.44 beschrieben. Hierbei bezeichnet r_i die Reaktionsgeschwindigkeit der Komponenten i und ΔH_i die zugehörige Reaktionsenthalpie.

$$\nabla(-D_{eff,i}\nabla c_i) - r_i = 0 \quad \text{in } \Omega_K \quad (3.43)$$

$$\nabla(-\lambda_{eff}\nabla T) - \Delta H_i \cdot r_i = 0 \quad \text{in } \Omega_K \quad (3.44)$$

Für die vorgenannten Stoff- und Wärmebilanzen gelten folgende Randbedingungen: Die Gleichungen 3.45 und 3.46 geben die Eingangskonzentrationen und die Eingangstemperatur des Gases am Kanaleinlaß vor. Die Gleichungen 3.47 und 3.48 besagen, daß am Rand der Feststoffphase die Geschwindigkeit des Stofftransports durch Diffusion null wird. Schließlich legen die Gleichungen 3.49 und 3.50 fest, daß am Kanalauslaß nur die Konvektion den Gas- und Wärmefluß antreibt. Diese Näherung kann aber nur bei ausreichend hoher Strömungsgeschwindigkeit aufrechterhalten werden, was aber bei den vorliegenden Untersuchungen stets der Fall ist.

$$c_i = c_{i,0} \quad \text{an } \partial\Omega_{G,1} \quad (3.45)$$

$$T = T_0 \quad \text{an } \partial\Omega_{G,1} \quad (3.46)$$

$$(-D_{eff,i}\nabla c_i) \cdot \vec{n} = 0 \quad \text{an } \partial\Omega_{K,1-4} \quad (3.47)$$

$$(-\lambda_{eff}\nabla T) \cdot \vec{n} = 0 \quad \text{an } \partial\Omega_{K,1-4} \quad (3.48)$$

$$(-D_{g,i}\nabla c_i + c_i\vec{u}) \cdot \vec{n} = (c_i \cdot \vec{u}) \cdot \vec{n} \quad \text{an } \partial\Omega_{G,4} \quad (3.49)$$

$$(-\lambda_g\nabla T + \rho c_p T\vec{u}) \cdot \vec{n} = (T \cdot \vec{u}) \cdot \vec{n} \quad \text{an } \partial\Omega_{G,4} \quad (3.50)$$

Für die numerische Behandlung ist es notwendig, das oben beschriebene Gleichungssystem so zu skalieren, daß die Ortskoordinaten dimensionslos werden. Die vorliegende Geometrie

würde sonst durch die langgestreckte Form eines Wabenkanals ein sehr umfangreiches Rechengitter erfordern, das zudem in der katalytisch aktiven Kanalwand sehr fein unterteilt werden müßte. Das Finite-Elemente-Gitter kann durch die Skalierung verkleinert werden, daß der Speicher- und Rechenzeitbedarf für die Simulation ausreichend reduziert wird. Als Rechenverfahren kommen für das vorliegende stark nichtlineare algebraische Differentialgleichungssystem Lösungsverfahren wie das Newtonverfahren oder Mehrgitter- und adaptive Verfahren in Frage. Ein iteratives Newtonverfahren zeigt im vorliegenden Fall das beste Konvergenzverhalten. Aufgrund der lokal stark ausgeprägten Gradienten von Konzentrationen und Temperatur im Eingangsbereich der katalytischen Feststoffschicht wird ein lokal verfeinertes Rechengitter eingesetzt, das die Genauigkeit der numerischen Näherungslösung in diesem Bereich sicherstellt [25].

Nach Lösung des vorliegenden Gleichungssystems liegen auf dem Rand $\partial\Omega_{G,4}$ der Domäne Ω_g am Ausgang des Wabenkanals die Lösungsvektoren der Konzentrationen $c_i(y)$ und der Gastemperatur $T(y)$ in Abhängigkeit von der y -Koordinate (orthogonal zur Flußrichtung des Gasstroms) im gewählten kartesischen Koordinatensystem. Da das Modell des Wabenkanals aber als rotationssymmetrisch angenommen wurde, muß zur Berechnung der Mittelwerte $\langle c_i \rangle$ und $\langle T \rangle$ über die gesamte Austrittsfläche der Gasphase des Wabenkanals nach den Gleichungen 3.51 und 3.52 integriert werden.

$$\langle c_i \rangle = \frac{\int_0^{y(W_{and})} 2\pi \cdot c_i(y) \cdot y \, dy}{\int_0^{y(W_{and})} 2\pi \cdot y \, dy} \quad (3.51)$$

$$\langle T \rangle = \frac{\int_0^{y(W_{and})} 2\pi \cdot T(y) \cdot y \, dy}{\int_0^{y(W_{and})} 2\pi \cdot y \, dy} \quad (3.52)$$

Aus den gewonnenen integralen Werten kann gemäß Kapitel 3.4.1 der Umsatz an NO_x und C_3H_6 errechnet werden. Die so ermittelten Werte können mit den im Integralreaktor gemessenen Umsätzen verglichen werden.

3.4.6 Instationäres Modell eines Einzelkanals

Das instationäre Modell beruht auf den Modellannahmen des stationären Modells, wobei aber die Modellgleichungen im instationären Fall um zeitabhängige Terme erweitert werden. Die Lösung der resultierenden Massen- und Wärmebilanzen erfordert den Einsatz eines numerischen Algorithmus, der die Zeitabhängigkeit auflösen kann. Als Anfangsbedingungen kommt eine je nach dem vorliegenden Problem ausgewählte Lösung des stationären Modells zum Einsatz, von dem aus über das gewählte Zeitintervall integriert wird.

Die instationäre Massenbilanz der Gasphase ist in Gleichung 3.53 dargestellt. Die instationäre Wärmebilanz der Gasphase (Gl. 3.54) enthält als Parameter die Wärmekapazität und

die Dichte des Gasstroms, so daß die zeitliche Temperaturänderung des Gases berechnet werden kann.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} - \nabla(-D_{g,i}\nabla c_i + c_i\vec{u}) = 0 \text{ in } \Omega_G \quad (3.53)$$

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla(-\lambda_g \nabla T + \rho c_p T \vec{u}) = 0 \text{ in } \Omega_G \quad (3.54)$$

In der katalytisch aktiven Feststoffphase werden die instationären Stoff- und Wärmebilanzen über die Gleichungen 3.55 und 3.56 beschrieben. In Gleichung 3.55 wird im zeitabhängigen Term das relative Porenvolumen ε_p berücksichtigt. Der Vorfaktor des zeitabhängigen Terms der Wärmeleitung (siehe Gleichung 3.56) besteht dabei analog zur Gasphase aus dem Produkt aus Wärmekapazität und Dichte, wodurch vor allem die große Wärmeträgheit des Katalysatorsubstrats (im Vergleich zur Wärmekapazität der Gasphase) beschrieben wird. In der Domäne Ω_T gilt Gleichung 3.57 zur Beschreibung der Wärmekapazität des katalytisch inaktiven Trägermaterials.

$$\varepsilon_p \frac{\partial c_i}{\partial t} - \nabla(-D_{eff,i}\nabla c_i) - r_i = 0 \text{ in } \Omega_K \quad (3.55)$$

$$\rho^s c_p^s \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla(-\lambda_{eff}\nabla T) - \Delta H \cdot r_i = 0 \text{ in } \Omega_K \quad (3.56)$$

$$\rho^s c_p^s \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla(-\lambda_{eff}\nabla T) = 0 \text{ in } \Omega_T \quad (3.57)$$

Als Anfangsbedingungen im instationären Fall gelten bei den untersuchten Problemen zusätzlich zu den Randbedingungen des stationären Falls die Gleichungen 3.58 und 3.59. Demnach besitzen Gas und Feststoff zum Startzeitpunkt $t = 0$ die Eingangstemperatur des Gasstroms T_{ein} und es befindet sich keine chemisch reaktive Spezies in Gas oder Feststoff.

$$T(t = 0) = T_0 \text{ in } \Omega_G, \Omega_F, \Omega_T \quad (3.58)$$

$$c_i(t = 0) = 0 \text{ in } \Omega_G, \Omega_F, \Omega_T \quad (3.59)$$

Als numerischer Lösungsalgorithmus kommt das effiziente Verfahren DASPK 2.0 von Petzold et al. [26] zum Einsatz, das die Berechnung der instationären Lösungen in hoher zeitlicher Auflösung in akzeptabler Zeit ermöglicht. Da das vorliegende Modell eines Wabenkanals Prozesse enthält, die auf sehr unterschiedlichen Zeitskalen im einer Größenordnung von 10^{-3} bis 10^2 s ablaufen, sind derartige effiziente Lösungsalgorithmen erforderlich. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen werden die Zeitschritte auf einer logarithmischen Zeitskala ausgeführt, so daß das Anfangsverhalten der chemischen Reaktion innerhalb der ersten Millisekunden und später das Annähern der Temperaturverteilung im Feststoff im Bereich von einigen Minuten in einem Rechenvorgang verfolgt werden kann.

3.4.7 Parameterschätzverfahren zur Bestimmung kinetischer Größen

Die Mikrokinetik wird in dieser Arbeit durch Messungen in einem Kreislaufreaktor bestimmt. Dafür werden postulierte Reaktionsgeschwindigkeitsansätze vom Typ Langmuir-Hinshelwood mit kinetischen Parametern wie Geschwindigkeitkonstanten und Aktivierungsenergien eingesetzt. Die Werte dieser variabel gehaltenen kinetischen Parameter in den Modellgleichungen der Mikrokinetik werden durch das Verfahren der nichtlinearen Regression abgeschätzt. Das Verfahren beruht auf der Minimierung der Zielfunktion 3.60 unter Variation der kinetischen Parameter k_j .

$$Q = \sum_{i=1}^N \left(y_i - y'_i(k_1, k_2, \dots, k_p) \right)^2 \longrightarrow \min \quad (3.60)$$

mit Q = Quadratsumme
 N = Anzahl Meßwerte
 y = experimentelle Werte
 y' = durch Modellgleichung berechnete Werte
 k_j = kinetische Parameter

Um die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Datensätze sicherzustellen, wird die normierte Zielfunktion 3.61 verwendet.

$$GQ = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - y'_i(k_1, k_2, \dots, k_p)}{y'_i(k_1, k_2, \dots, k_p)} \right)^2 \longrightarrow \min \quad (3.61)$$

mit GQ = gewichtete Quadratsumme

Die kinetischen Parameter k_j müssen abgeschätzt und ihre Fehler ermittelt werden. Es gibt eine Vielzahl von Algorithmen, um den Lösungsvektor der Parameter zu errechnen. In dieser Arbeit werden die stochastische Suche für akzeptable Startwerte und Abstiegsverfahren für eine Feinoptimierung herangezogen. Die gefundenen Parameter müssen durch eine Fehlerabschätzung und eine statistische Bewertung auf ihre Gültigkeit überprüft werden.

3.4.7.1 Stochastische Suche

Für die Vorooptimierung von Parametern ohne Kenntnis geeigneter Startwerte eignen sich Zufallszahlengeneratoren. Zuerst wird eine Zufallszahl in einem gegebenen Intervall ausgewählt und die Zielfunktion (Gleichung 3.60) berechnet. Bei besserer Anpassung an die experimentellen Werte wird die ausgewählte Zahl als neuer Startwert der Intervallmitte angenommen. Durch dynamische Anpassung der Intervallbreite kann so ein geeigneter Satz Parameter für das nachfolgende Abstiegsverfahren gefunden werden.

3.4.7.2 Abstiegsverfahren

Für die Feinoptimierung verwendet man sogenannte Gradienten- oder Abstiegsverfahren (Newton-Verfahren), die sich dem Minimum der Zielfunktion iterativ nähern. Die Verfahren werten hierfür die Hesse-Matrix H der Zielfunktion Q bezüglich der Parameter k_i aus, um sich dem Optimum zu nähern. Der Lösungsvektor $\vec{k} = k_1, k_2, \dots, k_p$ kann durch folgende Iterationsvorschrift (Gleichung 3.62) erhalten werden.

$$\Delta \vec{k}_{i+1} = H_i^{-1} \cdot X_i^T \cdot (\vec{y}_i - \vec{y}_i'(k_1, k_2, \dots, k_p)) \quad (3.62)$$

mit H = Hesse-Matrix
 X = Jacobi-Matrix bezüglich der Parameter k_i
 \vec{y}_i, \vec{y}_i' = Vektor der Zielwerte y nach i -ter Iteration

Da diese Berechnung eines vollständigen Iterationsschrittes oft zu numerischen Instabilitäten führen kann, wird meist noch ein Dämpfungsglied λ in die Berechnung eingefügt, so daß der Abstieg langsamer erfolgt. Zudem kann die Hesse-Matrix H durch die Beziehung $H \approx X^T \cdot X$ ausreichend genähert werden, wenn die Differenz zwischen \vec{y}_i und \vec{y}_i' klein genug ist. Man bezeichnet den so erhaltenen Algorithmus als gedämpftes Newton-Verfahren [28].

$$\Delta \vec{k}_{i+1} = (X_i^T X_i + \lambda_i I) \cdot X_i^T \cdot (\vec{y}_i - \vec{y}_i'(k_1, k_2, \dots, k_p)) \quad (3.63)$$

mit λ_i = Dämpfungs-Faktor nach i -ter Iteration
 I = Einheitsmatrix

Die gewonnenen kinetischen Parameter $\vec{k} = k_1, k_2, \dots, k_p$ müssen durch statistische Methoden auf ihre Gültigkeit überprüft werden. Eine einfache Beurteilungsgröße stellt die Varianz σ^2 nach Gleichung 3.64 dar, die ein Maß für die Modellgüte darstellt.

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^N (y_i - y'_i(k_1, k_2, \dots, k_p))^2 \quad (3.64)$$

mit n = Anzahl der experimentellen Werte
 p = Anzahl der freien Parameter k_j

Durch den Vergleich über die Varianz kann das beste Modell zur Beschreibung der experimentellen Daten ausgewählt werden. Die so bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitsansätze sind dann geeignet, im Modell des integral betriebenen Wabenkatalysators die lokalen Reaktionsgeschwindigkeiten im Feststoff vorherzusagen.

4 Literaturübersicht

4.1 NO_x-Minderung bei kontinuierlicher Kohlenwasserstoff-Dosierung

Die Reduktion von NO_x durch Kohlenwasserstoffe in sauerstoffreichen Abgasen von Kraftfahrzeugen wurde zu Beginn der 90iger Jahre erstmals von Iwamoto et al. [29] und Held et al. [30] untersucht. Dabei kamen Cu-ausgetauschte Zeolithe vom Typ ZSM-5 zum Einsatz. Dieser Katalysatortyp ist für die Konvertierung der Stickstoffoxide NO und NO₂ auch wegen der hohen Selektivität zum erwünschten Produkt N₂ gut geeignet, allerdings sind solche Katalysatoren bei Temperaturen oberhalb etwa 500°C gegen den in Abgasen stets vorhandenen Wasserdampf nicht stabil. In der Folgezeit konzentrierten sich die Forschungen auf die Untersuchung weiterer metallausgetauschter Zeolithe. Hierbei seien aus der Vielzahl der Arbeiten exemplarisch die Untersuchungen von Iwamoto genannt [31]. Aber letztlich konnte keines der untersuchten Zeolith-Systeme alle Vorteile der hohen Produktselektivität und hoher Umsätze mit der Bedingung der thermischen Stabilität bei Anwesenheit von Wasserdampf vereinen.

Daher konzentrierte man sich in den folgenden Untersuchungen auf Katalysatortypen, die Metalle als Aktivkomponenten verwenden. Burch et al. [32, 33] und Amiridis [34] verwendeten γ -Al₂O₃-getragene Edelmetalle, wie sie bei den Drei-Wege-Katalysatoren zur Abgasnachbehandlung von Ottomotoren schon lange Stand der Technik sind. Die Untersuchungen zeigten, daß Pt/Al₂O₃ die höchste Aktivität aufweist, wobei aber gleichzeitig unerwünscht hohe Selektivität für die Bildung von N₂O auftritt. Zum einen kann das gebildete N₂O bei Temperaturen oberhalb etwa 500°C an Pt zu Stickstoff und Sauerstoff zersetzt werden [35]. Allerdings liegen derartige hohe Temperaturen im Abgasstrom moderner Motoren nur selten vor, so daß die Lachgaskonvertierung nur mit erheblichem Energieaufwand bewerkstelligt werden kann. Zum anderen versuchte man durch Einsatz geeigneter Promotoren die Selektivität der erwünschten Produkte zu verbessern. Burch und Waitling untersuchten eine große Anzahl potentieller Promotoren, konnten aber keine wesentlichen Fortschritte erzielen [36]. Naito and Tanimoto fanden, daß alternativ feinstverteiltes Rhodium die Selektivität der Bildung von N₂O deutlich herabsetzt, wenngleich immer noch 45% des NO_x in Lachgas umgewandelt werden [37]. Yenetakakis et al. berichteten in jüngster Zeit von einer wesentlichen Verbesserung der Produktselektivität und der Aktivität der Reduktion von NO_x durch Zugabe von Propen bei Einsatz großer Mengen einer Natriumverbindung

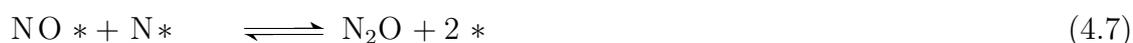
als Promotor im System Pt/Al₂O₃ [9]. Eine analoge Untersuchung der Reduktion von NO mittels CO zeigt, daß Rubidium als weiteres Alkalimetall die Produkselektivität bei der Reduktion mittels Kohlenwasserstoffen zu N₂ eventuell ebenso verbessern könnte [38]. Als Grund wird in beiden Fällen die Beschleunigung der Dissoziation des NO am Pt durch das basische Alkalimetall um 2 Größenordnungen angegeben. Desweiteren gab und gibt es viele Versuche, die Aktivität von Pt/Al₂O₃-Katalysatoren entweder durch Präparationsmethoden wie die Änderung der Partikelgröße der Aktivkomponente [39, 40] oder Änderungen in der Betriebsweise der Katalysatoren, wie beispielsweise der schnelle Wechsel des motorischen Betriebszustands (siehe [41]), zu verbessern.

Weitere Untersuchungen befassten sich mit der Aktivität von Metalloxid-Katalysatoren. Hierbei wurde von Bethke et al. berichtet, daß Cu/ZrO₂ und Cu/Ga₂O₃ hohe Aktivität und Selektivität zeigen [42]. Neuere Ergebnisse stellten wieder den Zeolith ZSM-5 in den Mittelpunkt. Bei Metallaustausch der Na-Form mit Fe(II) zeigte sich hohe Aktivität bei hoher Selektivität und eine sehr hohe Stabilität gegenüber Wasser bei hohen Temperaturen [43]. Mit der gleichen Thematik befassen sich auch Chen und Sachtler, die das Eisen durch Sublimation von FeCl₃ aufbrachten [44].

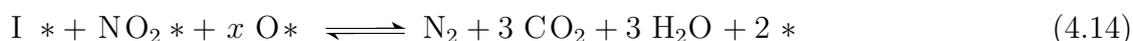
4.2 Postulierte Mechanismen der NO_x-Reduktion mittels C₃H₆

Es existiert inzwischen eine Vielzahl mechanistischer Untersuchungen zur Reduktion von NO_x mit Kohlenwasserstoffen. Trotzdem herrscht keine Klarheit über die am Katalysator tatsächlich ablaufenden Prozesse. Bereits die ersten Untersuchungen zeigten mögliche Mechanismen auf: Burch et al. postulierten einen Mechanismus, der auf der Dissoziation des NO an einer lokal sauerstofffreien Pt-Oberfläche beruht [45]. Engler et al. und weitere Autoren postulierten hingegen Mechanismen, die im weitesten Sinne auf der Bildung und dem Abbau von Organonitro-Intermediaten basieren [46, 47, 48]. Bis heute ist dieser Widerspruch nicht aufgelöst und immer neue Veröffentlichungen versuchen den einen oder anderen Mechanismus zu verifizieren. Burch [45] postulierte folgenden Mechanismus (Gl. 4.1 bis Gl. 4.8) zur Beschreibung der Reduktion von NO_x, der die Grundlage der Untersuchungen in dieser Arbeit bilden soll.

Die ersten drei Reaktionsschritte (Gl. 4.1 bis Gl. 4.3) stehen für die Sorption der drei Eduktgase NO, C₃H₆ und O₂ durch Sorptionsgleichgewichte. Schritt 4.4 beschreibt die Dissoziation des Sauerstoffs, der im untersuchten Temperaturbereich stets atomar vorliegt [49]. Die Reduktion des NO erfolgt in Schritt 4.5 durch Dissoziation. Wesentlich ist hierbei die Anwesenheit freier aktiver Plätze (*), die maßgeblich von der Bedeckung der Oberfläche mit abhängt. Die Produktbildung zu N₂ oder N₂O erfolgt in den Schritten 4.6 und 4.7. Die Selektivität ist abhängig von der Belegung der Oberfläche mit NO*, da dies bei einem sehr hohen Bedeckungsgrad leichter nach Gleichung 4.7 abreagieren kann.

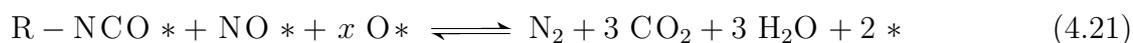
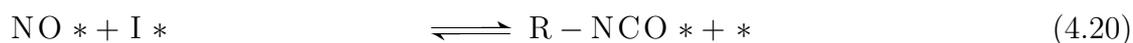
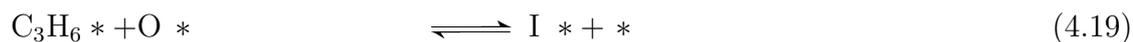
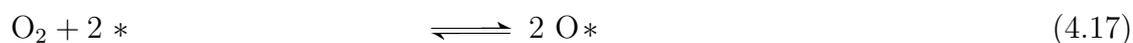


Schritt 4.8 bestimmt die Erzeugung freier Oberflächenplätze, wodurch letztendlich auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Dissoziation von NO beeinflusst wird. Burch et al. haben versucht, diesen Mechanismus durch viele Untersuchungen zu belegen (beispielsweise [50, 51, 52]). Stellvertretend für einige weitere Mechanismen, die eine Bildung von Intermediaten als zentralen Schritt der Reduktion von NO_x bevorzugen, seien zwei Mechanismen genannt. Der Mechanismus nach Engler et al. [46] ist in den Gleichungen 4.9 bis 4.15 aufgeführt.



Bei diesem Mechanismus erfolgt wiederum zunächst die Sorption der Edukte. In Schritt 4.12 findet die Bildung eines nicht näher beschriebenen Intermediats I* statt. In Schritt 4.13 erfolgt die Oxidation des NO* zu NO₂*. Die Bildung der Produkte N₂ und N₂O erfolgt gemäß der Schritte 4.14 und 4.15 durch Reaktion des NO₂* mit dem zuvor gebildeten Intermediat I*.

Als zweiter Mechanismus dieses Typs sei der Vorschlag von Bamwenda et al. [47] nach den Gleichungen 4.16 bis 4.22 genannt.



Der Unterschied zum Mechanismus nach Engler et al. besteht in der direkten Reaktion des Intermediats I^* mit NO^* anstatt mit NO_2^* zu einem Isocyanat als Zwischenprodukt (Schritt 4.20). Das Isocyanat reagiert schließlich mit NO^* zu den Endprodukten ab. Ähnliche Mechanismen wurden auch von Tanaka et al. [48] und anderen formuliert.

Daneben wurden viele weitere Untersuchungsmethoden verwendet, um den Mechanismus der Reduktion von NO_x durch Kohlenwasserstoffe zu verfolgen. Ein Ansatz versuchte, durch in situ-DRIFTS-Messungen Rückschlüsse auf das Reaktionsgeschehen zu ziehen [53, 54]. Allerdings sind bislang derartige Ansätze aufgrund der Vielzahl teiloxidierter Kohlenwasserstoffe, die sich an der Katalysatoroberfläche befinden, gescheitert. Eine andere Möglichkeit sind TAP-Experimente, die zumindest über die Oberflächenbelegung Auskunft geben können [55]. Ein interessanter Ansatz verwendete Experimente mit isotoopenmarkierten Gasen, da hierdurch die Herkunft der Reaktionsprodukte geklärt werden kann [56, 57].

5 Verwendete Analysenmethoden und Laborapparatur

5.1 Methoden zur physikalisch-chemischen Charakterisierung der Modellkatalysatoren

Im Hinblick auf die Modellierung eines Wabenkatalysators müssen die intrinsischen Stoffeigenschaften des Katalysators bekannt sein. Neben der Geometrie der Kanäle des Wabenkörpers ist vor allem die Anzahl der katalytisch aktiven Zentren der Aktivkomponente von Bedeutung, da diese in den Modellrechnungen die Bezugsgröße der Reaktionsgeschwindigkeit ist. Daneben muß aber auch die Porenstruktur des Katalysators ermittelt werden, weil diese bei der Bewertung von Transportprozessen wie der Porendiffusion von Bedeutung ist. Die ermittelten Daten fließen direkt in das Modell des Wabenkatalysators ein und charakterisieren somit die Stoffeigenschaften der Modellkatalysatoren für die Simulation des integralen Betriebs (siehe Kapitel 7.4).

5.1.1 Wasserstoff-Chemisorption

Die Zahl der aktiven Platin-Zentren (also der für die Gasphase zugänglichen Atome der Pt-Partikeln) kann mittels H₂-Chemisorption bestimmt werden [58]. Hierbei wird die zerkleinerte Katalysatorprobe durch Ausheizen im Hochvakuum vollständig von adsorbierten Molekülen befreit und anschließend durch Wasserstoff belegt, der selektiv am Pt adsorbiert. Über die Adsorptionsisotherme kann die adsorbierte Menge an H₂ bestimmt werden. Hierfür wird in der Langmuir-Auftragung der lineare Bereich der Adsorptionsisotherme bis zum Wert 1/p=0 extrapoliert. Aus dem Achsabschnitt kann dann das Volumen an Wasserstoff berechnet werden. Die Menge an H₂ auf Pt in Monolage (n_{mono}) wird nach Gleichung 5.1 bestimmt. Aus der sorbierten Menge an Wasserstoff wird schließlich gemäß Gleichung 5.2 die aktive Oberfläche des Pt (A_{Kat}) ermittelt.

$$n_{Mono} = 44,61 \cdot V_{Mono} [\mu mol/g] \quad (5.1)$$

mit dem verbrauchten Volumen V_{mono} an Wasserstoff.

$$A_{Kat} = \frac{n_{Mono} \cdot St \cdot A_{cs}}{166} [m^2/g] \quad (5.2)$$

mit dem Oberflächenbedarf des Wasserstoffs an Pt $A_{cs}(Pt) = 6,4 \cdot 10^{-19} m^2$ und der Adsorptionsstöchiometrie St der Adsorption von H_2 an Pt (2 Atome Metall/Molekül H_2).

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

5.1.2 Stickstoff-Sorptometrie

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche des Katalysators sowie der Struktur des Porenkanalsystems bedient man sich der N_2 -Sorptometrie. Hierzu wird die Adsorptionsisotherme von gasförmigen Stickstoff an der Katalysatorprobe bei der Siedetemperatur (77 K) von flüssigem Stickstoff aufgenommen, aus der dann sowohl die spezifische Oberfläche des Katalysators, als auch die Porenradienverteilung des porösen Materials ermittelt werden [59, 60]. Die gemessene Adsorptionsisotherme wird auf Grundlage der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET) ausgewertet. Aus der sogenannten BET-Gleichung 5.3 kann die Stickstoffmenge n_m für eine Monolage ermittelt werden, aus der nach Gleichung 5.4 die spezifische Oberfläche S_{BET} berechnet wird.

$$\frac{p/p_0}{n_{ads}(1 - p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} p/p_0 \quad (5.3)$$

$$S_{BET} = n_m S N_L \quad (5.4)$$

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

Aus der gemessenen Adsorptionsisotherme kann die Verteilung der Porenradien der Mikro- und Mesoporen ermittelt werden, während die Makroporen mit der Hg-Porosimetrie (siehe folgendes Kapitel) bestimmt werden. Für die Messung der Porenradienverteilung der Mikroporen sei auf [60] verwiesen. Die Porenradien der Mesoporen können auf Basis der Modellvorstellung von Barret, Joyner und Halenda bestimmt werden [60]. Dieses Modell beschreibt die Poren als Zylinder, in denen Kapillarkondensation vorliegt. Der Radius r_p einer Modellpore ist dann die Summe aus dem Radius einer Kapillare r_k und der Dicke der Adsorptionschicht $d_{ads.}$ (Gleichung 5.5).

$$r_p = r_k + d_{ads.} \quad (5.5)$$

Der Radius der Kapillare kann mit der Kelvin-Gleichung (Gleichung 5.6) und der Radius der adsorbierten Schicht mit der Beziehung von de Boer (Gleichung 5.7) aus den Adsorptionsisothermen über p/p_0 bestimmt werden.

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln(p/p_0)} \quad (5.6)$$

$$d_{ads.} = \frac{K}{\log(p_0/p) + 0,034} \quad (5.7)$$

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

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

5.1.3 Quecksilber-Porosimetrie

Eine Möglichkeit, simultan die Makroporen und die Mesoporen eines Katalysators zu bestimmen, ist die Hg-Porosimetrie. Hierbei wird in die Katalysatorprobe unter hohem Druck Quecksilber gepreßt und die damit verbundene Volumenabnahme des Quecksilbers gemessen. Die Methodik kann parallel zur Stickstoff-Sorptometrie eingesetzt werden, da so Unterschiede im Mesoporenvolumen (bedingt durch die unterschiedlichen Meßverfahren) sichtbar werden. Wenn zylindrische Poren mit unterschiedlichem Durchmesser angenommen werden, kann die Porenradienverteilung mit der sogenannten Washburn-Gleichung (Gleichung 5.8) ermittelt werden.

$$r = -2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta / p \quad (5.8)$$

$$\sigma = 0,473 \text{ N/m für Hg}$$

$$\theta = 130^\circ \text{ für Hg}$$

Die Messungen erfolgen an einem Porosimeter des Typs Auto Pore III der Fa. Micromeritics Instrument Corporation/Freiburg. Das Gerät kann bei Drücken von $3 \cdot 10^4$ bis $4 \cdot 10^8$ Pa Porendurchmesser im Bereich von 3 bis 40.000 nm ermitteln.

Die Messungen können verfälscht werden, wenn die Makroporen des Substrats untereinander nur durch Bereiche mit Meso- oder Mikroporen verbunden sind, da dann das Hg in die meisten Makroporen nicht eindringen kann. Vergleichsmessungen mit der N_2 -Sorptometrie können Aufklärung über diesen Fall geben.

5.1.4 Lichtmikroskopie

Die Geometrie eines einzelnen Kanals in einem Wabenkatalysator kann mit der Licht-Mikroskopie bestimmt werden. Hierfür wird von einem beschichteten Katalysator ein Querschnitt angefertigt und unter dem Licht-Mikroskop vermessen. Die für das Gasströmungsverhalten wichtige Geometrie der Kanalform kann so bestimmt werden. Zudem wird durch das Verfahren die Schichtdicke des Katalysatorsubstrats erhalten, die mit steigender Massenbeladung des Substrats auf dem keramischen Trägermaterial anwächst. Die ermittelte mittlere Schichtdicke fließt als wichtige Größe in die nachfolgenden Simulationen ein, da sie die Geometrie des Feststoffs im erstellten Modell ist. Die mikroskopischen Untersuchungen erfolgen an einem Lichtmikroskop vom Typ Reichert MEF4 M der Firma Leica/Bensheim.

5.2 Methoden zur Analyse des Modellabgasgemischs

Das bei den Untersuchungen eingesetzte Modellabgas ist ein Gemisch aus den Gasen NO , NO_2 , N_2O , C_3H_6 , CO und CO_2 in N_2 als Trägergas. Alle vorkommenden Gassepezies müssen nebeneinander selektiv gemessen werden können. Das jeweils zugrundeliegende Meßprinzip ist den folgenden Abschnitten jeweils kurz erläutert. Die Analyse der Gaszusammensetzung erfolgt mit den in Tabelle 5.1 genannten Meßgeräten.

5.2.1 Chemilumineszenz

Eine wichtige Analysenmethode zur störungsfreien Messung von Stickstoffoxiden ist die Analyse mittels des Chemilumineszenzverfahrens [61]. Das Meßprinzip basiert auf der Bildung elektronisch angeregter NO_2 -Moleküle durch Reaktion von NO mit Ozon nach Gleichung 5.9:



Tab. 5.1: Übersicht der Meßgeräte für die Analyse der Gaszusammensetzung

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

Die angeregten Moleküle NO₂* zerfallen nach Gleichung 5.10 unter Aussendung von Photonen, welche durch einen Photomultiplier detektiert werden. Nur etwa 10 % der angeregten Moleküle zerfallen unter Lichtemission, während die restlichen Moleküle ihre Energie durch Stöße mit anderen Molekülen oder den Wänden der Reaktionskammern nach Gleichung 5.11 abgeben.



Um neben NO auch NO₂ zu analysieren, wird das vorhandene NO₂ in einem Edelstahlkonverter bei 415°C in NO umgewandelt. Durch vergleichende Messung mit und ohne Konversion kann dann die Konzentration des NO₂ aus der Differenz zwischen den gemessenen Konzentration an NO_x (Summe der Konzentrationen an NO + NO₂) und NO ermittelt werden. Der Vorteil des Verfahrens besteht in der Selektivität der Messung, die erst durch die hundertfache Menge von anwesenden Kohlenwasserstoffen merklich gestört wird. Die Anwesenheit großer Anteile von CO₂ oder gasförmigem H₂O im Modellabgas kann zu Störungen führen; diese Gase werden in der vorliegenden Arbeit allerdings nicht eingesetzt. Die Fehlerbetrachtung der Messung von NO und NO₂ nach dem geschilderten Meßprinzip findet sich im Anhang in Kapitel B.1.

5.2.2 Flammen-Ionisations-Detektion

Wird an einer Knallgas-Flamme ein elektrisches Feld angelegt, so entsteht ein schwacher, aber meßbarer Ionenstrom. Bei Einbringen von kohlenwasserstoffhaltigem Meßgas in die Flamme wird der Ionenstrom durch Bildung von O_2^- -Ionen nach den Gleichungen 5.12 bis 5.14 proportional zur Konzentration an Kohlenwasserstoffen geändert, so daß durch Messung des resultierenden Ionenstroms deren Gehalt bestimmt werden kann.



Eine quantitative Auswertung der erhaltenen Signale ist im Fall der Anwesenheit verschiedener Kohlenwasserstoffe nebeneinander nur nach vorheriger Auftrennung des Gemisches in einer Trennsäule möglich. Im vorliegenden System NO-C₃H₆-O₂ an Pt treten aber meist keine teiloxidierten Kohlenwasserstoffe im Produktgemisch auf, da das Propen an der Oberfläche des Edelmetalls aufgrund der meist sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeit der Kohlenwasserstoffabbaus an Pt ausschließlich bis zu CO oder CO₂ oxidiert wird.

5.2.3 Nichtdispersive Infrarot-Spektroskopie

Die Gaskomponenten N₂O, CO und CO₂ sind infrarotabsorbierende Spezies und können aufgrund der Abschwächung einfallender Infrarotstrahlung (NDIR) selektiv gemessen werden [62]. Das Meßverfahren beruht auf der Vergleichsmessung der Absorption von Kontinuumsstrahlung (abgegeben von einer Heizwendel), die durch eine Probenküvette und eine Referenzküvette läuft. Aus der unterschiedlichen Extinktion kann nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz [24] die Konzentration des zu messenden Gases bestimmt werden. Simultan wird die Art der vorliegenden Spezies in einem pneumatischen Strahlungsdetektor ermittelt, in dessen Meßkammer das zu detektierende Gas als reine Substanz vorliegt. Proportional zur Strahlungsintensität dehnt sich das Referenzgas in eine Ausgleichskammer aus, wobei der Fluß von einem Strömungssensor erfaßt wird. Das Gasgemisch darf allerdings keine weiteren infrarotaktiven Komponenten in großem Überschuß enthalten, da sonst eine gegenseitige Beeinflussung nicht auszuschließen ist. Im vorliegenden Modellabgas ist dies gegeben. Große Anteile von CO₂ im Gas können beispielsweise die Anwesenheit von N₂O vortäuschen, dessen Konzentration dann nicht ermittelt werden kann.

5.2.4 Magnetomechanik

Die Sauerstoffkonzentration kann mittels einer magnetischen Waage selektiv ermittelt werden. Man nutzt hierbei den Paramagnetismus der Sauerstoffmoleküle, die in einem Ma-

gnetfeld abgelenkt werden. Für die Messung wird die Kraft ermittelt, die notwendig ist, um die Auslenkung eines mit Meßgas gefüllten drehbaren Hohlkörpers gerade zu kompensieren. Diese Kraft wird durch einen Elektromagneten aufgebracht, so daß der zum Aufbau des notwendigen Magnetfelds aufgebrauchte Stromfluß als Meßgröße für die Sauerstoffkonzentration benutzt werden kann. Da Sauerstoff eine sehr hohe Suszeptibilitätskonstante besitzt und weitere paramagnetische Gase wie beispielsweise NO nur in sehr viel geringeren Konzentrationen im Gas vorliegen, ist das Meßverfahren selektiv [63]. Sind nur sehr geringe Sauerstoffkonzentrationen ($< 1\%$) im Modellabgas vorhanden, muß eine Korrektur des Meßwerts vorgenommen werden.

6 Experimentelle Ergebnisse

6.1 Aufbau und Steuerung der Laboranlage

Zur Untersuchung des Verhaltens der eingesetzten Katalysatorproben in bezug auf Umsatz- und Selektivität kommt eine Laboranlage zum Einsatz, in der mittels eines angeschlossenen Prozeßrechners durch ein eigens entworfenes Meß- und Regelprogramm alle Messungen automatisch durchgeführt werden. Das Programm steuert einerseits die Gasdosierung und die Temperatur der Laborreaktoren und speichert andererseits die anfallenden Meßwerte; diese werden digital protokolliert und stehen zur weiteren Verarbeitung im vorhandenen Computernetzwerk zur Verfügung. Das Meß- und Regelprogramm wurde in einer Programmierumgebung der Firma Inprise/Scotts Valley (USA) realisiert. Durch Einsatz einer einfachen Skriptsprache werden Änderungen der Meßbedingungen ohne Anpassung der Software eingefügt.

Die Gasversorgung besteht aus einem Satz Druckgasflaschen, deren Gasabgabe mit elektronischen Durchflußreglern eingestellt wird. Zusätzlich zu den kommerziell erhältlichen Gasen NO, NO₂, Propen, CO und CO₂ können über externe Dosiereinheiten auch Wasserdampf und flüssige Kohlenwasserstoffe zugesetzt werden. Die Trägergase Stickstoff und Druckluft gelangen aus Versorgungsleitungen über Durchflußregler in die Meßanlage. Nach Durchlaufen der unten beschriebenen Reaktoren erreicht das Gasgemisch die Analytik, wo die darin vorhandenen Gaskomponenten selektiv bestimmt werden. Diese Meßwerte werden durch einen Schreiber protokolliert und durch den angeschlossenen Steuerrechner aufgezeichnet. Der Aufbau der Laboranlage ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

6.1.1 Integralreaktor

Zur Simulation der Arbeitsweise von im Kraftfahrzeug betriebenen Katalysatoren für die Abgasreinigung wird ein Integralreaktor eingesetzt. Der Integralreaktor besteht aus einem 700 mm langen Quarzglasrohr mit 21 mm Innendurchmesser. Die Beheizung erfolgt mittels eines rechnergesteuerten Rohrofens. Im hinteren Drittel des Reaktionsrohres wird ein Wabenkatalysator eingesetzt, wobei durch Umwickeln mit Quarzglaswolle eine Bypassbildung von Reaktionsgas ohne Katalysatorkontakt vermieden wird. An den beiden Frontseiten des Katalysators befinden sich mittig im Gasstrom zwei Ni-CrNi-Thermoelemente, die die Eintritts- und die Austrittstemperatur des Gases am Katalysator messen, so daß

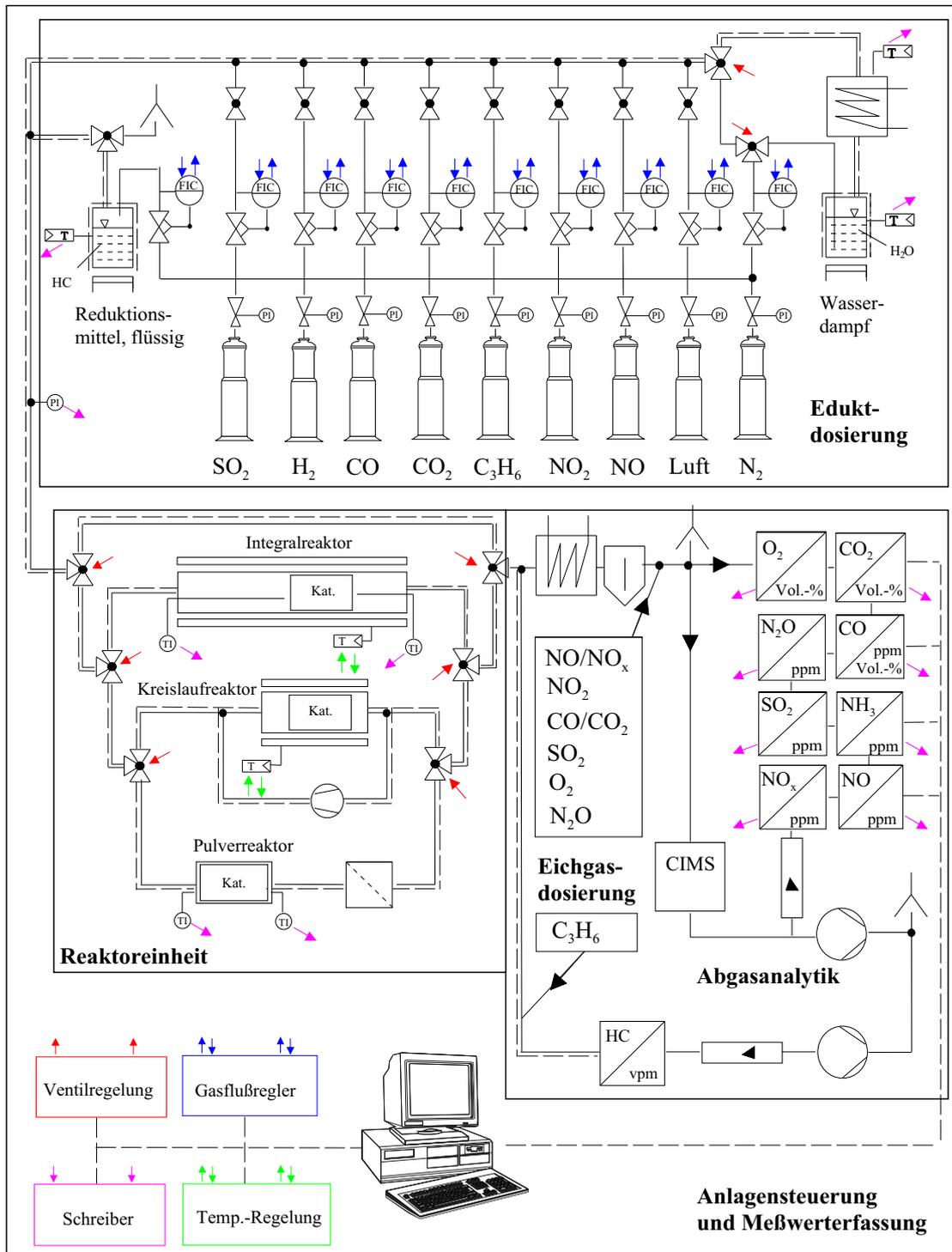


Abb. 6.1: Schematischer Aufbau der eingesetzten Laborapparatur

sowohl die Eingangstemperatur des Gasstroms als auch anhand der Temperaturänderung die durch die Reaktion erzeugte oder verbrauchte Wärmemenge bestimmt werden kann.

6.1.1.1 Blindmessung am Integralreaktor

Die Messungen im Integralreaktor dürfen nicht durch Blindreaktionen (Gasphasen- oder Wandreaktionen) beeinflusst werden. Es wird eine Blindmessung in Abwesenheit des Katalysators im Integralreaktor durchgeführt, so daß der Temperaturbereich ermittelt werden kann, in dem Messungen ohne Beeinflussung durch Nebenreaktionen möglich sind. Es wird ein Versuch mit NO und C₃H₆ in Anwesenheit von Sauerstoff durchgeführt. Die verwendeten Versuchsbedingungen sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die gewählte Zusammensetzung des Modellabgases ist repräsentativ für die meisten Untersuchungen, die in dieser Arbeit vorgenommen werden.

Tab. 6.1: Versuchsbedingungen für die Blindmessung im Integralreaktor

Trägergas	N ₂			
Volumenstrom	4,5 l·min ⁻¹			
Einganggröße	c(NO) [ppm]	c(C ₃ H ₆) [ppm]	c(O ₂) [Vol-%]	T [°C]
	500	500	5	100–700

Wie Abbildung 6.2 zeigt, treten relevante Nebenreaktionen, also Gasphasen und Wandreaktionen ohne Beteiligung des Katalysators, erst bei Temperaturen größer 500°C auf. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt vor allem die Oxidation des Reduktionsmittel C₃H₆ mit O₂ zu Kohlenmonoxid. Bei Temperaturen oberhalb 600°C setzt die Oxidation zu CO₂ ein. Die Stickstoffoxide werden oberhalb etwa 500°C zu NO₂ oxidiert, wobei im selben Temperaturbereich eine Reduktion des NO_x um bis zu 20% zu beobachten ist, die bei noch höheren Temperaturen aber wieder abklingt. Da bei der Blindmessung lediglich das Temperaturintervall für eine unbeeinflusste Messung integraler Daten ermittelt werden soll, wird auf eine Fehlerbetrachtung von Umsatz und Ausbeute in Abbildung 6.2 verzichtet. Es ist festzuhalten, daß bei den vorgesehenen Experimenten im Temperaturbereich bis 500°C Wand- und Gasphasenreaktionen keine nennenswerte Rolle spielen.

6.1.2 Kreislaufreaktor

Zur Ermittlung kinetischer Daten müssen mehrere Grundvoraussetzungen erfüllt sein. Um überhaupt die Angabe einer exakten Reaktionstemperatur zu ermöglichen, muß der gesamte Katalysator isotherm betrieben werden. Zudem sollten an der gesamten Katalysatoroberfläche, also der Grenzfläche zwischen Gas- und Feststoffphase die gleichen Eingangskonzentrationen der Gase vorliegen. Darüber hinaus sollte die Reaktion nicht durch Filmdiffusion zwischen Gasstrom und Katalysatoroberfläche limitiert werden. Die genannten Bedingungen können in einem gradientenfreien Kreislaufreaktor eingehalten werden.

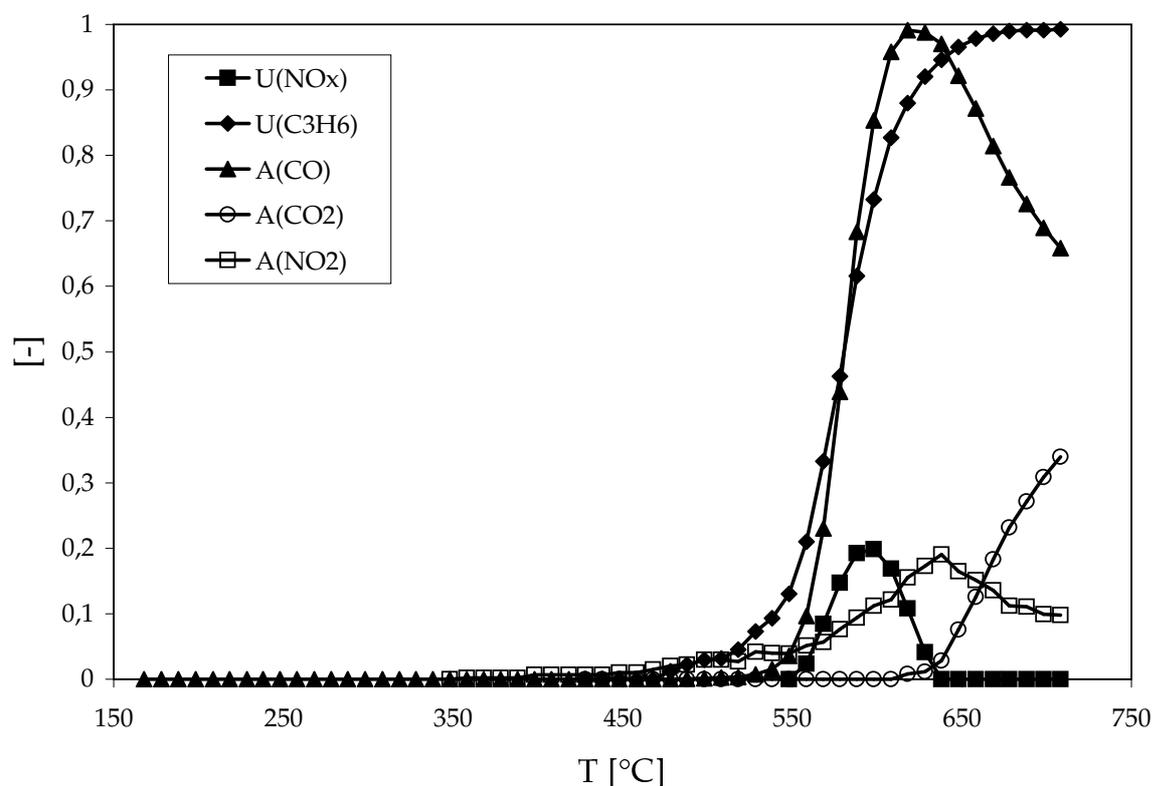


Abb. 6.2: Ergebnis der Blindmessung im Integralreaktor

Dieser verhält sich wie ein idealer Rührkessel, das heißt man kann eine völlig homogene Durchmischung des Gases in der Kontaktzone des Katalysators bezüglich Temperatur und Konzentrationen annehmen. Unvollkommen kann diese Betriebsweise auch in einem Integralreaktor erreicht werden, wenn nur kleine Umsätze (kleiner ca. 15%) zugelassen werden. Hierbei steigt allerdings der Meßfehler der Analytik überproportional an und erscheint daher nicht mehr akzeptabel. Zudem ist auch bei kleinen Umsätzen der Katalysator unter Beteiligung von stark endo- oder exothermen Reaktionen bei integraler Betriebsweise nicht isotherm, so daß zumindest eine Grundbedingung der Gradientenfreiheit nicht erfüllt wird.

Das Bauprinzip des Kreislaufreaktors erfüllt alle obengenannten Voraussetzungen. Für die kinetischen Messungen wird ein gradientenfreier Kreislaufreaktor mit äußerem Gaskreislauf konstruiert, dessen prinzipieller Aufbau in Abbildung 6.3 dargestellt ist.

Der Kreislaufreaktor besteht im Kaltgasteil aus einem Teflonrohr mit 10 mm Innendurchmesser, im Heißgasteil dagegen zur Vermeidung von Wandreaktionen aus inertem Quarzglas mit einem Innendurchmesser von 21 mm. Der Gastrom wird durch eine Membranpumpe mit beheizbarem Pumpenkopf mit einem maximalen Durchfluß von 80 l/min umgewälzt. Der Kaltgasteil wird zur Vermeidung von Kondensation durch äußere Beheizung auf ca. 100 °C gehalten. Dem Heißgasteil, in dem der Wabenkatalysator eingebaut ist, ist jeweils ein Wärmetauscher aus Quarzglas vor- und nachgeschaltet. Die Temperatur an Ein- und Austritt des eingebauten Wabenkatalysators wird durch zwei Ni-CrNi-Thermoelemente erfaßt.

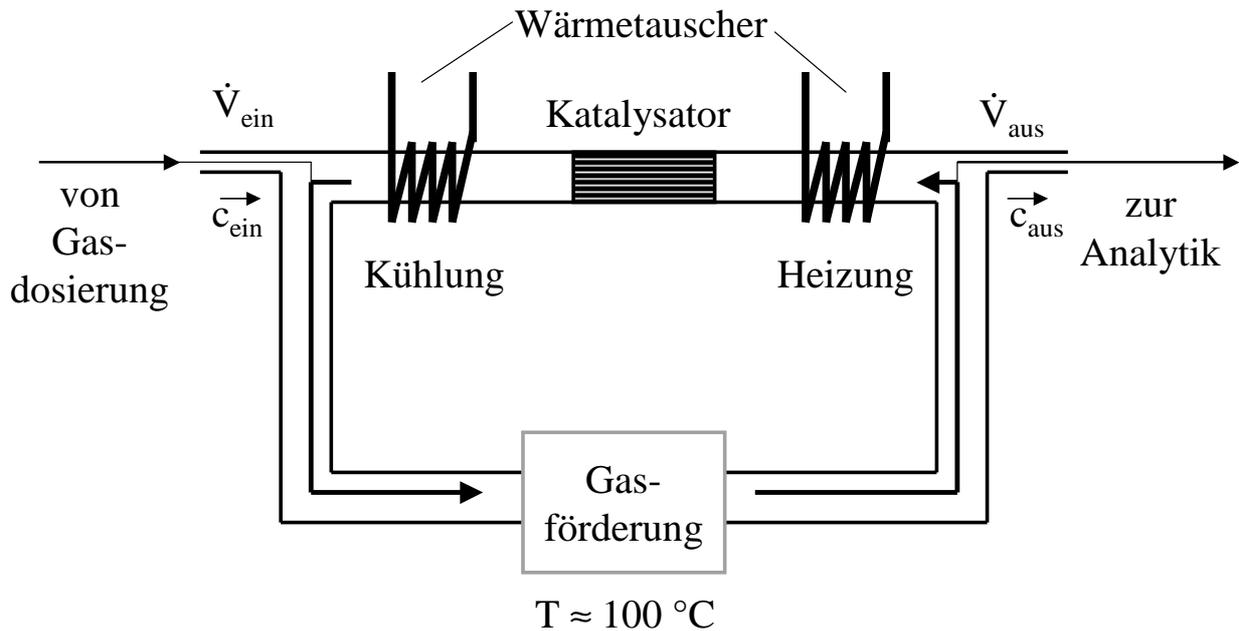


Abb. 6.3: Schematischer Aufbau des realisierten Kreislaufreaktors

Ein Wärmetauscher heizt den Gasstrom vor dem Katalysator mittels äußerer Beheizung auf bis zu $500\text{ }^\circ\text{C}$ auf. Durch den Einsatz von spiralförmigen Quarzglasrohren kann zum einen eine ausreichend lange Wärmetauschstrecke erzielt werden, die aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Quarzglases notwendig ist. Zum anderen wird durch die Spiralform das Modellabgas zusätzlich durchmischt, damit das vor dem Katalysator zugeführte Frischgas ausreichend mit dem im Kreislauf vorhandenen Gas vermischt werden kann. Die Beheizung des Wärmetauschers erfolgt elektrisch, wobei ein angeschlossener Steuerrechner über ein Thermoelement die Gastemperatur exakt nachreguliert. Schwankungen der äußeren Bedingungen (Änderungen der Umgebungstemperatur) werden somit ausgeglichen. Der heiße Gasstrom aus dem Reaktorrohr wird im zweiten Wärmetauscher auf ca. $100\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, wobei die Wärme an die Umgebung abgegeben wird.

Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases im Kreislauf kann zusätzlich mittels einer elektronischen Steuerung der Kreislaufmembranpumpe reguliert werden, um den Einfluß der Gasgeschwindigkeit auf das Reaktionsgeschehen untersuchen zu können. Der regulierte Gasstrom wird mit einem Gasflußmonitor bestimmt, so daß auch Experimente bei variablem Kreislaufverhältnis möglich sind.

6.1.2.1 Blindmessung im Kreislaufreaktor

Analog zur Blindmessung im Integralreaktor (Kapitel 6.1.1.1) wird ein Blindversuch ohne Katalysator im Kreislaufreaktor durchgeführt, da hier aufgrund der höheren Verweilzeit im Reaktor die Gefahr von Blindreaktion durch Gasphasen- oder Wandreaktionen noch höher einzuschätzen ist. In Tabelle 6.2 sind die Versuchsbedingungen des durchgeführten Versuchs

aufgeführt. Konstruktionsbedingt können im Kreislaufreaktor keine Gastemperaturen über 450°C erreicht werden, weshalb auch die Blindmessung auf den Temperaturbereich von 150 bis 450°C beschränkt bleibt. Da bei der Blindmessung lediglich das Temperaturintervall für eine unbeeinflusste Messung kinetischer Daten ermittelt werden soll, wird auf eine Fehlerbetrachtung von Umsatz- und Ausbeute in Abbildung 6.4 verzichtet.

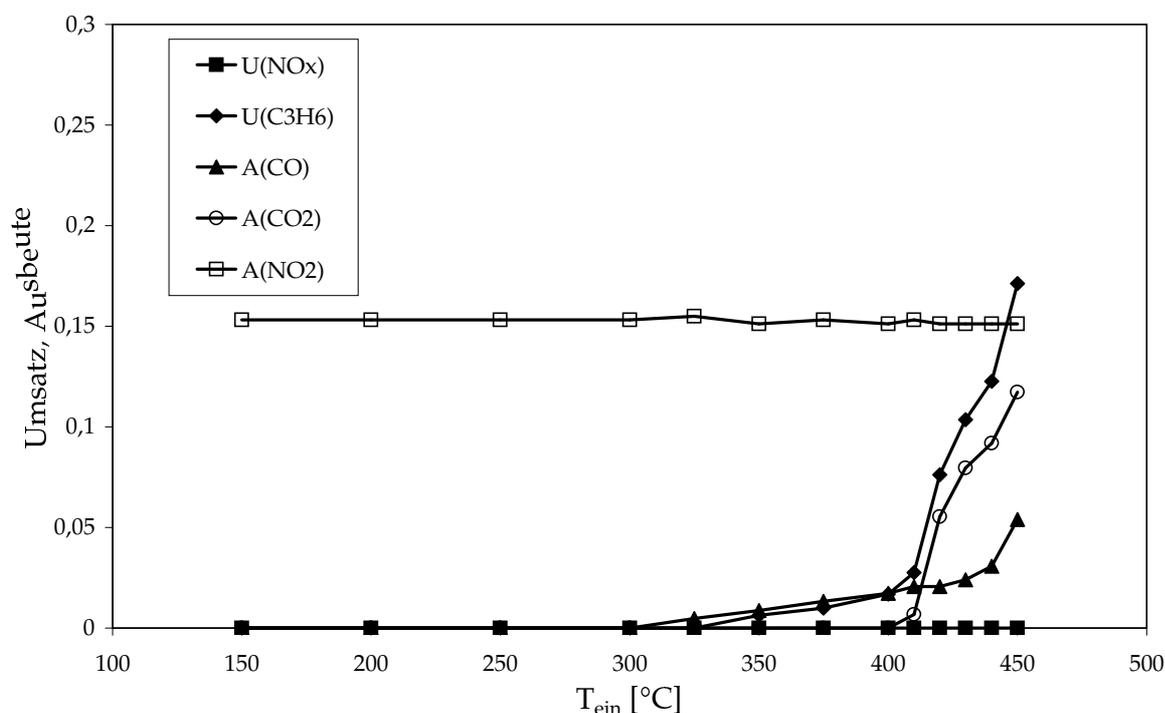


Abb. 6.4: Ergebnis der Blindmessung im Kreislaufreaktor

Wie Abbildung 6.4 belegt, wird das C_3H_6 im untersuchten Temperaturintervall erst bei Temperaturen größer 400°C in zunehmenden Maße zu CO und CO_2 oxidiert. Als weitere Nebenreaktion wird unabhängig von der Temperatur im Reaktor ein Anteil von 15% des zugeführten NO in NO_2 konvertiert, das sich durch die Oxidation des NO mit dem Sauerstoff des Trägergases aufgrund der langen Verweilzeit im Reaktorsystem bildet. Da alle geplanten Experimente im Temperaturbereich unterhalb von 400°C durchgeführt werden, ist bei der Untersuchung der Kinetik im Kreislaufreaktor nicht mit Störungen durch Nebenreaktionen zu rechnen. Allerdings wird aufgrund des Blindwertes an gebildetem NO_2 auf die Ermittlung der Kinetik der Bildung von NO_2 als Nebenreaktion verzichtet.

6.1.2.2 Prüfung des idealen Verhaltens des Kreislaufreaktors

Die Ermittlung kinetischer Daten in einem Kreislaufreaktor nach Gleichung 3.32 in Kapitel 3.4.2.1 ist nur dann korrekt, wenn sich der verwendete Kreislaufreaktor ideal verhält, im Fall des Kreislaufreaktors also das Verhalten eines idealen Rührkessels zeigt. Die Überprüfung der Idealität erfolgt durch experimentelle Bestimmung des Verweilzeitverhaltens des

Tab. 6.2: Versuchsbedingungen für die Blindmessung im Kreislaufreaktor

Trägergas	N ₂			
Volumenstrom	9 l·min ⁻¹			
Eingangsgröße	NO [ppm]	C ₃ H ₆ [ppm]	O ₂ [Vol-%]	T [°C]
	500	500	5	150–450

Reaktors [64]. Hierbei wird der Reaktor von Stickstoff als Inertgas bei einem konstanten Volumenstrom von 6 l/min in der Gaszuführung durchströmt. In das zirkulierende Inertgas wird ab einer Zeit $t = 0$ eine konstante Menge an analysierbarem Gas (NO) zugegeben. Der Reaktor wird zur Vermeidung von Sorptionseffekten auf 150°C aufgeheizt. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 6.3 aufgelistet.

Tab. 6.3: Versuchsbedingungen für die Prüfung des idealen Verhaltens des Kreislaufreaktors

Trägergas	N ₂	
Volumenstrom	6 l·min ⁻¹	
Eingangsgröße	NO [ppm]	T [°C]
	500	150

Das NO wird als Sprungfunktion aufgegeben, auf die der Reaktor mit einem bestimmten Ausgangssignal reagiert, wobei dieses Signal das Aufenthaltsverhalten der einzelnen Volumenelemente dieses Gases im Reaktorvolumen repräsentiert. Die experimentellen Ergebnisse sind in Abbildung 6.5 dargestellt, in der die Verweilzeitsummenfunktion $F(\Theta)$ über der normierten Verweilzeit $\Theta = t/\tau$ (mit der mittleren Verweilzeit τ) aufgetragen ist. Das Experiment zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretisch für einen idealen Rührkessel vorhergesagten Werten. Die Beziehung für einen idealen Rührkessel ist dabei durch die Gleichung 6.1 gegeben [21].

$$F(\Theta) = 1 - e^{-\Theta} \quad (6.1)$$

Die Sprungfunktion bei der Aufgabe des Detektionsgases NO erreicht den Kreislaufreaktor nicht mehr völlig treppenförmig, da im Leitungssystem der Meßanlage durch Diffusion und Ausbildung eines Strömungsprofils in geringem Maß Rückvermischung stattfindet. Daher wird $F(\Theta)$ bereits bei $-1/2 \Theta$ merklich größer als Null. Die Grundannahme einer idealen Durchmischung für einen idealen Rührkessel kann aber trotzdem für den in den experimentellen Untersuchungen eingesetzten Kreislaufreaktor angenommen werden.

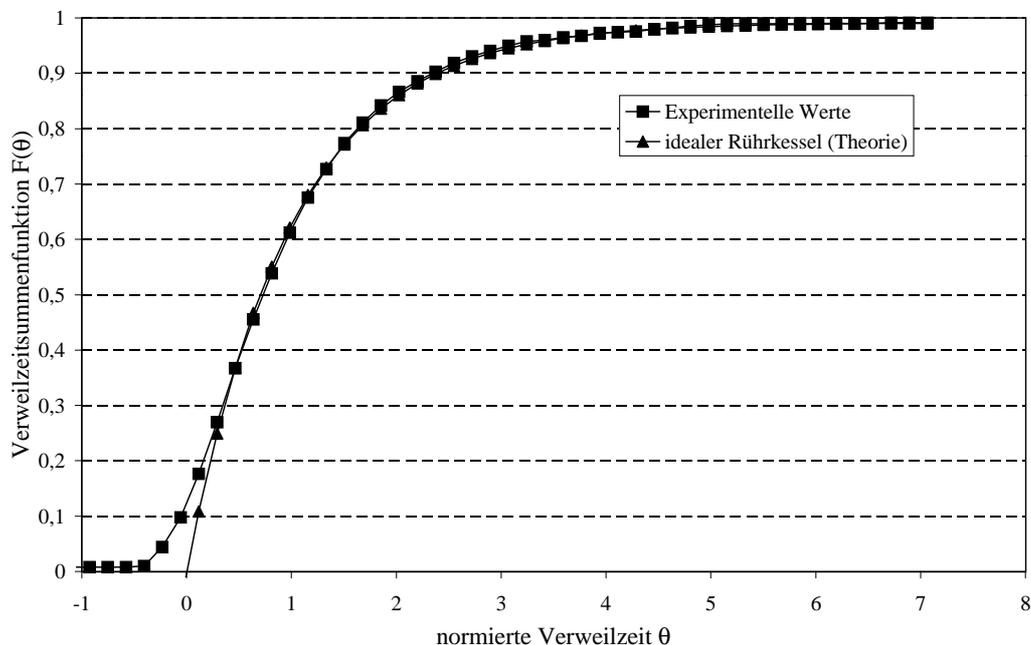


Abb. 6.5: Vergleich des experimentellem Verweilzeitverhaltens des Kreislaufreaktors mit dem vorhergesagtem Verhalten eines idealen Rührkessels

6.1.2.3 Prüfung der Isothermie des Kreislaufreaktors

Neben dem Verweilzeitverhalten muß die Temperaturhomogenität in den Kanälen der Modellkatalysatoren experimentell geprüft werden, da diese für die Eigenschaft eines idealen Rührkessels (und damit zur exakten Ermittlung einer Mikrokinetik) ebenfalls gefordert wird. Hierfür wird der Modellkatalysator Pt/Al₂O₃-Kin (Bezeichnung des Modellkatalysators für die Untersuchung der Kinetik im Kreislaufreaktor, siehe Kapitel 6.2) in den Reaktor eingebracht und bei den Versuchsbedingungen nach Tabelle 6.4 die Temperaturdifferenz zwischen Katalysatoreingang und Ausgang gemessen.

Die Messung erfolgt bei einer Gaseingangstemperatur von 400°C, bei der vollständiger Umsatz der eingesetzten Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff erfolgt, so daß infolge der Exothermie der C₃H₆-Oxidation zu CO₂ eine maximale Wärmetönung vorliegt. Die ermittelte Temperaturdifferenz (ohne Abbildung) liegt bei allen durchgeführten Versuchen im Rahmen der Meßgenauigkeit von ± 1 °C. Diese Temperaturerhöhung liegt damit innerhalb der Meßgenauigkeit der verwendeten NiCr-Ni-Temperatur Sensoren. Somit wird für den Kreislaufreaktor isothermes Verhalten angenommen. Zusammen mit der Prüfung des Verweil-

Tab. 6.4: Versuchsbedingungen zur Prüfung der Isothermie im Kreislaufreaktor

Reaktor	Kreislaufreaktor
Katalysator	Pt/Al ₂ O ₃ -Kin
Dimensionen	$L = 60 \text{ mm}$, $\varnothing = 20 \text{ mm}$
Trägergas	5 Vol-% O ₂ in N ₂
Volumenstrom der Gasdosierung	$6 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$
Volumenstrom im Kreislauf	$80 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$
Testgas	1000 ppm C ₃ H ₆
Eingangstemperatur	400 °C

zeitverhaltens kann der entworfene Kreislaufreaktor als gradientenfreier Reaktor mit dem Verhalten eines idealen Rührkessels angesehen werden.

6.1.3 In situ-Temperaturmessungen

Alle Methoden zur Untersuchung chemischer Reaktionen, die auf der Beurteilung von Umsätzen und anderen integralen, meßtechnisch zugänglichen Größen beruhen, haben letztlich einen hohen Unsicherheitsfaktor, da die Vorgänge am Katalysator selbst meistens nicht direkt beobachtbar sind. Die Oxidation des C₃H₆ zu CO₂ und Wasser im untersuchten Reaktionssystem bietet allerdings durch ihre hohe Reaktionsenthalpie von $\Delta H = -2058 \text{ kJ/mol}$ die Möglichkeit, den Ablauf der chemischen Reaktion indirekt zu verfolgen. Die Temperaturentwicklung entlang der Wabenkanäle ist ein guter Indikator für die chemischen Prozesse, so daß die Messung der Gastemperatur innerhalb eines oder mehrerer Wabenkanäle durch spezielle Thermosensoren für die Lokalisierung der Reaktionszonen geeignet erscheint.

6.1.3.1 Zielsetzung und Aufbau

Die Wabenkanäle der beschichteten Modellkatalysatoren besitzen je nach Beladungsgrad mit Substrat einen nahezu kreisförmigen Durchmesser im Bereich von ca. 0,8 bis 1 mm. Um innerhalb dieser engen Geometrie die Temperatur störungsfrei messen zu können, werden speziell angefertigte Ni-CrNi-Thermoelemente der Firma Herth/Werne mit einem Durchmesser von 250 µm eingesetzt, die gegen mechanische Verformung außerhalb der Katalysatorkanäle durch eine angeschweißte Stahlhülle mit einem Durchmesser von 1 mm stabilisiert werden. Aufgrund ihres geringen Flächenquerschnitts (1/16 der Fläche der Gasphase des Wabenkanals) und aufgrund ihrer geringen Ansprechzeit von kleiner 1 s eignen sich diese Thermoelemente zur störungsfreien Messung der Gastemperatur sowohl bei stationärem als auch bei instationärem Betrieb des Katalysators. Die schematische Darstellung der Temperaturmessung innerhalb eines Wabenkanals ist in Abbildung 6.6 als Längsschnitt durch einen Einzelkanal in starker Vergrößerung skizziert.

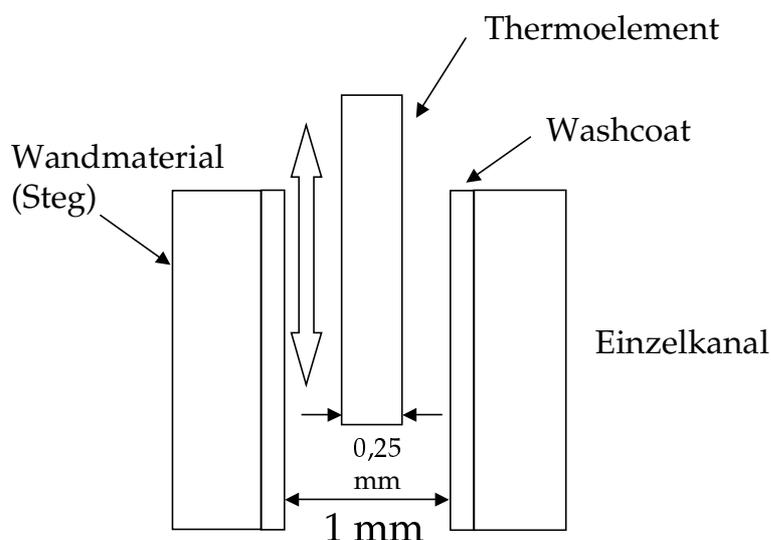


Abb. 6.6: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung der in-situ-Temperaturmessung innerhalb eines Wabenkanals als Längsschnitt

Am Wabenkatalysator selbst können durch die Wärmeentwicklung der chemischen Reaktion, aber auch durch die radiale Wärmeleitung hin zur Reaktorwand Temperaturverteilungen im Modellkatalysator entstehen. Da die Oxidation des C_3H_6 als wichtigste Reaktion bei der Reduktion des NO_x mittels C_3H_6 durch ihren kleinen Zündbereich sehr empfindlich gegen Temperaturänderungen ist, können die Temperaturgradienten für eine in der Praxis anwendbare Simulation nicht ignoriert werden.

Die axiale Temperaturverteilung wird durch eine parallele Anordnung von Thermoelementen gemessen, die von Katalysatoreingang bis -ausgang verschiebbar sind. Die radiale Temperaturänderung wird durch die über die Wabenkanäle verteilten Thermoelemente mit einer örtlichen Auflösung von etwa 2 mm ermittelt. Somit kann bei der gerechtfertigten Annahme von Rotationssymmetrie im näherungsweise kreisrunden Modellkatalysator die komplette dreidimensionale Temperaturverteilung eines stationären Zustands am Wabenkatalysator durch eine Abfolge von Messungen mit den Thermoelemente entlang der Kanäle erfaßt werden. Mit den Thermoelementen können auch instationäre Zustände gemessen werden, wenn folgende Vorgehensweise eingehalten wird: Durch Verschieben der Thermoelemente an eine jeweils fixe Position im Wabenkanal und wiederholtes Durchlaufen eines instationären Experiments wird das instationäre Verhalten im Modellkatalysator für alle ausgewählten Orte in den Wabenkanälen erfaßt. Aus den ermittelten Daten kann schließlich die zeitliche und räumliche Entwicklung der Vorgänge rekonstruiert werden. Der Thermoreaktor selbst besteht wie der Integralreaktor aus einem Quarzglasrohr mit gleichen Abmessungen, in das der Modellkatalysator eingebracht wird. Innerhalb des Wabenkatalysators befinden sich die Thermosensoren, die durch zwei verschiebbare Teflonkolben an deren Edelstahlhülle fixiert sind, während die Kolben gleichzeitig den Glasreaktor nach außen hin abdichten. Der Gasstrom wird nach Durchlaufen des Katalysators durch ein Glasrohr noch vor dem

Teflonkolben abgeleitet. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Die Thermoelemente werden parallel im Quarzglasrohr und somit auch im Wabenkatalysator hin- und herbewegt. Sie sind gemeinsam über einen Multiplexer an eine Meßanzeige angeschlossen, wodurch die Anzahl der notwendigen Anzeigeinstrumente durch sequentielles Ablesen der Temperaturwerte reduziert wird.

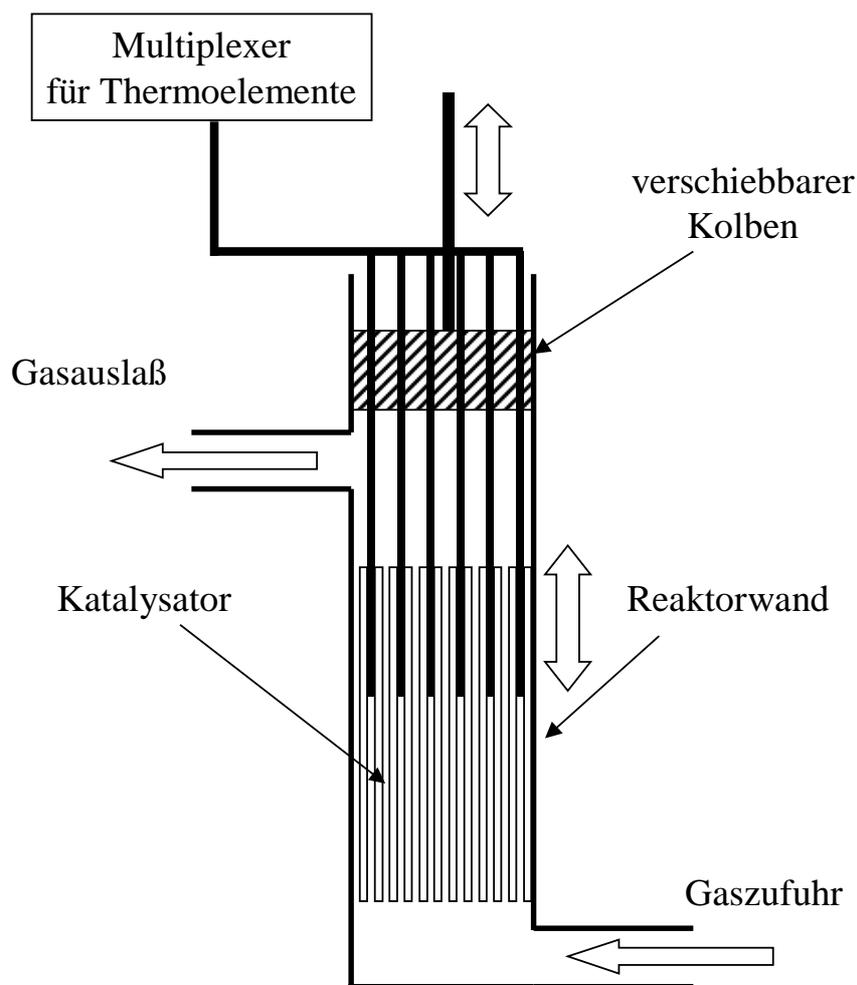


Abb. 6.7: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur in situ-Temperaturmessung

6.2 Präparation der Modellkatalysatoren

Für eine abstrahierende und trotzdem realitätsnahe Untersuchung von Wabenkatalysatoren kommen nur sehr einfache, aber erprobte Katalysatorsysteme in Frage. Ein in der industriellen Praxis der Abgasnachbehandlung bewährtes System ist auf γ - Al_2O_3 aufgebracht Pt als Substrat. Zwar wird dieses System in der Anwendung durch teilweisen Ersatz des Pt durch Pd und durch Modifikation des Substrats für bessere Temperaturstabilität in veränderter Form eingesetzt, dennoch sind die Ergebnisse eines Pt/ Al_2O_3 -Modellkatalysators ohne weiteres auch auf die Praxis übertragbar.

Das Ziel der Präparation ist die Optimierung der Modellkatalysatoren für den jeweiligen Einsatz bei den nachfolgenden Untersuchungen. Für die Untersuchung der Kinetik der Reduktion von NO_x mittels C_3H_6 wird ein Modellkatalysator benötigt, in dessen Substrat möglichst gleiche Reaktionsbedingungen herrschen. Dadurch werden die Fehler bei der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten minimiert. Erreicht wird dies durch die Einbettung der katalytisch aktiven Partikeln in eine makroporöse Matrix aus Al_2O_3 , so daß die Moleküle aus der Gasphase auch tiefere Schichten ohne Transportlimitierung erreichen können. Dieser Modellkatalysator wird im weiteren mit Pt/ Al_2O_3 -Kin bezeichnet. Daneben wird für die Verifikationsmessungen bei integraler Betriebsweise ein Modellkatalysator präpariert, der dem Modell des katalytisch aktiven Kanals möglichst entspricht. Die Beschichtung wird hierfür durch ein Substrat mit definierter Porengröße gebildet, so daß die Diffusion in den Porenkanälen mit einem einfachen Modell nachgebildet werden kann. Der entsprechende Modellkatalysator trägt die Bezeichnung Pt/ Al_2O_3 . Die Daten der beiden Modellkatalysatoren sind in Tabelle 6.5 zusammengefaßt.

Tab. 6.5: Hergestellte Modellkatalysatoren

Katalysatorbezeichnung:	Pt/ Al_2O_3 -Kin	Pt/ Al_2O_3
Al_2O_3 -Ausgangssubstanz :	γ -AlO(OH)	γ -AlO(OH)
Herstellerbezeichnung:	SB ^a	HP14/2 ^a
Al_2O_3 -Beladung [Massen-%]:	40	40
Mittlere Partikelgröße ^b	45 μm	100 nm
Mittlere Kristallitgröße ^b	5 nm	13 nm

^a Laut Datenblatt der Fa. Condea Chemie GmbH Hamburg

^b In wässriger Dispersion

Als Edukt für das Substrat γ - Al_2O_3 kommen kommerziell erhältliche Aluminiumoxidhydroxide der Firma Condea GmbH (Hamburg) zum Einsatz. Der Vorteil der eingesetzten Materialien liegt darin, daß das durch Kalzinierung gebildete γ - Al_2O_3 ein einheitliches Porensystem besitzt. Das Material HP14/2 kommt durch eine herstellereitig aufgebraachte dünne Schicht von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ auf den AlO(OH)-Partikeln ohne eine makroporöse Trägermatrix in der fertigen Beschichtung aus. Die Substanz SB des Modellkatalysators Pt/ Al_2O_3 -

Kin besitzt dagegen keine vorbehandelte Oberfläche und wird aus den genannten Gründen in eine makroporöse Matrix aus γ -Al₂O₃ eingebettet.

6.2.1 Grundbehandlung des Trägermaterials

Die Basis der Modellkatalysatoren bilden industriell hergestellte keramische Träger aus Cordierit. Dieses Trägermaterial zeichnet sich insbesondere durch die hohe Temperaturbeständigkeit und den geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten aus. Die Cordierit-Keramik besitzt eine relativ glatte Oberfläche, die vor der Beschichtung mit dem Substrat aufgeraut werden muß, um eine bessere Haftung zu ermöglichen. Das Aufrauen erfolgt auf chemischem Weg durch Behandlung mit 0,5 molarer HNO₃ über einen Zeitraum von 3 h, wodurch sich die Oberflächenrauigkeit und damit die Haftung des Wabenkörpers deutlich erhöht [6].

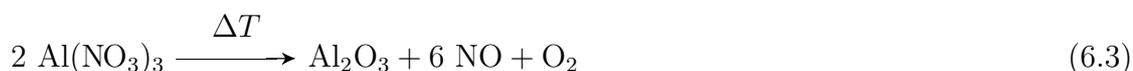
6.2.2 Beschichtung mit einer Trägermatrix

Die vorbehandelten Wabenkörper werden in einem mehrstufigen Prozeß mit γ -Al₂O₃ beschichtet. Das Edukt γ -AlO(OH) wird durch Kalzinieren bei 550 °C in Luft über einen Zeitraum 6 h nach Gleichung 6.2 zu γ -Al₂O₃ zersetzt.



Das erhaltene γ -Al₂O₃ wird in einer Kugelmühle 3 h gemahlen und durch anschließendes Sieben von Partikeln mit einer Korngröße > 90 µm befreit. Das Aufbringen der Beschichtung erfolgt durch Tränken des Wabenkörpers in einer Suspension. Das Pulver wird im Fall des Katalysators Pt/Al₂O₃-Kin mit einer gesättigten Al(NO₃)₃-Lösung zu einer Suspension vermischt, währende beim Modellkatalysator Pt/Al₂O₃ ausschließlich destilliertes Wasser für das Anrühren der Suspension eingesetzt wird. Der jeweilige Wabenkörper wird in der Suspension getränkt, wobei durch ständiges Umschütteln eine gleichmäßige Verteilung auf dem Grundkörper erreicht wird. Durch Anlegen eines leichten Vakuums (100 mbar) über einen Zeitraum von 15 min kann die Suspension auch in die feineren Poren des Trägermaterials eindringen. Die aufgebrauchte Suspension wird durch mehrstufige Trocknung (je 1 h bei 60, 100 und 150 °C in Luft, und thermische Behandlung (Aufheizen mit 1,4 K/min auf 550 °C in 6 h an Luft, die Haltezeit bei 550 °C beträgt 4 h) nach Gleichung 6.3 in reines γ -Al₂O₃ überführt. Im Fall der mit destilliertem Wasser angesetzten Suspension wird beim Kalzinieren analog das vom Hersteller auf die Oberfläche der Partikeln aufgebrauchte

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ umgesetzt, so daß die Partikeln auch ohne Al_2O_3 -Matrix dauerhaft aneinander haften und eine sehr homogene Beschichtung ermöglichen.



Der beschriebene Prozeß wird in analoger Weise mehrfach wiederholt bis die gewünschte Al_2O_3 -Beladung von 40-Ma.% auf dem Wabenkörpern erzielt wird.

6.2.3 Beladung mit Pt und Konditionierung

Die Beladung des mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beschichteten Wabenkörpers mit Pt erfolgt durch eine 12 h andauernde Tränkung mit einer wässrigen 0,03 molaren Lösung von $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{II})(\text{HCO}_3)_2$. Die ersten 15 min wird durch ein leichtes Vakuum von 100 mbar die Pt-haltige Lösung in die Porenstruktur der Trägermatrix gepreßt, die übrige Zeit erfolgt der Tränkprozeß bei Normaldruck. Der Wabenkörper wird im Anschluß über einen Zeitraum von 6 h bei 65°C an Luft getrocknet. Abschließend erfolgt die Reduktion zu Pt^0 in einem Ansatz bestehend aus 10% Wasserstoff in strömendem N_2 . Durch Aufheizen mit einer Heizgeschwindigkeit von $1,5 \text{ K/min}$ wird der Wabenkörper von Raumtemperatur auf 350°C erhitzt. Dadurch kommt es zur Bildung von fein verteiltem Pt^0 , das die katalytisch aktive Substanz darstellt. Das verwendete Pt-Salz hat den Vorteil, daß nach der Reduktion des Pt(II) zum Metall keine eventuell störenden Fremdionen auf dem Trägermaterial verbleiben.

Vor dem ersten Einsatz der Modellkatalysatoren werden diese über einen Zeitraum von 12 h bei 550°C an Luft thermisch behandelt. Dies führt aufgrund von Sinterprozessen dazu, daß sich die Katalysatoreigenschaften im laufenden Betrieb nicht mehr ändern und damit die katalytische Aktivität für längere Zeit unverändert bleiben.

6.3 Charakterisierung der Katalysatoren

6.3.1 Oberflächeneigenschaften

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

6.3.1.1 Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche des Katalysators resultiert vor allem aus der Oberfläche des Porensystems des verwendeten Substrats Al_2O_3 . Mit Hilfe der N_2 -Sorptometrie wird die gesamte innere Oberfläche des Katalysators bestimmt, also sowohl die Oberfläche der Poren des Al_2O_3 als auch die Oberfläche der Aktivkomponente, wobei diese aber nur einen geringen Anteil zum Gesamtwert beiträgt. Die durch N_2 -Sorptometrie ermittelten spezifischen Oberflächen der beiden hergestellten Modellkatalysatoren sind in Tabelle 6.6 aufgelistet.

Tab. 6.6: BET-Oberfläche der präparierten Modellkatalysatoren bezogen auf die Masse der Beschichtung

Katalysator:	Pt/ Al_2O_3 -Kin	Pt/ Al_2O_3
Spezifische Oberfläche [m^2/g]	$175 \pm 2\%$	$182 \pm 2\%$

6.3.1.2 Chemisorption

Die chemisch aktive Oberfläche der Pt-Partikeln kann selektiv durch die Chemisorption von Wasserstoff erfaßt werden, da H_2 selektiv an Pt adsorbiert, während sich das Substrat Al_2O_3 inert verhält. Für die Messungen werden die Katalysatorproben zuerst bei 300°C im Hochvakuum ausgeheizt, um den Sauerstoff und andere Molekeln von der Oberfläche des Pt zu entfernen. Anschließend wird mittels selektiver Adsorption von H_2 die aktive Oberfläche bestimmt. Die Anzahl der aktiven Plätze kann dann aus dem mittleren Oberflächenbedarf eines H_2 -Moleküls auf Pt errechnet werden (siehe Kapitel 5.1.1). Die durch H_2 -Chemisorption ermittelten aktiven Oberflächen der beiden hergestellten Modellkatalysatoren sind in Tabelle 6.7 aufgelistet.

Tab. 6.7: Aktive Pt-Oberfläche der präparierten Modellkatalysatoren

Katalysator:	Pt/ Al_2O_3 -Kin	Pt/ Al_2O_3
Aktive Oberfläche [m^2]	$2,3 \pm 5\%$	$1,6 \pm 5\%$

Der Modellkatalysator Pt/ Al_2O_3 -Kin besitzt eine etwas größere aktive Oberfläche von $2,3\text{m}^2$ als der Katalysator Pt/ Al_2O_3 mit $1,6\text{m}^2$, der für die Verifikationsmessungen im Integralreaktor eingesetzt wird.

6.3.2 Substrateigenschaften

Die Transporteigenschaften des Substrats werden durch das Porensystem des Beschichtungsmaterials $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bestimmt. Das Porensystem ist aufgrund der Radien der Poren

als Transportmedium für die Gasphase relevant für die Modellierung des Gesamtsystems, wenn Transporthemmung durch Porendiffusion auftritt. Daher soll der Charakterisierung der Porenstruktur besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Die Porenstruktur der hergestellten Modellkatalysatoren wird durch Hg-Porosimetrie und N₂-Sorptometrie charakterisiert. Durch Einsatz beider Methoden kann die Zuverlässigkeit der Untersuchung erhöht werden. Der geometrische Aufbau der Beschichtung wird schließlich durch Lichtmikroskopie untersucht.

6.3.2.1 Quecksilber-Porosimetrie

Die Hg-Porosimetrie ermöglicht die gleichzeitige Erfassung der Makroporen ($r > 25$ nm) und der Mesoporen ($1 \text{ nm} \leq r \leq 25 \text{ nm}$). Mikroporen mit $r < 1$ nm können mit der Hg-Porosimetrie hingegen nicht erfaßt werden, da die dafür notwendigen Drucke zu hoch wären. In den Messungen kommt Beschichtungsmaterial ohne den keramischen Träger zum Einsatz, da die Makroporen des verwendeten Cordierits nicht von den interessierenden Makroporen des Substrats unterschieden werden können. Cordierit selbst besitzt lediglich eine geringe spezifische Oberfläche von $2 \text{ m}^2/\text{g}$, die für die Modellierung vernachlässigt werden kann [65]. Die ermittelten Porenvolumina sind in Abbildung 6.8 über den logarithmisch aufgetragenen Porenradien dargestellt. Das Substrat des Modellkatalysators Pt/Al₂O₃-Kin weist im Gegensatz zum Katalysator Pt/Al₂O₃ eine relevante Makroporenstruktur mit einem durchschnittlichen Porenradius im Bereich von 1 bis 10 μm auf. Der Modellkatalysator Pt/Al₂O₃ hat dagegen hauptsächlich Mesoporen mit einem sehr geringen Anteil an Makroporen. Beide Modellkatalysatoren besitzen eine Mesoporenstruktur im Bereich von ca. 2 bis 10 nm. In Tabelle 6.8 sind die mittels der Hg-Porosimetrie erhaltenen Katalysatorkenngrößen aufgelistet.

Tab. 6.8: Mittels der Hg-Porosimetrie ermittelte Kenngrößen der präparierten Modellkatalysatoren

Katalysator:	Pt/Al ₂ O ₃ -Kin	Pt/Al ₂ O ₃
Spez. Porenfläche [m^2/g]	191	223
Verhältnis Makroporen-/Mesoporenvolumen [%]	16,5	6,7
mitt. Makroporendurchmesser [μm]	5	25
Porosität [%]	67,2	72,4
Gesamtporenvolumen [ml/g]	0,73	0,80

6.3.2.2 Stickstoff-Sorptometrie

Als weitere Methode der Charakterisierung kommt die Messung der Porenradienverteilung mittels N₂-Sorptometrie zum Einsatz (zur Methodik siehe Kapitel 5.1.2). In Abbildung 6.9 ist die Porenradienverteilung der Substrate aus γ -Al₂O₃ für die beiden präparier-

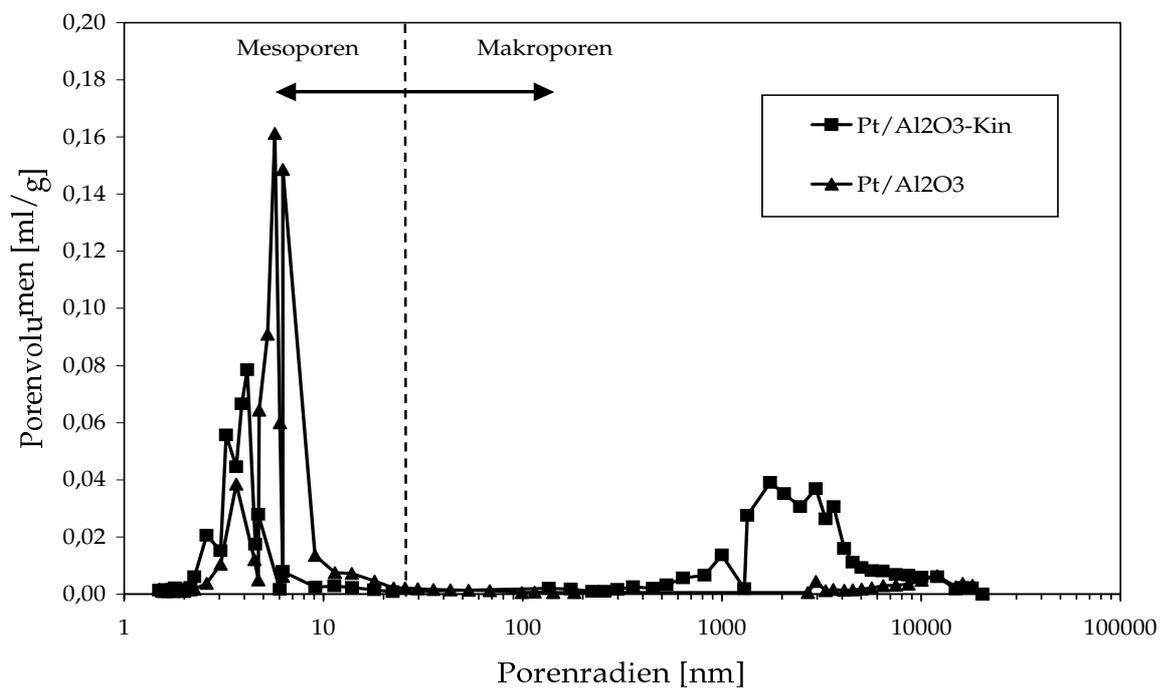


Abb. 6.8: Porenradienverteilung der Modellkatalysatoren, ermittelt durch Hg-Porosimetrie

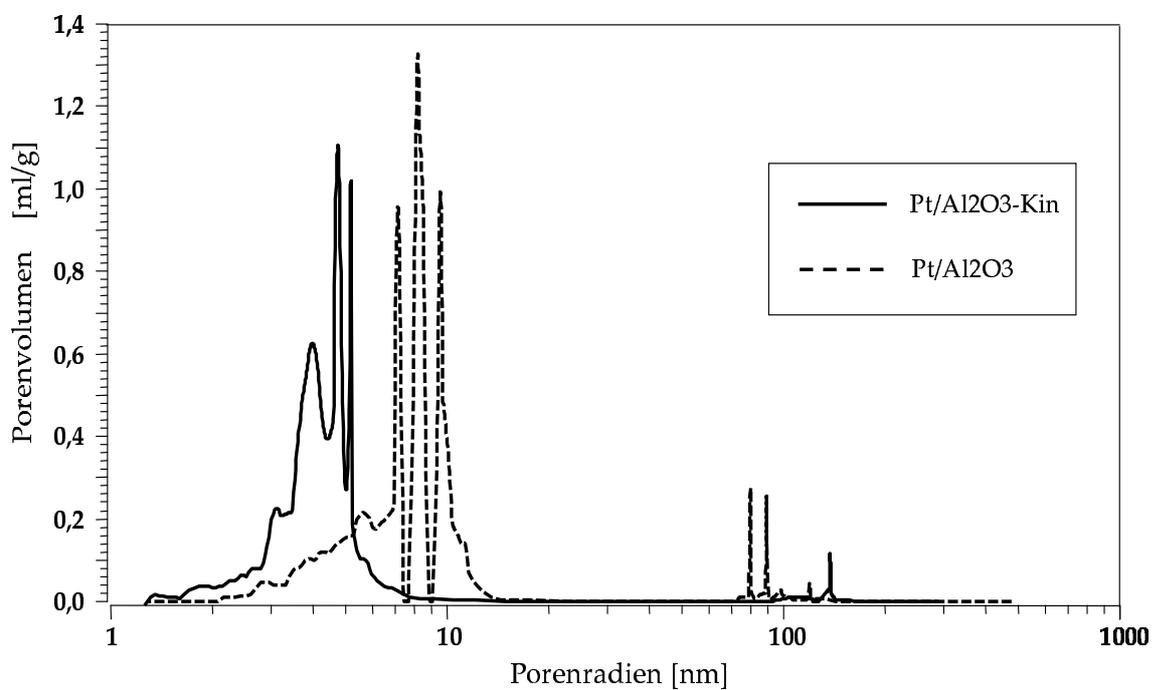


Abb. 6.9: Porenradienverteilung der Modellkatalysatoren, ermittelt durch N_2 -Sorptometrie

ten Modellkatalysatoren aufgetragen. Im Vergleich zur Porenradienverteilung, die mittels Hg-Porosimetrie ermittelt wurde, wird deutlich, daß zwar die Porengrößen im Bereich der Mesoporen übereinstimmen, die mit der N₂-Sorptometrie ermittelten Porenvolumina aber wesentlich größer sind. Der Stickstoff scheint wesentlich mehr Poren zu erfassen als das beim eingepressten Quecksilber der Fall ist. Daher werden für die weiteren Untersuchungen die Daten der Makroporen aus den Messungen der Hg-Porosimetrie entnommen, die mittleren Porenradien im Bereich der Mesoporen hingegen aus der Untersuchung mittels N₂-Sorptometrie. In Tabelle 6.9 sind die ermittelten mittleren Porenradien der Modellkatalysatoren Pt/Al₂O₃-Kin und Pt/Al₂O₃ aufgetragen.

Tab. 6.9: Mittlere Porenradien der Modellkatalysatoren, ermittelt durch N₂-Sorptometrie

Katalysator:	Pt/Al ₂ O ₃ -Kin	Pt/Al ₂ O ₃
Mittlere Porenradien [nm]	5,2	9,5

6.3.3 Vermessung der äußeren Geometrie des Substrats durch Lichtmikroskopie

Die lichtmikroskopische Untersuchung der Katalysatorproben erfolgt an Querschnitten der Modellkatalysatoren, die durch einen anschließenden Schleifprozeß eine glatte Oberfläche erhalten. Die Leerräume der Wabenkanalstruktur werden beim Anschliff durch ein kommerzielles Füllmaterial (ein ungesättigter Polyester) stabilisiert, damit die feinen Festkörperstrukturen aufgrund der mechanischen Belastung nicht brechen. Anhand von Aufnahmen mit einem Lichtmikroskop der Firma Leica/Bensheim vom Typ MeF4 kann der geometrische Aufbau der Beschichtung untersucht werden. Als Resultat kann die mittlere Dicke d_p des aufgetragenen Substrats berechnet und im 2D-Modell in der numerischen Simulation des Wabenkanals verwendet werden.

In Abbildung 6.11 ist bei 50-facher Vergrößerung die Aufsicht auf einen kompletten Wabenkanal des Modellkatalysators Pt/Al₂O₃ zu sehen. Die Kanäle des Trägermaterials Cordierit besitzen bei einer Kanaldichte von 62 Kanälen/cm² einen Durchmesser von 1000 µm. Die auf der Aufnahme dunkel erscheinende Beschichtung aus Pt/Al₂O₃ wird beim Beschichtungsprozeß hauptsächlich in den Ecken des Trägermaterials angelagert. Die geometrische Grenzfläche zwischen Gasphase und Feststoff ist im Querschnitt nahezu kreisförmig. In Abbildung 6.12 ist eine Detailaufnahme der Beschichtung in einer Ecke des Trägermaterials bei 100-facher Vergrößerung dargestellt. Die Stege des Cordierits besitzen eine Dicke von 150 µm. Die Beschichtung aus Pt/Al₂O₃ erreicht eine maximale Dicke von 156 ± 10 µm, während sie in der Mitte der Stege des Trägermaterials kleiner 20 µm wird. Durch Digitalisierung der Fotografien und Bestimmung der Flächeninhalte mit dem Bildbearbeitungsprogramm Photopaint der Fa. Corel (USA) wird das Flächenverhältnis zwischen der Fläche der Beschichtung und dem Kanalquerschnitt von 1 mm² zu 23,5% ermittelt.

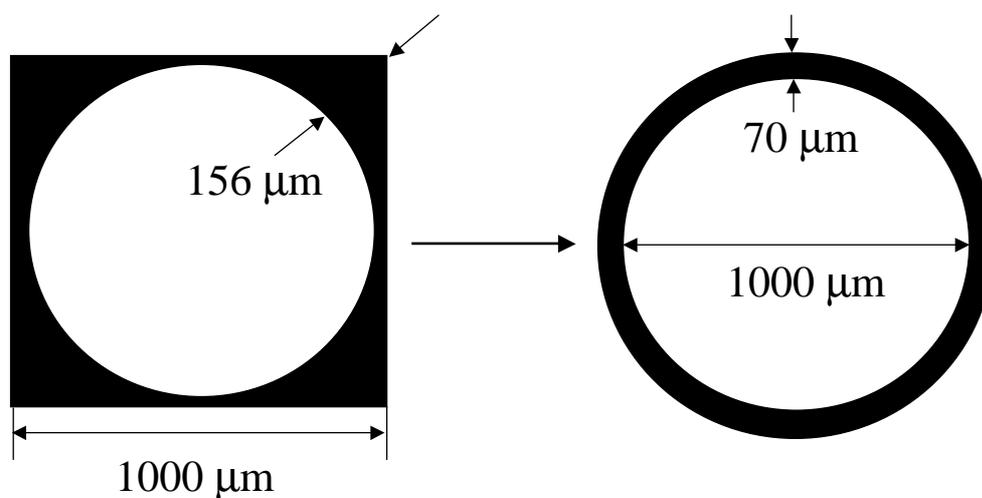


Abb. 6.10: Schema zur Umrechnung der gemessenen Schichtdicke in eine mittlere Schichtdicke für eine rotationssymmetrische Geometrie

Daraus ergibt sich eine Fläche der Beschichtung von $A = 0,235 \cdot 1 \text{ mm}^2 = 0,235 \text{ mm}^2$. Mit der idealisierten Modellvorstellung einer ringförmigen Beschichtung um einen Wabenkanal von 1 mm Durchmesser (siehe Abbildung 6.10) ergibt sich eine mittlere Schichtdicke von $70 \mu\text{m}$. Dieser Wert wird für die Domäne Ω_K im 2D-Modell für die numerische Simulation in Kapitel 7.4 verwendet.

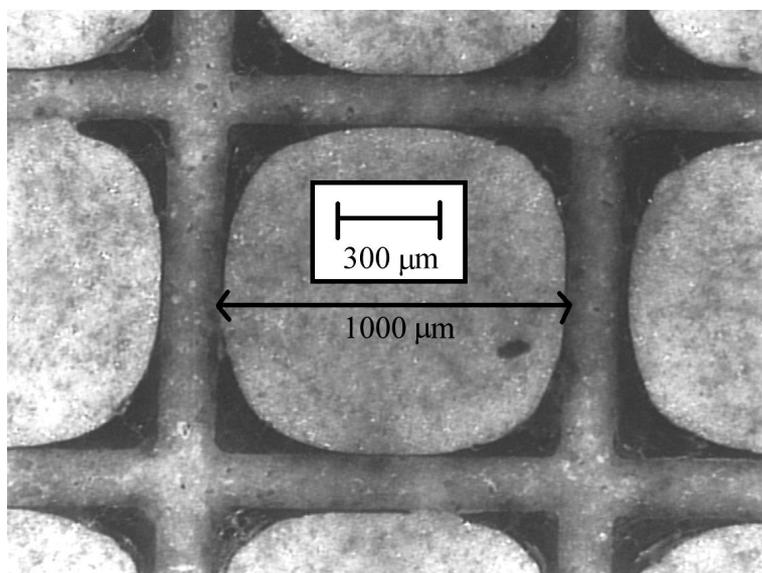


Abb. 6.11: Lichtmikroskopische Aufnahme (Aufsicht) eines beschichteten Wabenkanals des Modellkatalysators $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ bei 50-facher Vergrößerung

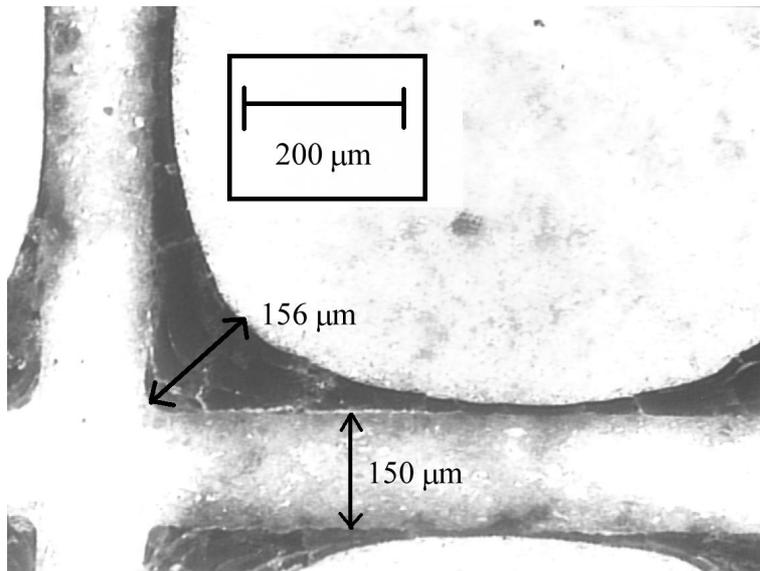


Abb. 6.12: Lichtmikroskopische Aufnahme (Aufsicht) der Beschichtung in der Ecke eines Wabenkanals des Modellkatalysators Pt/Al₂O₃ bei 100-facher Vergrößerung

6.4 Voruntersuchungen zur NO_x-Reduktion

Um ein sinnvolles Intervall der Reaktionstemperatur für die weiteren Experimente in dieser Arbeit abschätzen zu können, wird die Aktivität des Modellkatalysators Pt/Al₂O₃ hinsichtlich der NO_x-Reduktion mittels C₃H₆ im Integralreaktor unter den in Tabelle 6.10 angegebenen Bedingungen untersucht.

Tab. 6.10: Versuchsbedingungen für die Voruntersuchungen im Integralreaktor

Katalysator	Pt/Al ₂ O ₃				
Kat.-Dimensionen	L= 30 mm $\varnothing = 20$ mm				
Volumenstrom	6 l·min ⁻¹				
Eingangsgröße	NO [ppm]	C ₃ H ₆ [ppm]	O ₂ [Vol.-%]	N ₂	T [°C]
Meßreihe Nr. 1	500	500	5,0	Rest	150–550

Im Rahmen dieser Voruntersuchungen wird Temperatur am Einlaß ein den Reaktor im Bereich $150^{\circ}\text{C} \leq T \leq 550^{\circ}\text{C}$ in Schritten von 10°C variiert und nach Erreichen des stationären Zustands die den Reaktor verlassende Gasphase analysiert. Die gemessenen Konzentrationen an Edukten und Produkten werden nach den Gleichungen 3.25 bis 3.28 in die dimensionslosen Größen Umsatz, Ausbeute und Selektivität überführt; die Ergebnisse sind in Abbildung 6.13 graphisch dargestellt. Die so berechneten Funktionen werden auch in allen weiteren Experimenten im Integralreaktor als Standarddarstellungsform gewählt. Alle Meßpunkte sind wegen der besseren Übersichtlichkeit mit Linien verbunden, wobei die Linien nicht als Interpolation zu verstehen sind. Zur Fehlerbetrachtung der ermittelten Umsätze sei auf Kapitel B.1 verwiesen.

Abbildung 6.13 ist zu entnehmen, daß der Modellkatalysator bei den gewählten Bedingungen bei Temperaturen ab etwa 170°C aktiv wird. Die Oxidation von C₃H₆ erreicht bereits bei etwa 230°C vollständigen Umsatz. Bis zu dieser Temperatur ist der Umsatz von NO_x (Konversion von NO und NO₂ zu den Produkten N₂ oder N₂O) mit der C₃H₆-Konversion korreliert, wobei die Stickstoffoxide bei etwa 260°C mit maximalem Umsatz (65%) konvertiert werden. Bei noch höheren Temperaturen geht der Umsatz von NO_x wieder langsam zurück, bis er bei 470°C gegen Null geht. Mit der Abnahme der NO_x-Reduktion beginnt sich in zunehmenden Maße NO₂ zu bilden, das bei 500°C zu maximal 40% gebildet wird. Die Selektivität der Produktbildung ist ebenfalls temperaturabhängig. Die Selektivität der Bildung von N₂O steigt im Zündbereich unterhalb der maximalen NO_x-Konversion von 0 bis auf etwa 50% an; das Maximum fällt genau mit dem Erreichen des maximalen Umsatzes von C₃H₆ zusammen. Bei weiter steigenden Temperaturen geht die Selektivität für N₂O wieder zurück. Es bleiben folgende Punkte festzuhalten:

- Im Zündbereich ist der Umsatz von NO_x mit dem von C₃H₆ korreliert.

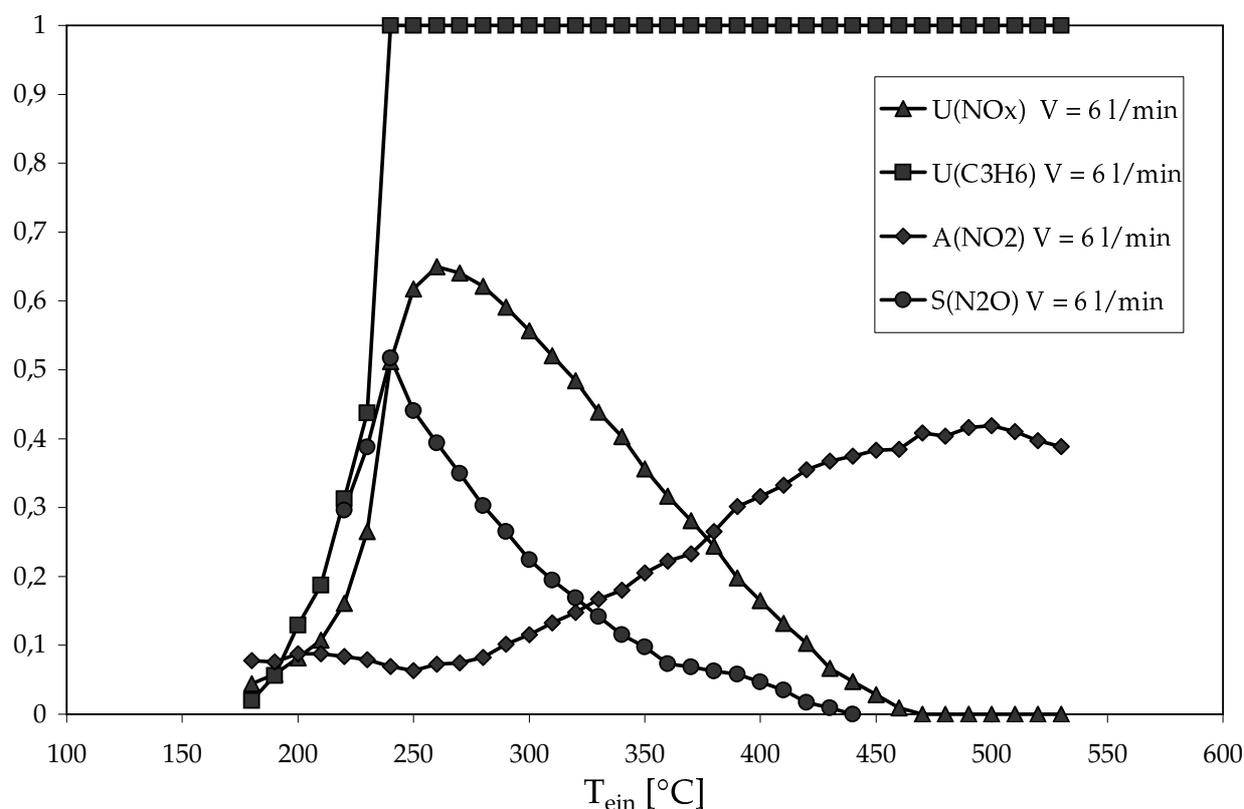


Abb. 6.13: Umsatz-, Ausbeute und Selektivität der NO_x -Reduktion mittels C_3H_6 am Modellkatalysator $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ im Integralreaktor bei $\dot{V}_s=6\text{ l/min}$

- Die Produktselektivität hängt sowohl vom Umsatz an NO_x als auch von der C_3H_6 -Konversion ab.
- Die Bildung von NO_2 tritt erst in Erscheinung, wenn der Umsatz des NO_x zurückgeht.

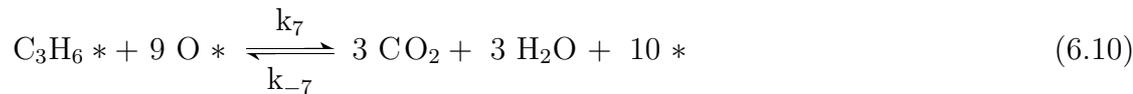
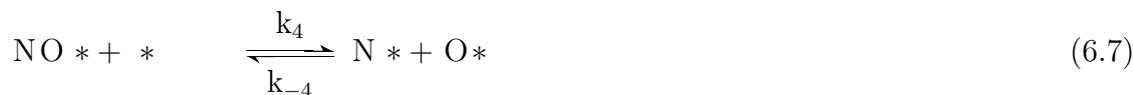
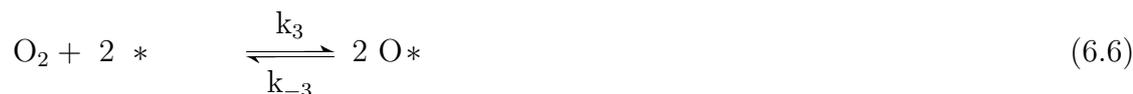
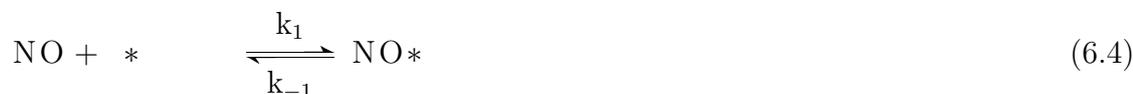
Auf eine Erklärungsmöglichkeit für diese Phänomene sei auf das folgende Kapitel verwiesen, in dem ein möglicher Mechanismus der Reaktion diskutiert wird.

6.5 Mikro-Kinetische Untersuchungen der NO_x -Reduktion mittels C_3H_6

Die Reduktion von NO_x durch das Reduktionsmittel C_3H_6 an Pt umfasst eine größere Anzahl potentieller Oberflächenreaktionen. Meßtechnisch zugänglich sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit hingegen allein die Gaskonzentrationen der Reaktanden und Produkte sowie die Temperatur der Gasphase vor, nach und in den Kanälen des Wabenkatalysators. Es gilt daher eine funktionale Beziehung zwischen dem möglichen Reaktionsnetzwerk am

Katalysator und den zugänglichen Meßgrößen zu bestimmen. In der integralen Messung (im vorigen Kapitel) ändern sich die Konzentrationen der chemischen Spezies und die Reaktionstemperatur kontinuierlich. Es ist daher notwendig, diese Effekte durch Messung der möglichst ungestörten Mikrokinetik in einem Kreislaufreaktor auszuschalten. Dann erst können die getroffenen Vermutungen bestätigt oder verworfen werden.

Das zugrundeliegende Reaktionsnetzwerk setzt sich aus vielen Elementarreaktionen zusammen, deren kinetische Parameter zumeist nicht bekannt sind. Aufbauend auf Literaturergebnisse (siehe Kapitel 4.2), läßt sich ein vereinfachtes Reaktionsnetzwerk (Gleichungen 6.4 bis 6.11) basierend auf dem Mechanismus von Burch postulieren, das viele der im vorigen Kapitel genannten Effekte erklären kann [52].



Die mit einem Stern gekennzeichneten Spezies sind dabei oberflächensorbierte Moleküle; ein einzelner Stern repräsentiert einen unbelegten Oberflächenplatz. Die in den Reaktionsgleichungen auftretenden Geschwindigkeitskonstanten können entweder aus Literaturdaten entnommen oder aber durch kinetische Experimente mit dem Kreislaufreaktor bestimmt werden. Da jedes k_i auch eine Temperaturabhängigkeit besitzt, wären mindestens sechzehn kinetische Parameter zu bestimmen, wobei aber durch vorsichtige Näherungen deren Anzahl möglichst reduziert werden sollte. Sonst kann für die kinetische Modellierung keine statistisch sinnvolle Parameterschätzung (siehe Kapitel 3.4.7.2) vorgenommen werden.

Die Gleichungen 6.4 bis 6.6 beschreiben die Sorption der Edukte auf der aktiven Oberfläche, wobei bei den vorliegenden Temperaturen von $> 150^\circ\text{C}$ die Adsorption des Sauerstoffs an Pt dissoziativ erfolgt [49]. Die Sorption des Propens nach Gleichung 6.5 ist eine Vereinfachung; der tatsächliche Ablauf ist deutlich komplexer [66, 67].

Die weiteren Reaktionen beschreiben die ablaufenden Oberflächenreaktionen. Die gewünschte Minderung des NO erfolgt dabei reversibel nach Gleichung 6.7 durch Dissoziation in atomaren Stickstoff und Sauerstoff. Diese Reaktion kann nur erfolgen, wenn genügend freie Oberflächenplätze * zur Verfügung stehen. Eine hohe Sauerstoffbedeckung begünstigt dagegen die Rückreaktion, so daß die Dissoziation des NO verlangsamt wird. Die Produktbildung zu molekularem Stickstoff beziehungsweise Lachgas N_2O erfolgt nach den Gleichungen 6.8 und 6.9. Die Selektivität hängt daher neben der Dissoziationsgeschwindigkeit des an Pt adsorbierten NO-Moleküls auch vom Bedeckungsgrad mit NO an der Oberfläche ab.

Die Hauptreaktion der NO_x -Reduktion mittels C_3H_6 nach Gleichung 6.10 ist die vollständige Oxidation des adsorbierten Propens mit Sauerstoff zu CO_2 und H_2O auf der Oberfläche. Sie ist die Hauptquelle freier aktiver Plätze am Platin, so daß das NO nach Schritt 6.7 dissoziieren kann. Zudem ist die Reaktionsenthalpie von -2058 kJ/mol der Propen-Oxidation die wesentliche Wärmequelle am Katalysator, so daß diese Reaktion für die Temperatureffekte in Gas- und Feststoffphase verantwortlich ist. Die Reaktion hängt wegen des notwendigen Anteils an sorbierten Sauerstoffatomen nach Gleichung 6.10 sehr vom Sauerstoffanteil in der Gasphase ab. Aber auch die anderen genannten Reaktionen sind auf reaktive freie Plätze am Katalysator angewiesen; somit hängt auch der Gesamtprozeß hauptsächlich vom Sauerstoffpartialdruck ab. Die Bildung beziehungsweise Zersetzung von NO_2 erfolgt nach Gleichung 6.11. Die zunehmende Bildung von NO_2 läßt sich mit dieser Oberflächenreaktion ebenfalls mit einer zunehmenden Sauerstoffbedeckung erklären. Näheres zur Reaktion von sorbiertem NO_2 an Pt findet sich in [68].

6.5.1 Vorgehensweise bei der Ermittlung der Mikrokinetik

Die Messung der Mikrokinetik muß möglichst unbeeinflusst von Transportphänomenen oder Gradienten von Konzentration oder Temperatur erfolgen, da sonst die ermittelten kinetischen Parameter verfälscht werden. In dieser Untersuchung werden für die Messung der Mikrokinetik beschichtete Wabenkatalysatoren eingesetzt, was gegenüber einer Pulverschüttung bei Anwesenheit stark exothermer Reaktionen Vorteile mit sich bringt. Die Gradientenfreiheit an der Grenzfläche zwischen Gasphase und katalytisch aktivem Substrat wird durch den Einsatz des Kreislaufreaktors sichergestellt, der die Homogenität von Konzentrationen und Temperatur garantiert. Ein weiteres Problem sind die Gradienten von Konzentrationen und Temperatur innerhalb des Katalysators. Der Hauptwiderstand für den Wärmetransport an heterogenen Gas-Feststoff-Katalysatoren liegt normalerweise in der Grenzschicht zwischen Gas und Feststoff [21]. Dies kann durch hohe Strömungsgeschwindigkeiten im Kern der Gasphase unterdrückt werden, da dadurch die Dicke der

Grenzschicht verringert wird. Der Einsatz der Wabenkatalystoren ermöglicht die erforderlichen hohen Strömungsgeschwindigkeiten.

Bei einer Diffusionshemmung beispielsweise durch Porendiffusion im Katalysatorsubstrat können sich Konzentrationsgradienten aufbauen, die ebenfalls die gemessene Kinetik verfälschen können. Bei Pulverschüttungen muß deswegen die Korngröße der Pellets klein genug gewählt werden, was wiederum aufgrund des auftretenden Druckverlusts die maximal nutzbare Strömungsgeschwindigkeit limitiert. Da aber bei sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeiten auch dann Konzentrationsgradienten durch die Porendiffusion auftreten könnten, wird ein Modellkatalysator (Pt/Al₂O₃-Kin) mit einer mittleren Schichtdicke von lediglich 70 µm eingesetzt. Durch die relativ dünne Beschichtung und die bei der Präparation erzielte makroporöse Porenstruktur (siehe Kapitel 8.2) können Transporthemmungen der chemische Reaktion minimiert werden. Durch die gewählte Vorgehensweise kann am Modellkatalysator Pt/Al₂O₃-Kin die Mikrokinetik der Reduktion von NO_x mittels C₃H₆ an Pt bestimmt werden, deren Parameter bei der numerischen Simulation des Modellkatalysators Pt/Al₂O₃ eingesetzt werden.

6.5.2 Festlegung der Versuchsparameter der NO_x-Reduktion mittels C₃H₆ im Kreislaufreaktor

Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei Variation der Gaskonzentrationen und der Reaktionstemperatur in sinnvollen Intervallen im System NO-C₃H₆-O₂ erfordert die Aufnahme einiger hundert stationärer Meßpunkte im Kreislaufreaktor. Da bei jeder Messung in etwa 30 min bis zum Erreichen der Stationarität benötigt werden, sollte die Anzahl der Messungen auf das notwendige Maß reduziert werden. Es ist daher erforderlich, im Kreislaufreaktor am gewählten Modellkatalysator einige Vorversuche durchzuführen. Hierbei soll vor allem der Temperaturbereich, in dem das Reaktionssystem am gewählten Modellkatalysator Pt/Al₂O₃-Kin aktiv ist, bestimmt werden, um unnötige Messungen zu vermeiden. Wie in der Literatur (siehe Kapitel 4) festgestellt wurde, wird die Reduktion von NO_x mittels C₃H₆ deutlich vom Sauerstoffanteil im Gasgemisch beeinflusst. Im Kreislaufreaktor wird der Umsatz an NO_x und C₃H₆ bei Temperaturen von 100 bis 400°C am Katalysator mit variiertem Sauerstoffanteil im Bereich von 0,5 bis 20,0 Vol.-% bestimmt. In Tabelle 6.11 sind die Meßbedingungen der durchgeführten Versuche aufgelistet.

Die bei diesen Voruntersuchungen erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 6.14 gezeigt. Daraus ist ersichtlich, daß die Umsätze an C₃H₆ und NO_x wie erwartet stark von der Sauerstoffkonzentration im Modellabgas und der Temperatur am Katalysator abhängig sind. Mit steigendem Sauerstoffanteil zündet die Propen-Oxidation bei tieferen Temperaturen. Im Fall der O₂-Konzentration von 20 Vol.-% wird das C₃H₆ bereits bei 190°C vollständig umgesetzt. Als weitere Beobachtung ist die Korrelation zwischen der Oxidation von C₃H₆ und die Reduktion von NO_x zu nennen. Zum einen findet bei allen ausgewählten O₂-Konzentrationen der maximale Umsatz von NO_x und das Erreichen des vollständigen Umsatzes von C₃H₆ bei derselben Temperatur statt. Zum anderen wird der maximale Umsatz von NO_x von der unterschiedlichen Sauerstoffkonzentration im Modellabgas nicht

Tab. 6.11: Versuchsbedingungen für die Voruntersuchungen im Kreislaufreaktor

Katalysator	Pt/ Al_2O_3 -Kin			
Kat.-Dimensionen	L = 30 mm	$\varnothing = 20$ mm		
Trägergas	Stickstoff			
Volumenstrom	6 l·min ⁻¹			
Eingangsgröße	NO [ppm]	C_3H_6 [ppm]	O_2 [Vol.-%]	T [°C]
Meßreihe Nr. 1	500	500	0,5	100–400
Meßreihe Nr. 2	500	500	2,0	100–400
Meßreihe Nr. 3	500	500	20,0	100–400

wesentlich beeinflusst. Mit weiter steigender Temperatur geht der Umsatz von NO_x kontinuierlich zurück. Nach den Ergebnissen der Voruntersuchungen wird für die weitere Untersuchung der Kinetik im Kreislaufreaktor ein Temperaturbereich von 200 bis 350°C sowie ein Sauerstoffanteil von 0,5 bis 20 Vol.-% festgelegt.

6.5.3 Messung der Datensätze für die Mikrokinetik der C_3H_6 -NO- O_2 -Reaktion

Im folgenden soll die Kinetik des in einer aus NO, C_3H_6 und O_2 zusammengesetzten Atmosphäre ablaufenden Reaktionen eingehend im Kreislaufreaktor untersucht werden. Im Hinblick auf die systematische Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeiten werden als Eingangsgrößen die Anteile an NO, C_3H_6 , O_2 und die Reaktionstemperatur eingestellt. NO_2 wird nicht als Eduktgas zugegeben, da es an Pt nicht zu einer geänderten Aktivität oder Selektivität führt [56]. Die eingestellten Versuchsparameter sind in Tabelle 6.12 zusammengefaßt.

6.5.3.1 Abhängigkeit des Verlaufs der Reduktion von NO_x mittels C_3H_6 von der NO- und C_3H_6 -Konzentration im Modellabgas

Der von Burch postulierte Mechanismus (Kapitel 6.5) geht davon aus, daß alle beteiligten chemischen Spezies vor der Reaktion adsorbiert an der Oberfläche des Pt vorliegen. Es sollten sich bei der Änderung der Konzentrationen an NO und C_3H_6 gegenseitige Beeinflussungen der Reaktionsgeschwindigkeiten zeigen, falls die Moleküle in Konkurrenz um die aktiven Stellen stehen. Desweiteren sollten sich aus der Variation der Konzentration beider Edukte im Modellabgas Korrelationen ableiten lassen, die die Ableitung von Modellfunktionen zur Beschreibung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten dieser beiden Edukte ermöglichen. Aus den Vorversuchen in Kapitel 6.5.2 kann abgeschätzt werden, daß die Reduktion von NO_x in Anwesenheit von exemplarisch gewählten 5 Vol.-% Sauerstoff bei

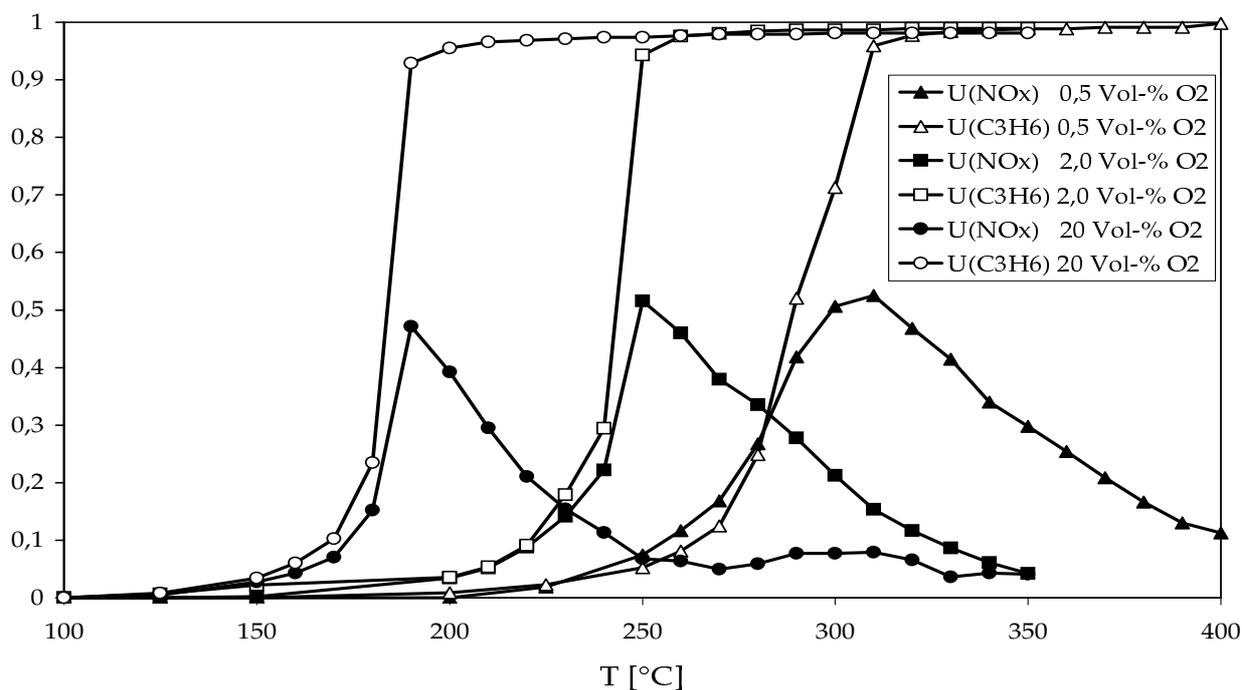


Abb. 6.14: Umsätze der Voruntersuchung der NO_x -Reduktion mittels C_3H_6 am Katalysator $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kin im Kreislaufreaktor

220°C noch etwas unterhalb des möglichen Konversionsgrads liegt, bei 225°C aber bereits mit maximalem Umsatz abläuft. Zusätzlich werden bei 250°C die Reaktionsgeschwindigkeiten bei wieder sinkendem NO_x -Umsatz bestimmt. Es wird bei diesen drei ausgewählten Temperaturen jeweils die Konzentration an NO_x und an C_3H_6 variiert (Meßreihen 1 und 2 aus Tabelle 6.12).

In Abbildung 6.16 sind gemäß Gleichung 3.32 die Reaktionsgeschwindigkeiten der Reduktion von NO_x $r(\text{NO})$ und der Oxidation von C_3H_6 $r(\text{C}_3\text{H}_6)$ über dem Anteil an NO im Modellabgas aufgetragen. Die Sauerstoffkonzentration beträgt 5 Vol.-%, die Konzentration von C_3H_6 500 ppm. Die errechneten Werte von $r(\text{C}_3\text{H}_6)$ sind bei vollständigem Umsatz des C_3H_6 allerdings nicht die wahren Reaktionsgeschwindigkeiten. Nur bei nicht vollständigem Umsatz sind die errechneten und die wahren Werte von $r(\text{C}_3\text{H}_6)$ identisch. Bei der späteren Modellierung der Mikrokinetik durch Parameterschätzung werden die Reaktionsgeschwindigkeiten bei vollständigem Umsatz daher nicht berücksichtigt.

Im Fall der Variation der Konzentration von C_3H_6 (Abbildung 6.16) durchläuft $r(\text{NO})$ bei der Temperatur von 220°C mit steigender Konzentration von C_3H_6 bei $x(\text{C}_3\text{H}_6) = 500$ ppm ein Maximum. Die Reaktionsgeschwindigkeit $r(\text{C}_3\text{H}_6)$, die bei niedrigeren Konzentrationen aufgrund des vollständigen Umsatzes nicht bestimmbar ist, geht an dieser Stelle ebenfalls deutlich zurück, da viele Oberflächenplätze durch adsorbierte Kohlenwasserstoffmoleküle belegt werden, so daß die notwendigen freien Plätze am Pt nicht mehr zur Verfügung stehen. Bei niedrigen Konzentrationen des Propens hängt die Geschwindigkeit der Reduktion von

Tab. 6.12: Versuchsbedingungen für die Untersuchungen der Reaktionen zwischen NO , C_3H_6 und O_2 im Kreislaufreaktor

Katalysator	Pt/ Al_2O_3 -Kin			
Kat.-Dimensionen	L = 60 mm	$\varnothing = 20$ mm		
Trägergas	Stickstoff			
Volumenstrom	6 l·min ⁻¹			
Eingangsgröße	NO [ppm]	C_3H_6 [ppm]	O_2 [Vol.-%]	T [°C]
Meßreihe 1	100-1000	500	5,0	220,225,250
Meßreihe 2	500	100-1000	5,0	220,225,250
Meßreihe 3	500	500	0,5-20,0	200-350

NO_x näherungsweise linear von der Konzentration des C_3H_6 ab. Bei 225°C verhält sich das System ähnlich, lediglich die Konzentration, bei der der Rückgang der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten erfolgt, ist etwas zu höheren Konzentrationen verschoben. Bei der höchsten gewählten Reaktionstemperatur von 250°C wird bei allen Werten von $x(\text{C}_3\text{H}_6)$ aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit vollständiger C_3H_6 -Umsatz erreicht; $r(\text{NO})$ steigt mit vermehrter Konzentration von NO im Modellabgas an. Bei allen gewählten Temperaturen ist also eine starke Korrelation zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation des C_3H_6 und der Reduktion des NO_x zu beobachten.

Bei ansonsten gleichen Versuchsbedingungen wird in Versuchsreihe 2 die Beeinflussung bei ansteigender C_3H_6 -Konzentration und konstanter NO -Konzentration untersucht. In Abbildung 6.15 sind die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten $r(\text{NO})$ und $r(\text{C}_3\text{H}_6)$ über dem dosierten Anteil an NO aufgetragen. Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten zeigen eine starke Analogie zu der vorigen Versuchsreihe mit variiertem Anteil an C_3H_6 . Bei 220°C erfolgt ebenfalls ein Abfallen der C_3H_6 -Reaktionsgeschwindigkeit mit analogen Folgen für die gekoppelte NO_x -Reduktion. Auch bei 225°C und bei 250°C ähneln die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten denen bei variiertem C_3H_6 -Anteil. Beide Versuchsreihen zeigen, daß sowohl das NO als auch das Propen um die aktiven Oberflächenplätze konkurrieren. Es kann also mit Sicherheit von der Existenz eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ausgegangen werden. Ebenso zeigt sich, daß die Oxidation des C_3H_6 und die Reduktion des NO_x miteinander korreliert sind. Auffällig ist, daß beide Spezies einen nahezu identischen Einfluß auf das Reaktionsgeschehen ausüben. Bei der höchsten gewählten Temperatur von 250°C vermindert sich die Reaktionsgeschwindigkeit von $r(\text{NO})$ im Vergleich zur derjenigen bei niedrigeren Temperaturen. Die Ursache für dieses Verhalten kann aus den bislang durchgeführten Versuchen nicht ermittelt werden. Es kann aber vermutet werden, daß bei höheren Temperaturen die Bedeckung der Pt-Oberfläche mit Sauerstoff an Einfluß gewinnt. Daher soll im folgenden Kapitel eine detaillierte Untersuchung der Reduktion

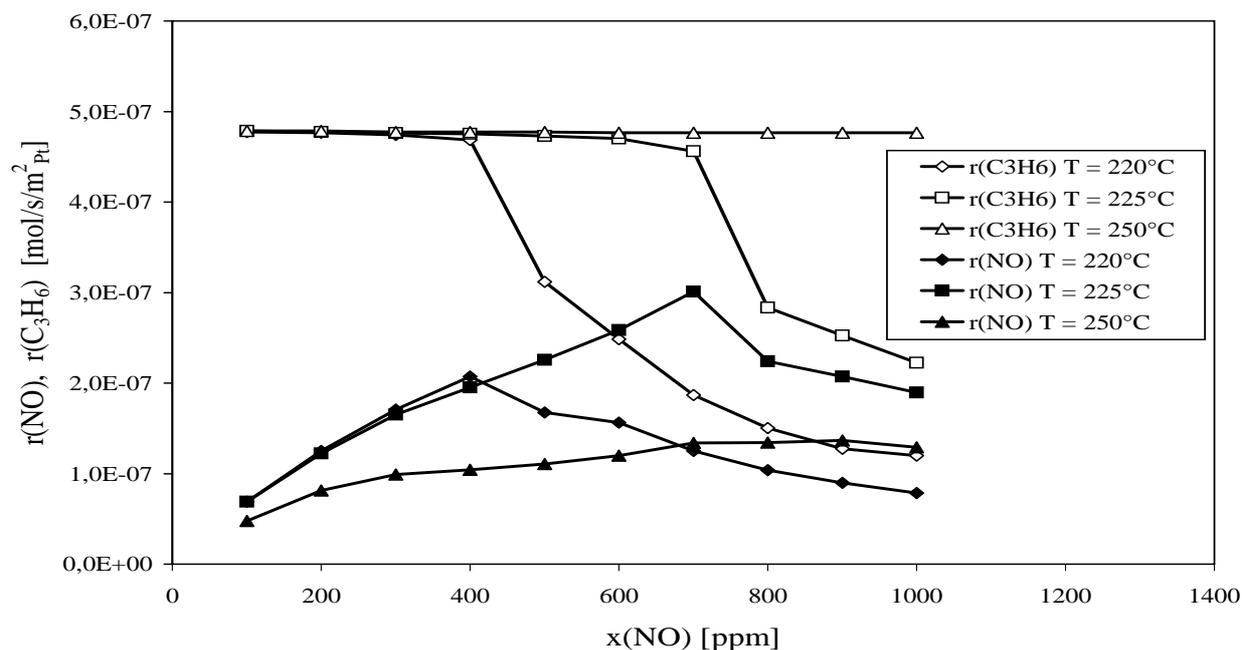


Abb. 6.15: Reaktionsgeschwindigkeiten der NO_x -Reduktion und der C_3H_6 -Oxidation im Kreislaufreaktor am Modellkatalysator $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kin in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration des NO

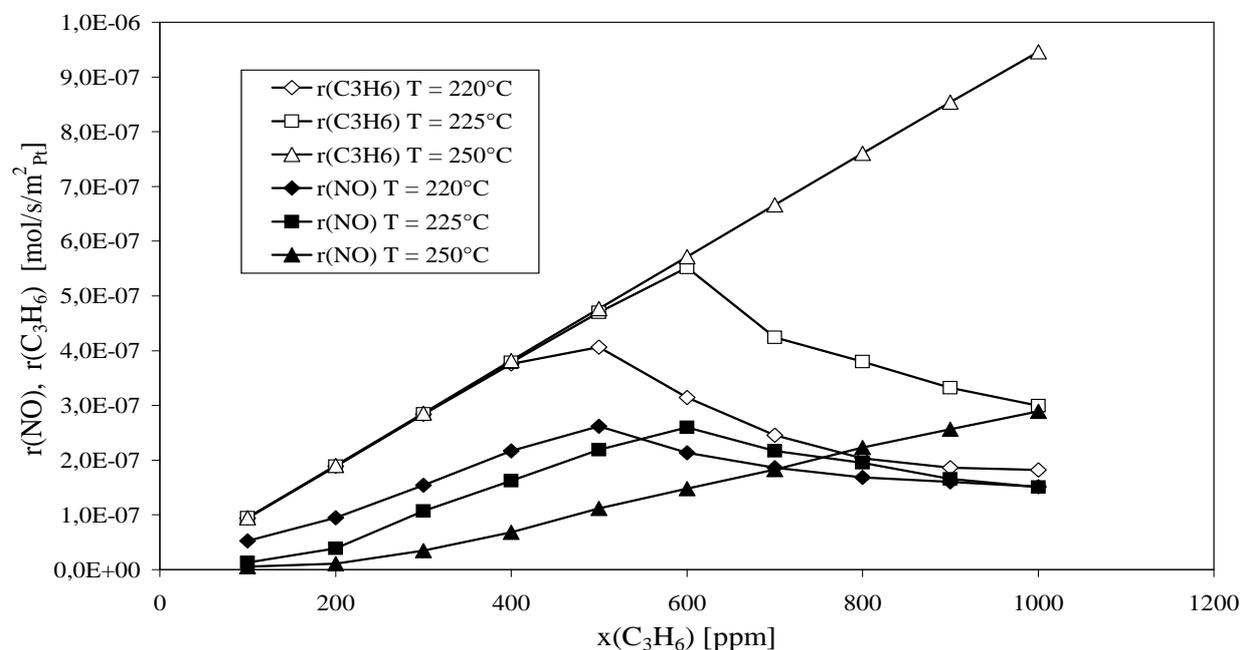


Abb. 6.16: Reaktionsgeschwindigkeiten der NO_x -Reduktion und der C_3H_6 -Oxidation im Kreislaufreaktor am Modellkatalysator $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kin in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration des C_3H_6

von NO_x mittels C_3H_6 in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Anteil im Modellabgas und der Reaktionstemperatur durchgeführt werden.

6.5.3.2 Abhängigkeit der NO_x -Reduktion mittels C_3H_6 vom Sauerstoffanteil in der Gasphase

Bei der Untersuchung des Einflusses von Sauerstoff im Kreislaufreaktor wird aufgrund der Vorversuche in Kapitel 6.4 ein Temperaturbereich von 200-350°C gewählt. Für die Durchführung der Experimente wird der gleiche Versuchsaufbau wie im vorherigen Kapitel gewählt. Die reaktiven Gase NO und Propen werden bei einer konstanten Eingangskonzentration von jeweils 500 ppm gehalten. Die Sauerstoffkonzentration variiert im Intervall von 0,3 bis 20 Vol.-%. Die weiteren Versuchsparameter sind in Tabelle 6.12 (Versuch 3) aufgelistet. In den Abbildungen 6.17 beziehungsweise 6.18 ist die Reaktionsgeschwindigkeit¹ $r(\text{C}_3\text{H}_6)$ bei der jeweilig gewählten Reaktionstemperatur über dem Sauerstoffanteil aufgetragen.

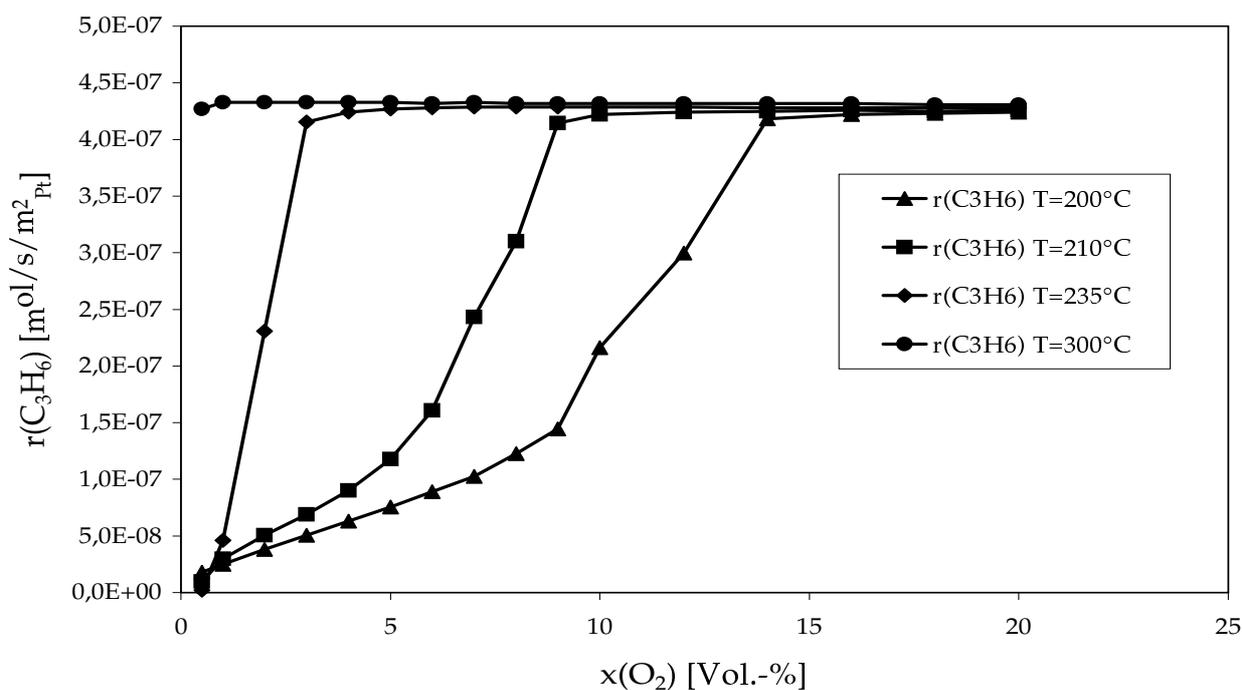


Abb. 6.17: Experimentell ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit $r(\text{C}_3\text{H}_6)$ in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration und der Temperatur

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation von C_3H_6 zeigt eine starke Abhängigkeit von der Temperatur und vom Sauerstoffanteil. Bei $T = 300^\circ\text{C}$ wird das Propen bereits bei einem

¹Die Verbindungslinien zwischen den Meßpunkten dienen in dieser und den folgenden Abbildungen lediglich der besseren Anschaulichkeit

Sauerstoffanteil von 1 Vol.-% vollständig oxidiert. Mit fallender Temperatur wird vollständiger Umsatz von C_3H_6 erst bei stetig höheren Konzentrationen des O_2 im Modellabgas erreicht. So sind bei $210^\circ C$ dafür bereits 8 Vol.-% O_2 notwendig. Bei niedrigen Temperaturen hingegen erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Sauerstoffkonzentration nur langsam. Da der Sauerstoff bei den vorliegenden Temperaturen an Pt stets dissoziiert vorliegt [49], sind die Reaktionsgeschwindigkeiten vermutlich proportional zu Vielfachen der Potenzen von $x(O_2)^{1/2}$, wobei in der Modellierung auch die Temperaturabhängigkeit einbezogen werden muß.

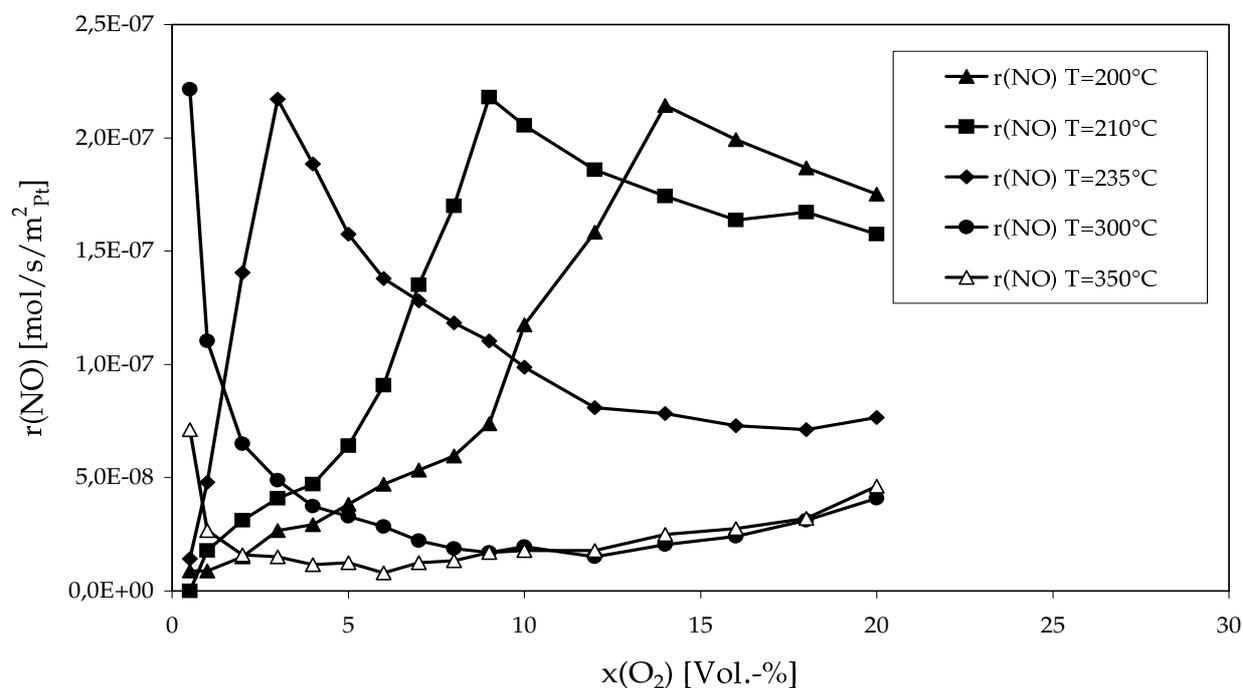


Abb. 6.18: Experimentell ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit $r(NO)$ in Abhängigkeit von der Sauerstoffeingangskonzentration und der Reaktionstemperatur

In Abbildung 6.18 ist die Reaktionsgeschwindigkeit $r(NO)$ analog zur vorigen Abbildung aufgetragen. Die Kurvenverläufe zeigen zwei verschiedene Bereiche: Einen ansteigenden Ast, der dem Verlauf von $r(C_3H_6)$ ähnelt, wobei die Maxima von $r(NO)$ und $r(C_3H_6)$ bei nahezu gleichem Anteil von O_2 auftreten. Bei noch höheren Sauerstoffkonzentrationen geht $r(NO)$ deutlich zurück. Bei sehr hohen Temperaturen geht $r(NO)$ schon bei geringen Sauerstoffkonzentrationen zurück, während bei niedrigeren Temperaturen der Abfall erst bei Erreichen höherer Sauerstoffkonzentrationen erfolgt. Die Ursache des Rückgangs der Geschwindigkeit der Reduktion von NO_x ist nach dem postulierten Mechanismus (Gleichungen 6.4 bis 6.10 aus Kapitel 6.5) die Verschiebung der reversiblen Dissoziation von NO (Gleichung 6.7) auf die Seite des Edukts NO .

6.5.3.3 Untersuchung der Produktselektivität der NO_x -Reduktion mittels C_3H_6

Der von Burch postulierte Oberflächenmechanismus aus Kapitel 6.5 legt nahe, daß die Produktselektivität bezüglich der Bildung von Stickstoff und Lachgas auch von der Konzentration an adsorbiertem NO an der Oberfläche abhängt. Man sollte gemäß Gleichung 6.9 erwarten, daß bei niedrigen Konzentrationen von NO im Modellabgas anteilmäßig weniger Lachgas gebildet wird, da die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination von oberflächengebundenem NO^* und N^* im Vergleich zu der Reaktion zweier N^* -Spezies sinkt. Zur Beschreibung von $r(\text{N}_2\text{O})$ werden in den Abbildungen 6.19, 6.20 und 6.21 die Reaktionsgeschwindigkeiten der Reduktion von NO_x und der Bildung von N_2O aus den nach Tabelle 6.12 durchgeführten Versuchsreihen zusammengefaßt. Zusätzlich ist in jeder Abbildung $r(\text{N}_2\text{O})/r(\text{NO})$ aufgetragen, wodurch die Selektivität der Lachgasbildung beurteilt werden kann.

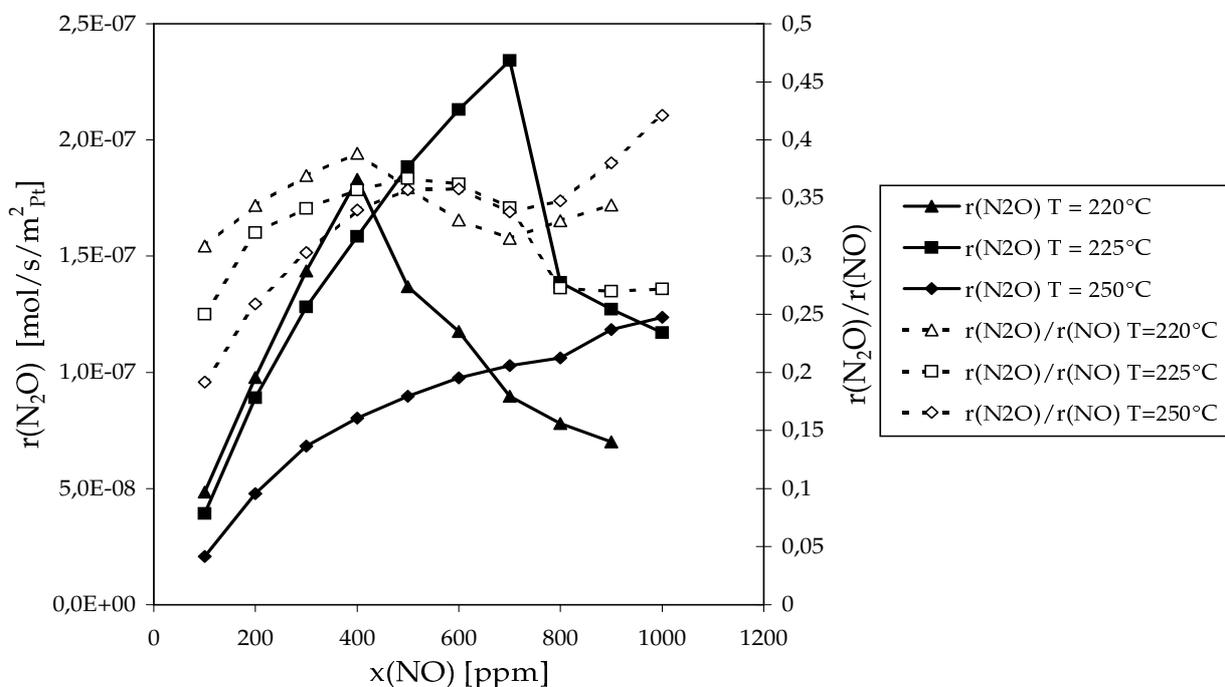


Abb. 6.19: Experimentell ermittelte Reaktionsgeschwindigkeiten der N_2O -Bildung und das Verhältnis $r(\text{N}_2\text{O})/r(\text{NO})$ bei der NO_x -Reduktion mittels C_3H_6 in Abhängigkeit des Anteils von NO und der Temperatur

Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.19 wiedergegeben. Man erkennt, daß im Fall der Eintrittstemperaturen $T=220^\circ\text{C}$ und $T=225^\circ\text{C}$ die Geschwindigkeit der Bildung von N_2O mit zunehmenden Anteil des NO bis zum Erreichen eines Maximums zunimmt und für höhere Anteile des NO wieder zurückgeht; im Fall der Eintrittstemperatur $T=250^\circ\text{C}$ wird ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit über den gesamten Bereich der untersuchten Anteile von NO beobachtet.

Die Selektivität für die Bildung von N_2O nimmt mit steigendem Anteil an NO ebenfalls zu und erreicht bei $x(NO) = 400$ ppm (600 ppm im Fall $T = 250^\circ C$) ein Maximum. Von diesem Wert aus geht $S(N_2O)$ mit zunehmenden Anteil an NO unter 25% zurück, für die beiden anderen untersuchten Eintrittstemperaturen wird bei $x(NO) \approx 700$ ppm ein schwach ausgeprägtes Minimum, gefolgt von einem erneuten Anstieg, beobachten.

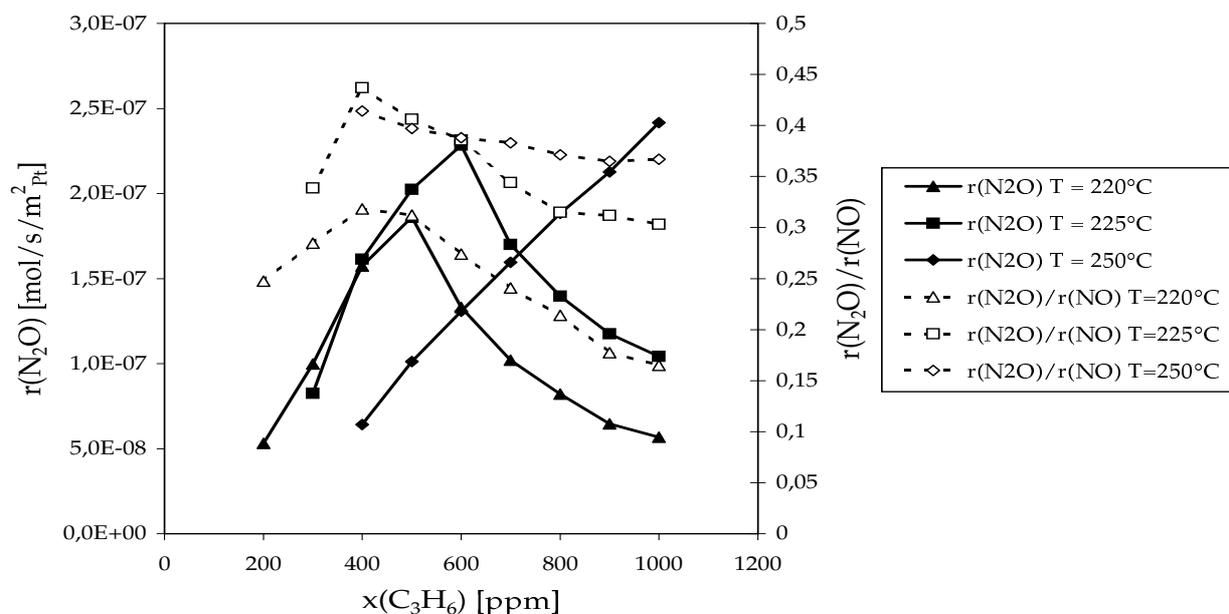


Abb. 6.20: Experimentell ermittelte Reaktionsgeschwindigkeiten der N_2O -Bildung und das Verhältnis $r(N_2O)/r(NO)$ bei der Reduktion von NO_x mittels C_3H_6 in Abhängigkeit des Anteils von C_3H_6 und der Temperatur

Abbildung 6.20 zeigt, daß der Anteil des Reduktionsmittels C_3H_6 einen erheblichen Einfluß auf die Produktselektivität hat. Mit steigender Konzentration des C_3H_6 und der daraus resultierenden steigenden Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion von NO_x durchläuft bei allen drei gewählten Reaktionstemperaturen das Verhältnis aus der Bildungsgeschwindigkeit von Lachgas und der Geschwindigkeit der Konversion von NO_x ein Maximum. Mit weiter zunehmender Konzentration von C_3H_6 sinkt das Verhältnis wieder ab, was besonders bei niedrigen Temperaturen zu beobachten ist. Der Grund hierfür ist nach dem postulierten Mechanismus die Rekombination von N^* und NO^* nach Gleichung 6.9, da mit steigendem C_3H_6 -Anteil durch vermehrte Reduktion immer weniger NO vorliegt, das für die N_2O -Bildung benötigt wird. Analog steigt bei niedrigen C_3H_6 -Anteilen die Lachgasselektivität an, weil durch die langsam ablaufende NO -Dissoziation wenig atomarer Stickstoff N^* erzeugt wird, der dann bevorzugt mit dem vorliegenden NO^* abreagieren kann.

Die Abhängigkeit der Lachgasbildung von der Sauerstoffkonzentration in der Gasphase ist in Abbildung 6.21 dargestellt. Die Bildungsgeschwindigkeit des Lachgases folgt der Reaktionsgeschwindigkeit $r(NO)$. Es kann abschließend festgehalten werden, daß sich das

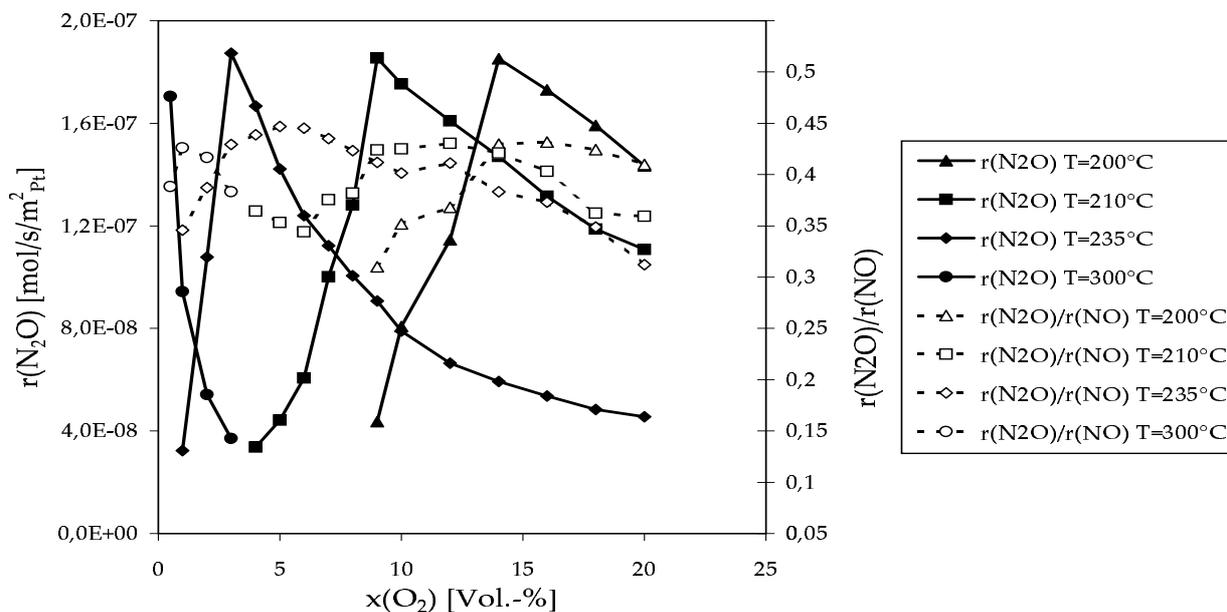


Abb. 6.21: Experimentell ermittelte Reaktionsgeschwindigkeiten der N_2O -Bildung und das Verhältnis $r(\text{N}_2\text{O})/r(\text{NO})$ bei der Reduktion von NO_x mittels C_3H_6 in Abhängigkeit des Anteils von O_2 und der Temperatur

Verhältnis $r(\text{N}_2\text{O})/r(\text{NO})$ bei allen drei Meßreihen im untersuchten Temperaturintervall von 220 bis 250°C in Bereich von 0,2 bis 0,4 befindet.

6.6 Messungen im Integralreaktor

Die integrale Betriebsweise eines Wabenkatalysators unterscheidet sich gänzlich von den Messungen im gradientenfreien Kreislaufreaktor. Während dort im Idealfall an der gesamten Katalysatoroberfläche nahezu gleiche Bedingungen sowohl für Reaktionstemperatur als auch für die Konzentrationen der chemischen Spezies vorliegen, bilden sich im integralen Betrieb zum Teil erhebliche Konzentrations- und Temperaturprofile aus. Als Folge der hohen Reaktionsenthalpie der Oxidation von C_3H_6 bilden sich axiale, bedingt durch die vergleichsweise geringe Wärmeleitfähigkeit der keramischen Werkstoffe auch radiale, Temperaturprofile aus. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten aller ablaufenden Reaktionen führen diese Temperaturprofile zu axialen und radialen Profilen der Reaktionsgeschwindigkeit. Allein diese Profile führen zu einer örtlichen Verteilung des Umsatzes, so daß der gemessene Umsatz als das Integral über Radius und Länge der lokalen Umsätze aufgefaßt werden muß. Darüber hinaus führen beide beschriebenen Effekte zu einer örtlichen Verteilung der Strömungsgeschwindigkeit des Gases. Dies führt dazu, daß er im Integralreaktor gemessene Umsatz zu einer Funktion des dem Reaktor zugeführten Volumenstroms (Raumgeschwindigkeit) wird. Da das axiale Temperaturprofil keinesfalls

linear mit der Länge des Reaktors ansteigt, ist der integrale Umsatz auch eine Funktion der Länge des Reaktors.

Es folgen daher Untersuchungen der Reduktion von NO_x mittels C_3H_6 im Integralreaktor bei variierten Randbedingungen. Mit Bezug auf die in den vorigen Kapiteln erzielten Ergebnisse im Kreislaufreaktor werden Versuche bei integraler Betriebsweise mit und ohne Dosierung von NO_x , in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil im Modellabgas sowie bei verändertem Volumenstrom durchgeführt. Die Messungen dienen zusammen mit dem im darauf folgenden Kapitel durchgeführten in situ-Temperaturmessungen in den Kanälen des Modellkatalysators (bei stationärer und instationärer Betriebsweise) als Verifikationsdaten für das entwickelte mathematische Modell des Wabenkanals (siehe Kapitel 7.4).

6.6.1 Untersuchungen der Oxidation von C_3H_6 in An- und Abwesenheit von NO

Eine wichtige Fragestellung zur Überprüfung des von Burch postulierten Mechanismus (Gleichungen 6.4 bis 6.10) ist, ob NO und C_3H_6 in Konkurrenz um dieselben freien aktiven Plätze stehen. Die Untersuchungen in Kapitel 6.5.3.1 scheinen dies zu bestätigen. Desweiteren sollte der Umsatz der Oxidation von C_3H_6 durch die Anwesenheit von NO beeinflusst werden. Der Sachverhalt wird im folgenden durch entsprechende Messungen im Integralreaktor untersucht. Es wird bei variiertem Sauerstoffkonzentration im Modellabgas der Umsatz der Oxidation von C_3H_6 jeweils in An- und Abwesenheit von 500 ppm NO_x ermittelt. Die weiteren Versuchsbedingungen finden sich in Tabelle 6.13.

Tab. 6.13: Versuchsbedingungen^a für die Untersuchung der C_3H_6 - O_2 -Reaktion im Integralreaktor in An- und Abwesenheit von NO_x

Eingangsgröße	NO [ppm]	C_3H_6 [ppm]	O_2 [Vol.-%]	T [°C]
Meßreihe 1	500	500	0,5	150–550
Meßreihe 2	0	500	0,5	150–550
Meßreihe 3	500	500	5	150–550
Meßreihe 4	0	500	5	150–550
Meßreihe 5	500	500	10	150–550
Meßreihe 6	0	500	10	150–550

^a Sonstige Bedingungen siehe Tabelle 6.14

Abbildung 6.22 zeigt die Resultate der vergleichenden Messungen. Bei allen drei ausgewählten Sauerstoffkonzentrationen bewirkt die Anwesenheit von 500 ppm NO_x einer Erhöhung der Zündtemperatur der Oxidation von C_3H_6 um etwa 50°C. Zudem wird bei hohen Sauerstoffkonzentrationen das Temperaturintervall zwischen Beginn und dem Erreichen vollständigen Umsatzes der Oxidation von C_3H_6 ohne NO_x sehr schmal, während in Anwe-

senheit von NO das Intervall deutlich verbreitert wird. In Kapitel 6.7.2 wird anhand von in situ-Temperaturmessungen innerhalb eines Wabenkanals gezeigt, daß die Anwesenheit von NO eine Absenkung der Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation C_3H_6 bewirkt.

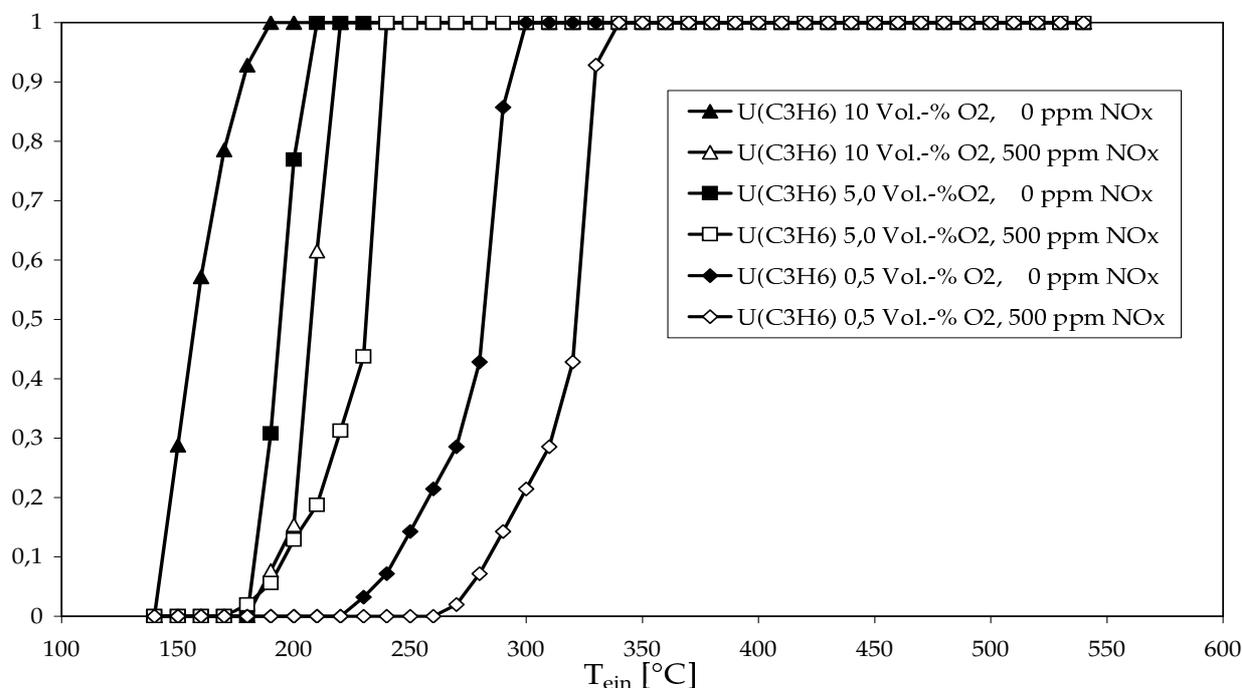


Abb. 6.22: Experimentell ermittelte C_3H_6 -Umsätze am Katalysator Pt/Al₂O₃ im Integralreaktor mit und ohne Zugabe von NO

6.6.2 Abhängigkeit der NO_x-Reduktion mittels C_3H_6 von der Sauerstoffkonzentration

Wie in Kapitel 3.3 bereits erläutert wurde, ist der Umsatz von NO_x und C_3H_6 bei integrealem Betrieb das Ergebnis vieler gekoppelter differentieller Prozesse, die sich entlang der Achse eines Kanals im Modellkatalysator stetig ändern. Wie die kinetischen Untersuchungen in Kapitel 6.5.3.2 gezeigt haben, sind die Umsätze aufgrund der Mikrokinetik stark von der Sauerstoffkonzentration im Modellabgas und der Temperatur abhängig. Diese Einflußfaktoren müssen daher vorrangig in die Untersuchungen im Integralreaktor einbezogen werden. Im folgenden werden mehrere Experimente im Integralreaktor durchgeführt, deren Ergebnisse mit den Versuchen im Kreislaufreaktor verglichen werden sollen. Dadurch kann abgeschätzt werden, in welchem Umfang die integrale Betriebsweise Einfluß auf den Umsatz der Reduktion von NO_x mittels C_3H_6 am verwendeten Katalysator hat. In Tabelle 6.14 sind die Versuchsbedingungen der durchgeführten integralen Messungen zusammengefaßt. Die Umsatz/Temperatur-Profile in Abbildung 6.23 zeigen, daß die Temperaturen bei denen Umsatz von NO_x ein Maximum erreicht, im Vergleich zum Umsatz im Kreislaufreaktor

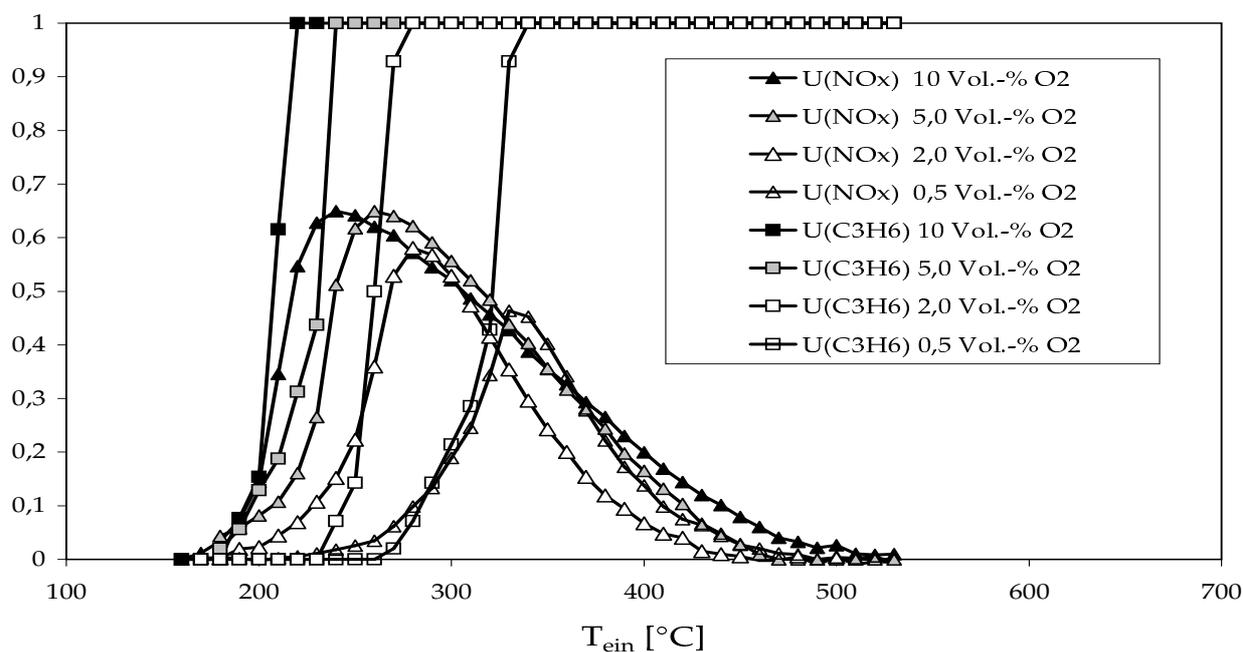


Abb. 6.23: Umsatz an NO_x und C_3H_6 bei der NO_x -Reduktion mittels C_3H_6 an $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ im Integralreaktor bei Variation der O_2 -Eingangskonzentration

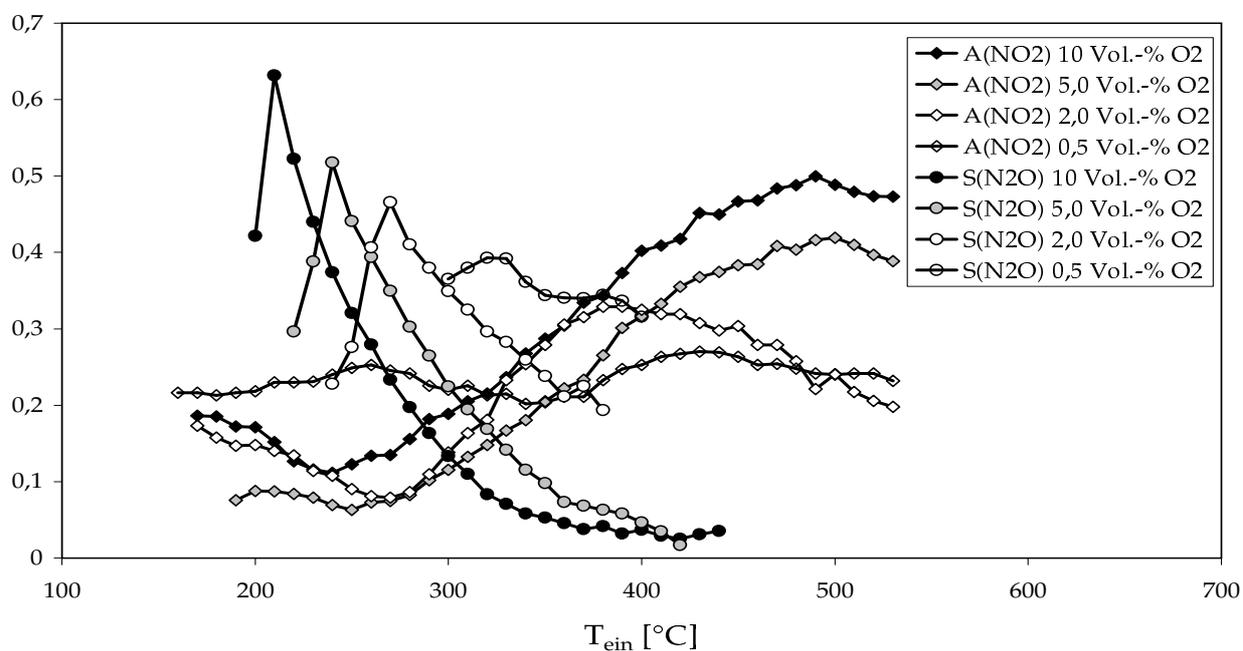


Abb. 6.24: Ausbeute an NO_2 und Selektivität der N_2O -Bildung bei der NO_x -Reduktion mittels C_3H_6 an $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ im Integralreaktor bei Variation der O_2 -Eingangskonzentration

Tab. 6.14: Versuchsbedingungen für die Untersuchungen der Abhängigkeit der NO_x -Reduktion mittels C_3H_6 von der Sauerstoffkonzentration an $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ im Integralreaktor

Katalysator	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$			
Kat.-Dimensionen	$L = 30 \text{ mm} \quad \varnothing = 20 \text{ mm}$			
Trägergas	Stickstoff			
Volumenstrom	$6 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$			
Eingangsgröße	NO [ppm]	C_3H_6 [ppm]	O_2 [Vol.-%]	T [$^\circ\text{C}$]
Meßreihe 1	500	500	0,5	150–550
Meßreihe 2	500	500	2,0	150–550
Meßreihe 3	500	500	5,0	150–550
Meßreihe 4	500	500	10,0	150–550

zu höheren Werten verschoben sind. Man erkennt, daß dieselbe Sauerstoff/Temperatur-Korrelation auftritt wie im Kreislaufreaktor. Mit sinkender Sauerstoffkonzentration werden stets höhere Temperaturen bis zum Erreichen des vollständigen Umsatzes von C_3H_6 und dem damit verbundenen maximalen Umsatz von NO_x benötigt. Der maximal erzielte Umsatz an NO_x sinkt mit verminderter Sauerstoffkonzentration von 0,65 bei 10 Vol.-% O_2 bis auf 0,45 in Anwesenheit von lediglich 0,5 Vol.-% O_2 . Im Kreislaufreaktor hingegen wird bei allen gewählten Sauerstoffanteilen im Modellabgas in etwa der gleiche maximale Umsatz an NO_x erzielt. Bei Temperaturen oberhalb des maximalen Umsatzes von NO_x wird bei sonst gleichen Eingangsbedingungen mehr NO_x umgesetzt als im Kreislaufreaktor, wobei im Bereich abnehmender Umsätze von NO_x der Einfluß des Anteils von O_2 im Integralreaktor wesentlich geringer ist als im Fall des Kreislaufreaktors. Aus Abbildung 6.24 wird deutlich, daß die Selektivität der Bildung von N_2O mit zurückgehendem Umsatz von NO_x abfällt und ebenfalls mit der Sauerstoffkonzentration korreliert ist. Hohe Sauerstoffkonzentrationen im Modellabgas verbessern die Selektivität zum erwünschten Produkt N_2 . Die Ausbeute an NO_2 schließlich steigt bei hohen Temperaturen mit zunehmender Sauerstoffkonzentration an.

6.6.3 Einfluß des Volumenstroms auf das Umsatzverhalten der Reduktion von NO mittels C_3H_6

Integrale Messungen mit unterschiedlichen Volumenströmen bei gleichbleibender Katalysatorlänge können zweierlei zeigen: Zum einen erhöht sich mit geringerer mittlerer Verweilzeit im Wabenkanal die Katalysatorbelastung, so daß mit verminderten Umsätzen der Edukte zu rechnen ist. Andererseits können gleichzeitig ablaufende unterschiedliche chemische

Reaktionen kinetisch oder diffusionskontrolliert ablaufen, so daß sich mit unterschiedlichen Volumenströmen Änderungen in der Produktselektivität zeigen können.

Der gewählte Modellkatalysator Pt/Al₂O₃ stellt mit einer Länge von L = 30 mm ausreichend aktive Pt-Oberfläche zur Verfügung, so daß sich bei schnell ablaufenden Reaktionen wie der Oxidation von C₃H₆ trotz verringerter Verweilzeit keine wesentlichen Unterschiede im Umsatz zeigen sollten. Im Zündbereich hingegen, wenn die Reaktionen noch recht langsam sind, könnten sich aufgrund der verminderten mittleren Verweilzeit bei steigendem Volumenstrom starke Umsatzunterschiede zeigen. Für die Untersuchung der genannten Phänomene werden vier Versuche im Integralreaktor durchgeführt. Der Volumenstrom wird bei sonst gleichbleibenden Randbedingungen von 4,5 bis 12 l/min variiert, womit das in der verwendeten Laboranlage aus technischen Gründen maximal mögliche Intervall ausgenutzt wird. Die weiteren Versuchsbedingungen der Messungen sind in Tabelle 6.15 aufgelistet.

Tab. 6.15: Versuchsbedingungen^a für die Messungen im Integralreaktor bei Variation des Volumenstroms

Eingangsgröße	NO [ppm]	C ₃ H ₆ [ppm]	O ₂ [Vol.-%]	T [°C]	Fluß [l/min]
Meßreihe 1	500	500	5	150–550	4,5
Meßreihe 2	500	500	5	150–550	6
Meßreihe 3	500	500	5	150–550	9
Meßreihe 4	500	500	5	150–550	12

^a Sonstige Bedingungen siehe Tabelle 6.14

Die Abbildungen 6.25 und 6.26 zeigen die Umsätze von NO_x und C₃H₆ sowie die Ausbeute an NO₂ und die Selektivität der Bildung von N₂O als Ergebnis der Messungen. Bei niedrigen Temperaturen unterscheiden sich die Umsätze deutlich voneinander. Beim geringsten Volumenstrom von 4,5 l/min zündet die Oxidation von C₃H₆ im Vergleich zum höchsten Volumenstrom bei einer um 30°C verminderten Reaktionstemperatur. Analog hierzu verringert sich auch die Temperatur, bei der der maximale Umsatz des NO_x erreicht wird. Zudem wird bei niedrigeren Raumgeschwindigkeiten ein höherer maximaler Umsatz von NO_x erzielt. Diese Beobachtung ist konsistent mit der Vermutung, daß die Reduktion von NO_x im Vergleich zur Oxidation von C₃H₆ recht langsam abläuft. Bei hohen Volumenströmen hingegen vermindert die sinkende mittlere Verweilzeit und die damit steigende Katalysatorbelastung den maximalen erzielbaren Umsatz von NO_x.

In Abbildung 6.26 sind die Ausbeuten an NO₂ und die Selektivität der Bildung von N₂O aufgetragen. Die Ausbeute von NO₂ erreicht an diesem Modellkatalysator maximal etwa 50% und unterscheidet sich von der Raumgeschwindigkeit deutlich beeinflusst. Auffällig ist, daß die Ausbeute von NO₂ mit steigendem Volumenstrom wächst und sich zu niedrigeren Temperaturen verschiebt, obwohl dem Katalysator weniger Zeit für die Oxidation des NO zur Verfügung steht. Erst bei einem Volumenstrom von 12 l/min sinkt die maximale Ausbeute aufgrund der hohen Katalysatorbelastung wieder etwas ab. Erklärbar ist dieser Effekt

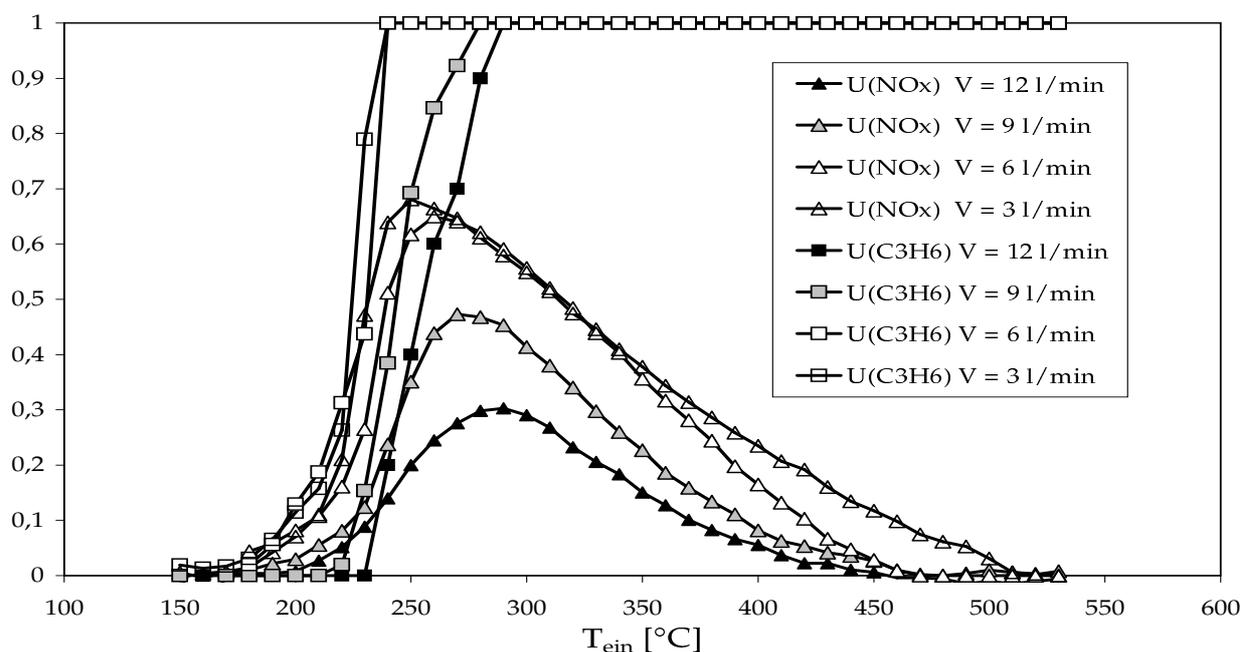


Abb. 6.25: Experimentell ermittelte NO_x - und C_3H_6 -Umsätze der NO_x -Reduktion mittels C_3H_6 an $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ im Integralreaktor in Abhängigkeit vom Volumenstrom

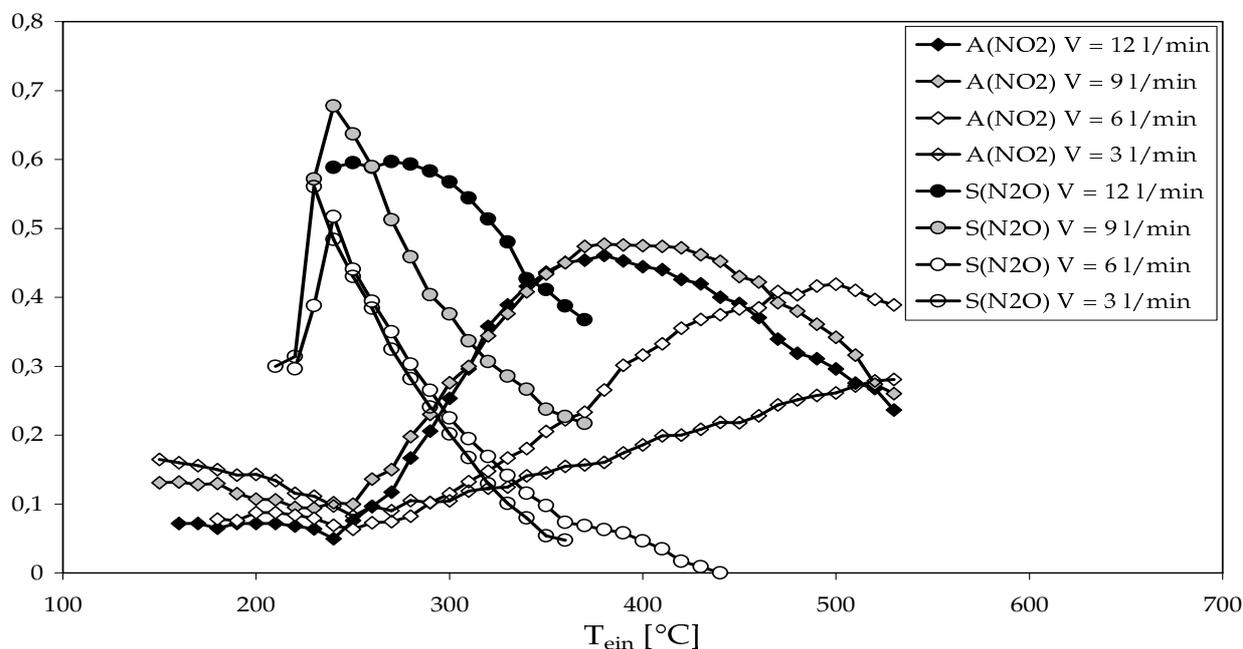


Abb. 6.26: Experimentell ermittelte NO_2 -Ausbeute und N_2O -Selektivität der NO_x -Reduktion mittels C_3H_6 an $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ im Integralreaktor in Abhängigkeit vom Volumenstrom

eventuell durch eine Transportlimitierung im porösen Substrat des katalytisch aktiven Kanals. Die Produktselektivität hingegen verdeutlicht, daß sich mit steigender Temperatur und abnehmendem Volumenstrom die Ausbeute am erwünschten Produkt Stickstoff verbessert. Dies ist auf die wahrscheinlich relativ langsam ablaufende Dissoziation von NO am Pt zurückzuführen. Mit steigender Temperatur oder vermindertem Volumenstrom kann die Spaltung von NO dagegen schnell genug erfolgen, so daß der Reaktionspfad der N₂-Bildung bevorzugt wird (siehe auch Kapitel 6.5.3.3).

6.7 Messungen der Temperaturverteilung

In situ-Messungen der Temperatur entlang der Achse eines Wabenkanals erlauben bei stark exothermen Reaktionen die Untersuchung der beim integralen Betrieb des Katalysators ablaufenden Vorgänge. Im Fall der Reduktion von NO_x mit C₃H₆ können aus der ermittelten Temperatur des Gasstroms indirekt Schlußfolgerungen auf das Reaktionssystem gezogen werden, da die Reaktionsgeschwindigkeit der Kohlenwasserstoffoxidation im Temperaturbereich bei unvollständiger Kohlenwasserstoff-Konversion proportional zur Reduktion des NO_x ist. Als Hauptwärmequelle des betrachteten Reaktionsnetzwerkes erhöht die stark exotherme Oxidation von C₃H₆ lokal die Temperatur des Gasstroms, die mit Thermoelementen gemessen werden kann. Im Temperaturbereich oberhalb maximalen Umsatzes von NO_x hingegen, wo die NO-Oxidation letztlich zur hauptsächlich ablaufenden Reaktion wird, kann mit der Temperaturmessung keine Aussage getroffen werden, da die Reaktionsenthalpie der Oxidation von NO für verwertbare Messungen zu gering ist.

In den folgenden Kapiteln werden mit den räumlich aufgelösten Temperaturmessungen in den Wabenkanälen stationäre und instationäre Betriebszustände im Wabenkatalysator untersucht. Die so ermittelten Temperaturprofile innerhalb des Wabenkanals dienen der nachfolgenden numerischen Simulation des Wabenkatalysators als Verifikationsmessungen.

6.7.1 Untersuchung des stationären Zustands mit einer 2D-Thermoelement-Anordnung

Für die numerische Simulation ist von Interesse, ob die Berechnung eines einzigen Wabenkanals repräsentativ ist für alle anderen Kanäle in einem Wabenkörper; nur in diesem Fall ist eine Übertragung der Simulationsergebnisse auf den technischen Maßstab möglich. Das mathematische Modell müßte sonst mit erheblichem Mehraufwand an Rechenleistung und Speicherbedarf auf diesen allgemeineren Fall ausgedehnt werden. Im Modellkatalysator können Temperaturgradienten in radialer Richtung auftreten (Wärmefluß zur Reaktorwand hin), die die integralen Messungen verfälschen würden. Um dieses Problem zu untersuchen, werden in situ-Messungen simultan mit mehreren Thermoelementen über einen Querschnitt des Modellkatalysators Pt-Al₂O₃-Kin durchgeführt. Die experimentelle Vorgehensweise ist ansonsten analog zu den Versuchen am Einzelkanal, die in Kapitel 6.7.2 erläutert wird.

Der Aufbau der Thermoelemente erfolgt in Form einer parallelen Anordnung von 11 NiCr-Ni-Thermoelementen, die in jedem zweiten Kanal des Modellkatalysators Pt/Al₂O₃-Kin plaziert sind. So kann ein radiales Temperaturprofil über den gesamten Katalysatorquerschnitt im laufenden Betrieb aufgenommen werden. Die geschilderte Anordnung der Thermoelemente in den Kanälen des Modellkatalysators ist in Abbildung 6.27 schematisch dargestellt.

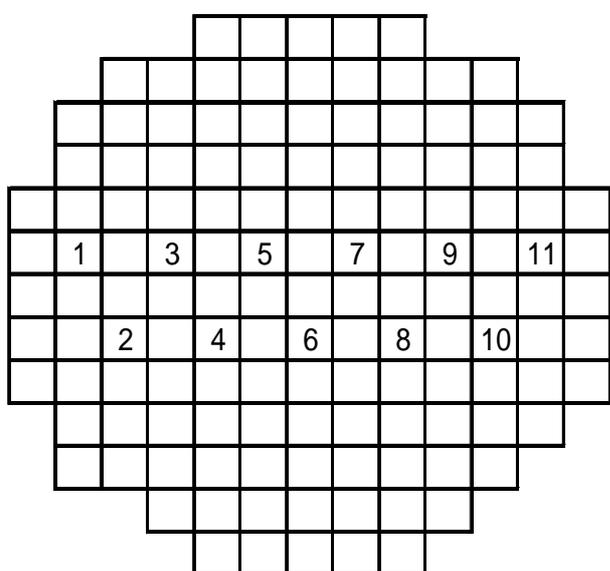


Abb. 6.27: Schematische Darstellung der Wabenkanäle des Modellkatalysators als Aufsicht mit der durchnummerierten 2-D-Anordnung der Thermoelemente

Die leicht versetzte Anordnung ist durch den mechanischen Aufbau der Thermoelemente bedingt, da die elektrischen Anschlüsse der Thermoelemente nicht auf Durchmesser unter 2 mm verkleinert werden können. Trotzdem kann angenommen werden, daß der geringe Versatz von etwa 1,5 mm die Messungen nicht verfälscht. Es werden zwei Scharen von Temperaturprofilen bei zwei ausgewählten Raumgeschwindigkeiten aufgenommen. Die Messung bei 3 l/min (als Meßreihe 1 bezeichnet) stellt dabei das untere Limit des Volumenstroms im verwendeten Integralreaktor dar. Bei sehr geringen Volumenströmen sollten sich radiale Temperaturgradienten besonders bemerkbar machen. Die zweite Messung erfolgt bei einem für die Untersuchungen in dieser Arbeit typischen Volumenstrom von 6 l/min. Die Versuchsbedingungen der durchgeführten Messungen sind in Tabelle 6.16 aufgeführt.

Tab. 6.16: Versuchsbedingungen^a für die Temperaturmessungen in einem Ensemble von Kanälen (Abbildung 6.27) des Modellkatalysators Pt/Al₂O₃-Kin im Integralreaktor

Eingangsgröße	NO [ppm]	C ₃ H ₆ [ppm]	O ₂ [Vol.-%]	T [°C]	Volumenstrom [l/min]
Meßreihe 1	500	500	5,0	250	3
Meßreihe 2	500	500	5,0	250	6

^a Sonstige Bedingungen siehe Tabelle 6.14

Die Meßergebnisse von Meßreihe 1 ($\dot{V} = 3$ l/min) sind in Abbildung 6.28 gezeigt. Es ist eine recht einheitliche Temperaturfront parallel zum Katalysatoreingang zu erkennen, die nur im hinteren Teil des untersuchten Modellkatalysators einen leichten Temperatur-Abfall nach außen zeigt. Somit treten nur schwache Temperatureffekte im Laborreaktor auf, die maximal 1 bis 3°C betragen. Meßreihe 2 bei $\dot{V} = 6$ l/min (Abbildung 6.29) zeigt ein analoges Verhalten. Der verdoppelte Volumenstrom verschiebt die Temperaturzonen weiter vom Katalysatoreinlaß weg; die Isothermen verlaufen hingegen ebenso parallel zum Katalysatoreinlaß. Somit können die Einzelkanalmessungen in guter Näherung als repräsentativ für den ganzen Modellkatalysator gelten.

6.7.2 Untersuchungen des stationären Zustands am Einzelkanal

Die Temperaturmessungen innerhalb eines einzelnen Wabenkanals mit 30 mm Länge erfolgen im zentral gelegenen Wabenkanal des Modellkatalysators Pt/Al₂O₃ (der Kanal zwischen den markierten Kanälen 5, 6 und 7 in Abbildung 6.27). Die Meßpunkte befinden sich aus technischen Gründen nur in den ersten 20 mm des Wabenkanals vom Einlaß des Wabenkanals ausgehend, so daß etwa zwei Drittel des Kanals im Modellkatalysator mit dem Thermoelement erfaßbar sind. Es werden sechs Experimente durchgeführt. Drei Versuche erfolgen bei einer Eingangstemperatur von 250°C bei drei verschiedenen Volumenströmen im Bereich von 4,5 bis 9 l/min. Bei dieser Temperatur läuft die Oxidation von C₃H₆ bereits sehr schnell ab, so daß vollständiger Abbau des C₃H₆ erfolgt. Der vierte und fünfte Versuch ergänzen die Messungen der Meßreihe 2 um weitere Eingangstemperaturen von 220°C und 300°C bei einem exemplarisch gewählten Volumenstrom von 6 l/min, so daß die Länge der Reaktionszonen in Abhängigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeit über die Temperaturprofile bestimmt werden kann. Abschließend erfolgt ein Versuch zum Vergleich der Temperaturprofile der Oxidation von C₃H₆ mit und ohne Zugabe von NO. Die Versuchsbedingungen der genannten Experimente sind in Tabelle 6.17 aufgeführt.

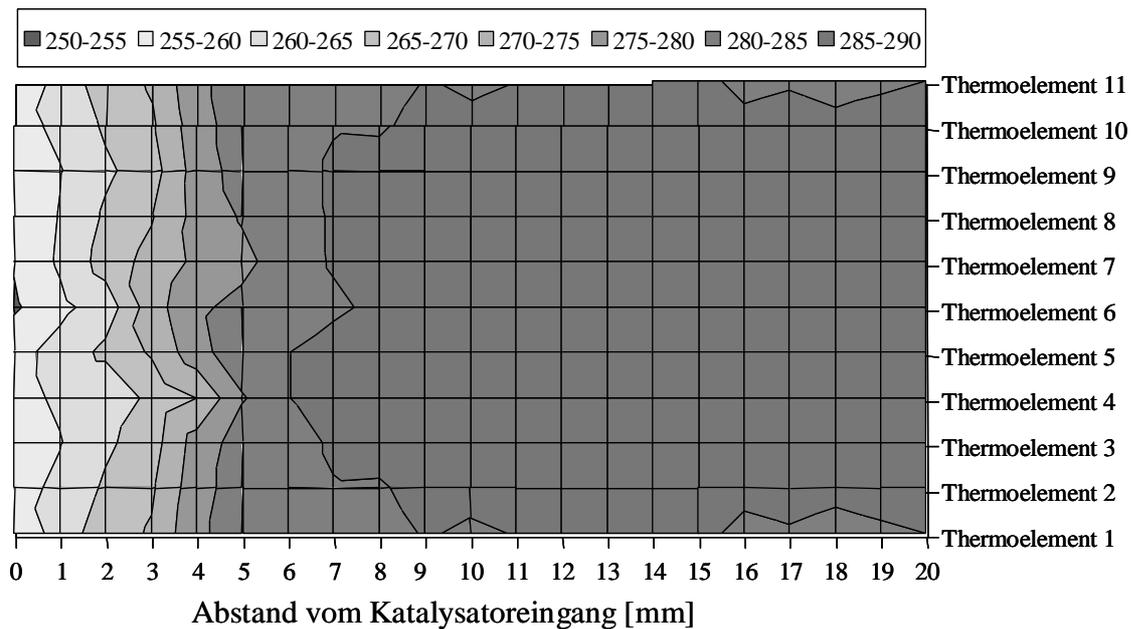


Abb. 6.28: 2D-Temperaturmessung in den Wabenkanälen des Modellkatalysators Pt/Al₂O₃ bei einem Gasstrom von $\dot{V} = 31$ l/min als axialer Querschnitt durch den Monolith. Die Werte in der Legende sind die lokalen Temperaturen in [°C].

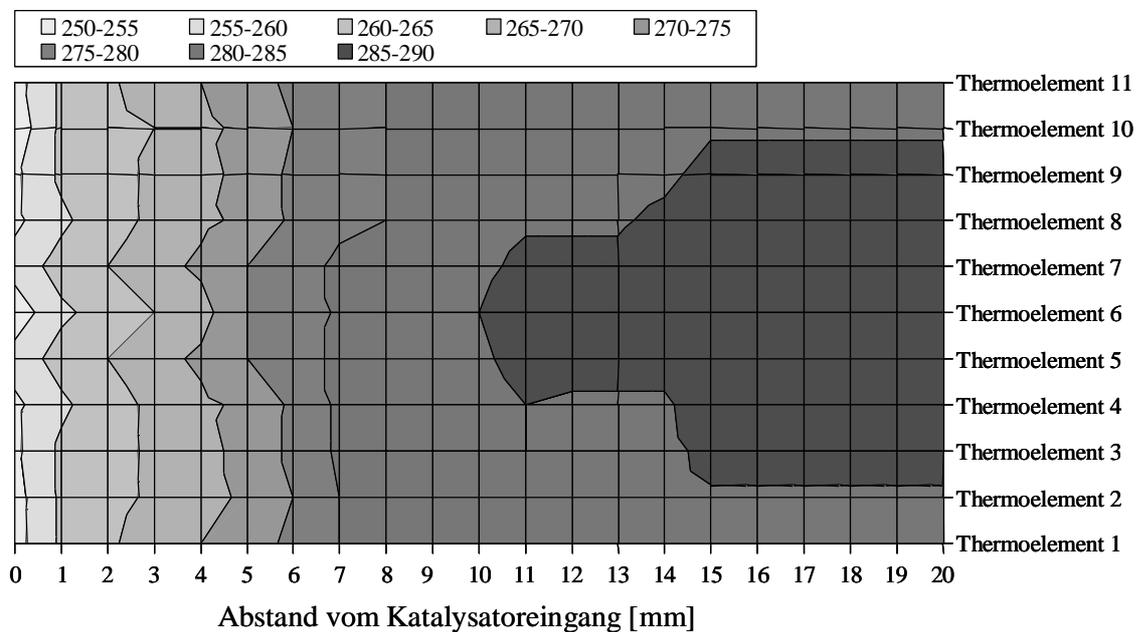
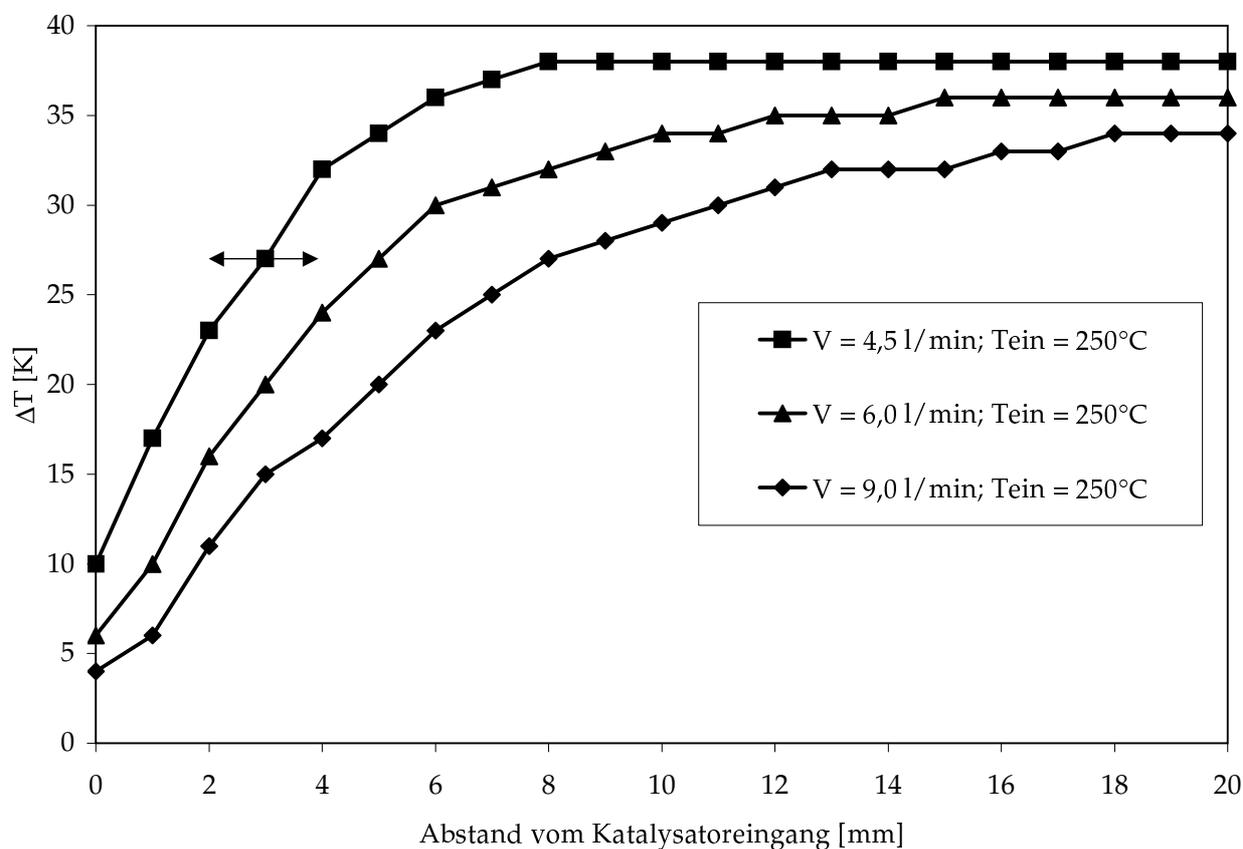


Abb. 6.29: 2D-Temperaturmessung in den Wabenkanälen des Modellkatalysators Pt/Al₂O₃ bei einem Gasstrom von $\dot{V} = 61$ l/min als axialer Querschnitt durch den Monolith. Die Werte in der Legende sind die lokalen Temperaturen in [°C].

Tab. 6.17: Versuchsbedingungen^a für die Temperaturmessungen innerhalb eines einzelnen Wabenkanals des Modellkatalysators im Integralreaktor

Eingangsgröße	NO [ppm]	C ₃ H ₆ [ppm]	O ₂ [Vol-%]	T [°C]	Volumenstrom [l/min]
Meßreihe 1	500	500	5,0	250	4,5
Meßreihe 2	500	500	5,0	250	6
Meßreihe 3	500	500	5,0	250	9
Meßreihe 4	500	500	5,0	220	6
Meßreihe 5	500	500	5,0	300	6
Meßreihe 6	0	500	5,0	250	6

^a Sonstige Bedingungen siehe Tabelle 6.14

**Abb. 6.30:** Temperaturdifferenzen innerhalb des zentralen Wabenkanals des Modellkatalysators Pt/Al₂O₃ zwischen der lokalen Temperatur und dem Gasstrom vor dem Einlaß des Katalysators bei variiertem Volumenstrom

Das Ergebnis der Versuche 1 bis 3 ist in Abbildung 6.30 dargestellt. ΔT bezeichnet in den Diagrammen die Temperaturdifferenz zwischen der lokal gemessenen Temperatur in-

nerhalb des Wabenkanals und der Temperatur am Einlaß des Reaktors. Die gemessenen Temperaturprofile bei den drei verschiedenen gewählten Volumenströmen von 4,5, 6 und 91/min bei einer Eingangstemperatur von 250°C zeigen große Unterschiede bezüglich der ablaufenden Propen-Oxidation. Die chemische Reaktion ist je nach Volumenstrom nach 8 bis 18 mm beendet. Zudem erkennt man in Abbildung 6.30, daß die Temperaturdifferenz am Eingang des Katalysators nicht gleich der Eingangstemperatur im Kern des Gasstroms ist, sondern je nach Volumenstrom um 2 K (bei 91/min) bis maximal 10 K (bei 4,51/min) beträgt. Dieser Befund ist auf eine Rückkopplung zurückzuführen, die durch Wärmeleitung im Gasstrom des Wabenkanals entgegen der Richtung der konvektiven Strömung bewirkt wird. Mit zunehmendem Volumenstrom wird der Effekt kleiner, da die Konvektion dann gegenüber der Geschwindigkeit der Wärmeleitung dominiert.

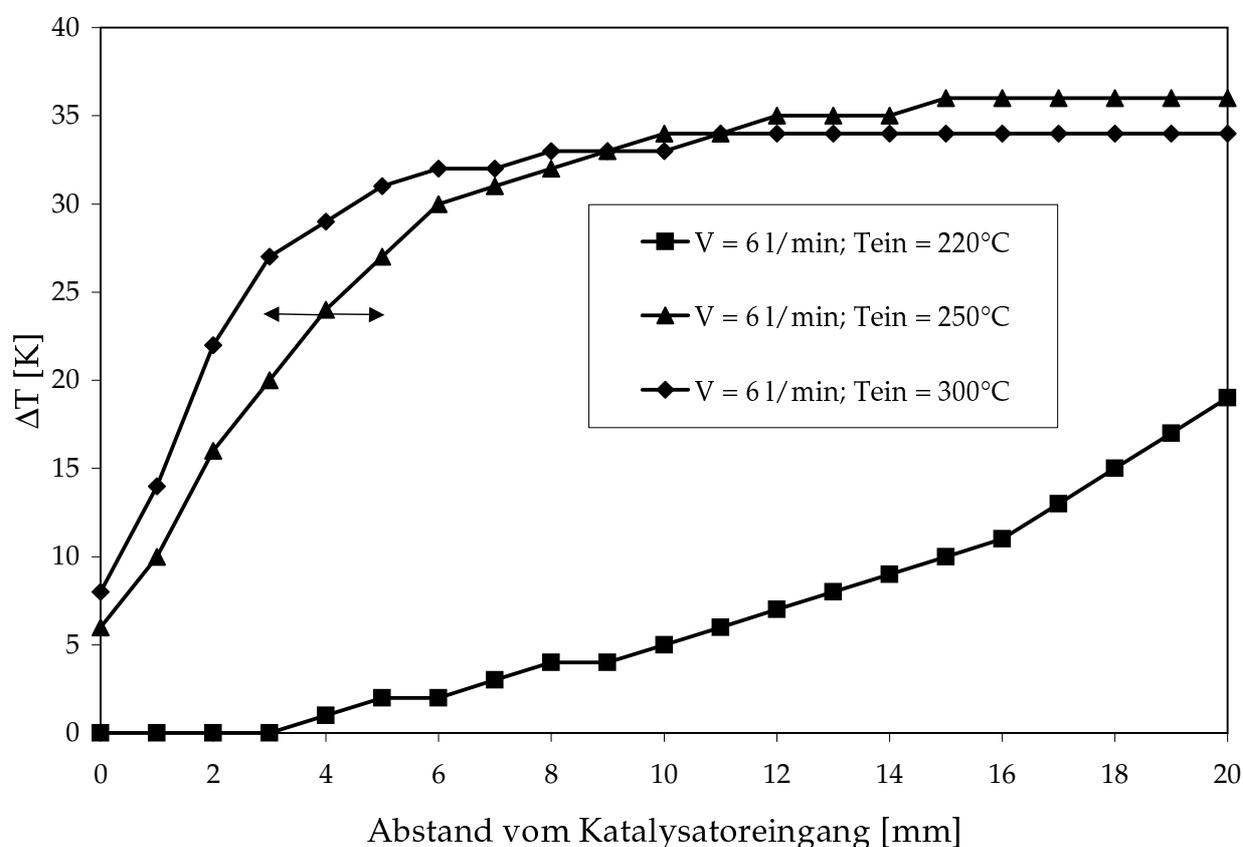


Abb. 6.31: Temperaturdifferenzen innerhalb des zentralen Wabenkanals des Modellkatalysators Pt/Al₂O₃ zwischen der lokalen Temperatur und dem Gasstrom vor dem Einlaß des Katalysators bei variiertem Eingangstemperatur

Durch die Versuche 2, 4 und 5 wird der Einfluß Eingangstemperatur des Gases am Eintritt des Reaktors auf die Temperaturprofile für Eingangstemperaturen von 220, 250 und 300°C bei einem konstanten Volumenstrom von 6 l/min untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.31 zusammengefaßt. Man erkennt, daß bei 220°C der Abbau des C₃H₆ im

gemessenen Bereich von 20 mm noch nicht vollständig erfolgt. Auf den ersten 3 mm des Wabenkanals ist die Reaktion so langsam, daß kein Temperatureffekt zu beobachten ist. Erst danach bewirkt die abgegebene Reaktionswärme, daß die Reaktion zunehmend beschleunigt wird. Dieser Effekt wird durch die Rückkopplung von Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsenthalpie bewirkt. Läuft die $C_3H_6-O_2$ -Reaktion bei einer Temperatur $250^\circ C$ bereits sehr schnell ab, wird die Temperatur bei $T_{ein} = 300^\circ C$ erst nach 10 mm konstant. Dies dürfte durch die Porendiffusion im Substrat bewirkt werden, die den Gesamtprozeß limitiert.

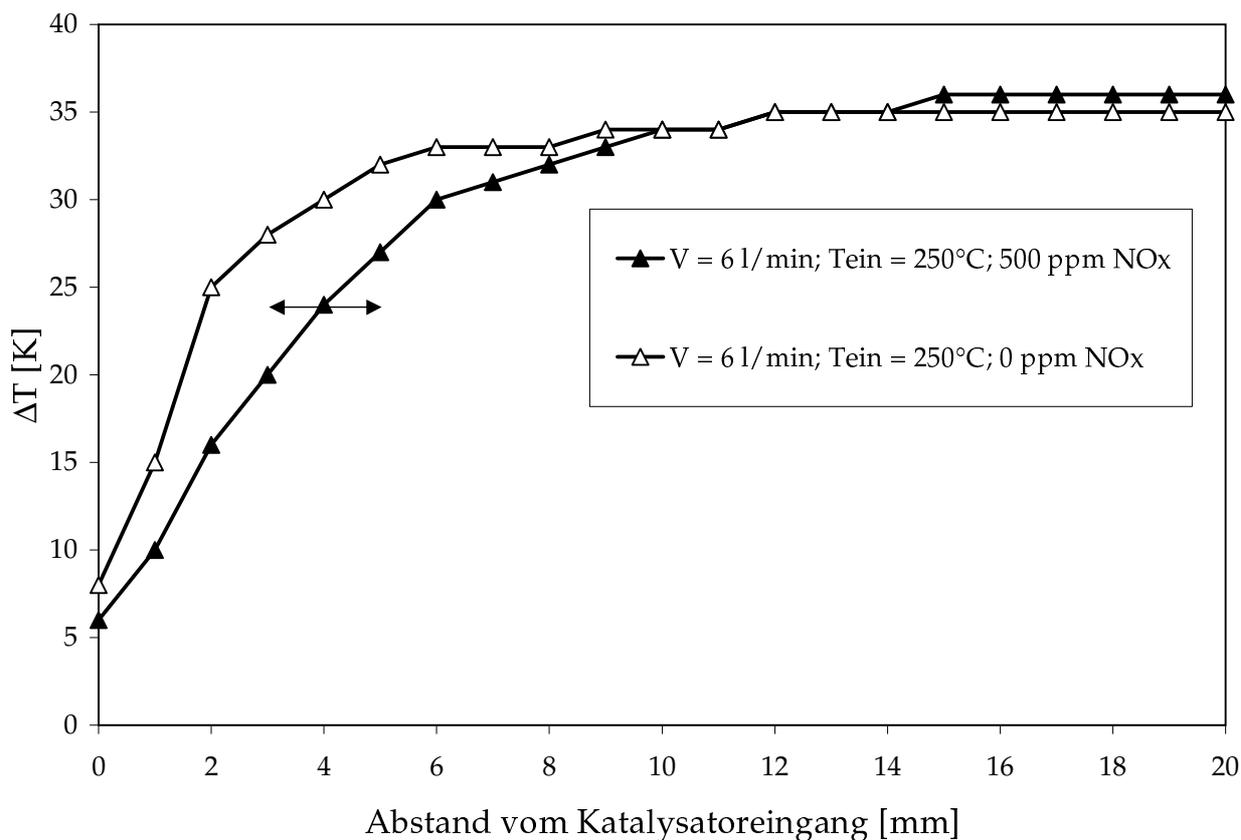


Abb. 6.32: Temperaturdifferenzen innerhalb des zentralen Wabenkanals des Modellkatalysators Pt/ Al_2O_3 zwischen der lokalen Temperatur und dem Gasstrom vor dem Einlaß des Katalysators bei $T=250^\circ C$ und $\dot{V}=6$ l/min in An- und Abwesenheit von NO_x

Das Resultat der Vergleichsmessung mit und ohne Dosierung von NO im Modellabgas (Meßreihe 6) zeigt, daß die vermutete Konkurrenz von NO_x und C_3H_6 um aktive Stellen auf der Oberfläche (siehe Kapitel 6.6.1) auch durch Effekte in den Temperaturprofilen belegt werden kann. In Abbildung 6.32 ist der Unterschied zwischen der Oxidation von C_3H_6 in An- und Abwesenheit von 500 ppm NO_x ersichtlich. Der in Abwesenheit von NO_x beobachtete steiler Anstieg der Temperatur wird erklärbar, wenn die Reaktion ohne Anwesenheit von NO_x am Katalysator sichtlich schneller abläuft. Es kann gefolgert werden, daß

der postulierte Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus für die Reduktion von NO_x mittels C_3H_6 insofern richtig ist, als NO und C_3H_6 um dieselben aktiven Plätze am Katalysator konkurrieren.

6.7.3 Untersuchungen des instationären Zustands am Einzelkanal

Der verwendete Reaktor kann auch zur Verfolgung instationärer Prozesse im Wabenkanal benutzt werden. Die verwendeten Thermoelemente besitzen im Bereich des Meßfühlers eine Eigenmasse von wenigen Milligramm und können daher raschen Temperaturänderungen mit einer zeitlichen Auflösung von < 1 s folgen. Die Thermoelemente können immer nur an einer gewissen Stelle im Wabenkanal positioniert sein. Somit muß das jeweilige instationäre Experiment für jeden interessierenden Punkt erneut durchgeführt werden, was eine strikte Reproduzierbarkeit voraussetzt. Aus der Addition der zeitlichen Abfolge an allen vermessenen Positionen ergibt sich dann eine zeitlich aufgelöste Abfolge von Temperaturprofilen im zentralen Wabenkanal.

Die entsprechenden Experimente werden wie folgt durchgeführt: Der Katalysator wird zu Beginn vom Trägergas N_2 durchströmt. Das Substrat besitzt daher eine einheitliche Temperatur, die der Temperatur des Gasstroms entspricht. Zu einem gewissen Zeitpunkt ($t=0$) wird das Eduktgasgemisch gemäß Tabelle 6.18 als Sprungfunktion aufgegeben. Ab diesem Zeitpunkt wird die Temperaturentwicklung am jeweils betrachteten Ort innerhalb des zentralen Einzelkanals des Modellkatalysators $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ als Funktion der Zeit verfolgt. Der Versuch wird für alle gewählten Orte im Kanal im Abstand von je 1 mm wiederholt. Der gesamte Versuchsablauf wird für drei ausgewählte Raumgeschwindigkeiten von 4,5 bis 9 l/min durchgeführt.

Tab. 6.18: Versuchsbedingungen für die Messungen des instationären Zustands im Integralreaktor

Katalysator	Pt/ Al_2O_3				
Kat.-Dimensionen	L = 30 mm \varnothing = 20 mm				
Trägergas	Stickstoff				
Eingangsgröße	NO [ppm]	C_3H_6 [ppm]	O_2 [Vol-%]	T [°C]	Fluß [l/min]
Meßreihe 1	500	500	5,0	250	4,5
Meßreihe 2	500	500	5,0	250	6
Meßreihe 3	500	500	5,0	250	9

Die Temperaturprofile sind für die drei gewählten Raumgeschwindigkeiten in jeweils einer der nachfolgenden Abbildungen 6.33, 6.34 und 6.35 für verschiedene Zeiten dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber werden nur jeweils 12 repräsentative Temperaturprofile in den Abbildungen dargestellt, die zeitliche Auflösung der vorgenommenen Messungen liegt

dagegen bei etwa 3 s. Die Meßgenauigkeit der verwendeten NiCr-Ni-Thermoelemente ist kleiner 1 K. Der Meßfehler der Ortsbestimmung beträgt aufgrund von Einflußgrößen wie thermischer Längenänderung der Thermoelemente und der Genauigkeit der Positionierung etwa 1 mm.

Abbildung 6.33 zeigt, daß die in situ-Temperaturmessungen den zeitlichen und örtlichen Ablauf der Wärmetönung im Wabenkanal sehr gut verfolgen können. Die Temperaturprofile verdeutlichen, daß die chemische Reaktion bei diesem Volumenstrom hauptsächlich innerhalb der ersten 5 mm des Wabenkanals abläuft. Die dabei entstandene Wärme wird durch die Konvektion in der Gasphase auch in die nachfolgenden Bereiche transportiert, die sich aufgrund der hohen Wärmekapazität des Feststoffs nur relativ langsam erwärmen. Nach etwa 200 s ist der stationäre Zustand erreicht. Die Temperaturverteilung ändert sich dann nicht mehr wesentlich. Am Eingang des Kanals ist analog zum stationären Fall nach einer gewissen Zeit die Temperatur zum Zeitpunkt t größer als die Eingangstemperatur des Gasstroms. Der maximale Temperaturanstieg am Katalysatoreingang beträgt etwa 14°C.

Abbildung 6.34 zeigt bei einem Volumenstrom von 6 l/min ein ähnliches Verhalten, allerdings wird der stationäre Zustand schneller erreicht als bei 4,5 l/min. Pro Zeiteinheit wird mehr C_3H_6 oxidiert und damit auch mehr Reaktionswärme erzeugt. Proportional dazu erhöht sich auch der konvektive Transport in der Gasphase des Wabenkanals. Nach etwa 150 s ist der stationäre Zustand nahezu erreicht. Die Länge der Reaktionszone ist gegenüber der vorigen Messung bei 4,5 l/min auf etwa den doppelten Wert von 10 mm angewachsen. In den ersten 60 s der Startphase des Prozesses bildet sich eine lokale Reaktionszone auf den ersten 5 mm des Wabenkanals aus, deren Wärmeproduktion als lokales Temperaturmaximum sichtbar wird. Die dort erzeugte Wärme wird in der Folgezeit durch den konvektiven Transport und Wärmeleitung im Feststoff in den weiteren Bereich des Kanals befördert. Dadurch erweitert sich die Reaktionszone schließlich auf eine Länge von 10 mm. Während die Reaktion im Eingangsbereich rasch stationär wird, tritt eine signifikante Temperaturerhöhung bei 20 mm Abstand vom Wabenkanaleingang erst nach ca. einer Minute ein. Der Temperaturzuwachs am Eingang des Wabenkanals durch Rückvermischung ist durch den erhöhten Anteil der Konvektion gegenüber den Transportprozessen niedriger als bei $V=4,5$ l/min und beträgt maximal etwa 9°C.

Beim höchsten untersuchten Volumenstrom von 9 l/min (Abbildung 6.35) ist bereits nach ca. 100 s der stationäre Zustand nahezu erreicht. Die Reaktionszone erreicht eine Länge von etwa 15 mm. Auch hier findet sich wieder eine lokale Reaktionszone im Eingangsbereich des Kanals, allerdings bildet sich nach ca. 30 s im Bereich von etwa 10 bis 15 mm Abstand zum Eingang ein Plateau mit nahezu konstanter Temperatur aus. Hier scheint sich der hohe Stoff- und Wärmetransport durch die Konvektion bei hohem Volumenstrom bemerkbar zu machen, der die nahezu gleichbleibende radiale Gasphasendiffusion zu dominieren beginnt, so daß nicht mehr alle Edukte im Eingangsbereich abreagieren können. Es scheint sich eine sekundäre Reaktionszone auszubilden. Der Effekt ist auch bei der Messung mit einem Volumenstrom von 6 l/min schon etwas angedeutet. Eine nähere Untersuchung dieses Effekts wird eventuell mit der numerischen Simulation anhand des erstellten instationären Rechenmodells möglich. Der maximale Temperaturanstieg am Katalysatoreingang beträgt

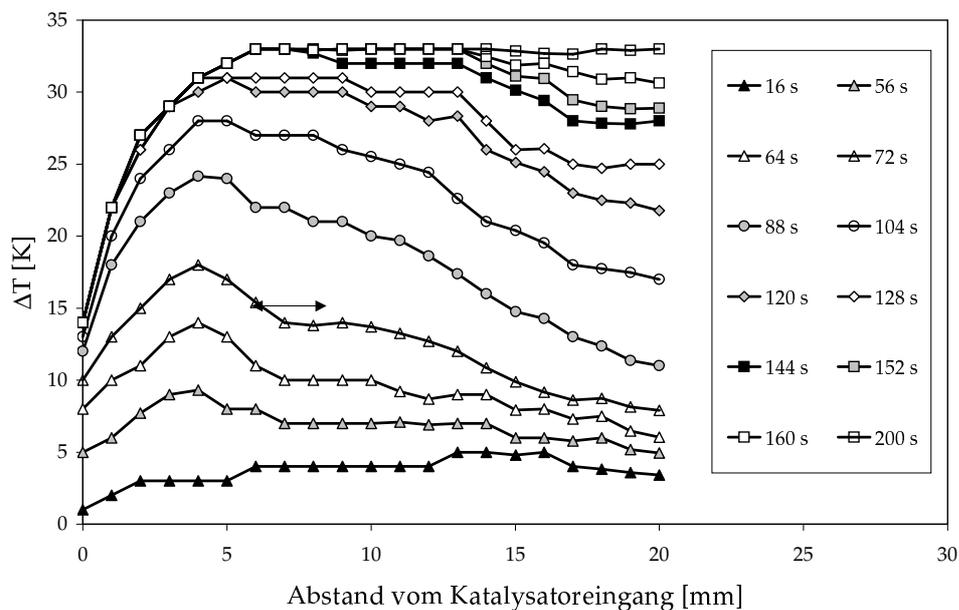


Abb. 6.33: Temperaturdifferenzen in axialer Richtung innerhalb des zentralen Wabenkanals des Modellkatalysators Pt/Al₂O₃ zwischen reinem Trägergasstrom und zusätzlich ablaufender instationärer chemischer Reaktion bei $T_{ein} = 250^\circ\text{C}$ und $V = 4,51/\text{min}$. Werte in der Legende sind abgelaufene Sekunden.

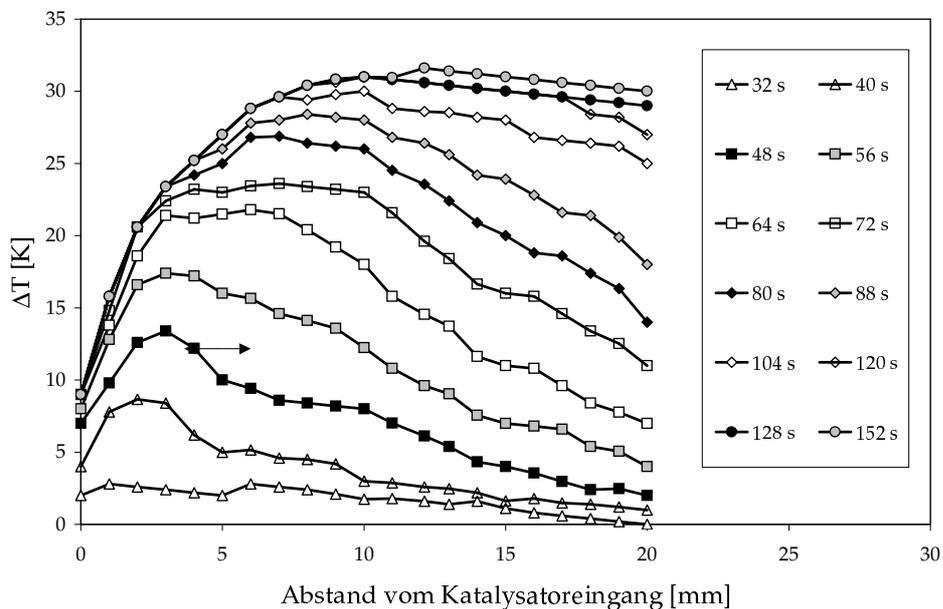


Abb. 6.34: Temperaturdifferenzen in axialer Richtung innerhalb des zentralen Wabenkanals des Modellkatalysators Pt/Al₂O₃ zwischen reinem Trägergasstrom und zusätzlich ablaufender instationärer chemischer Reaktion bei $T_{ein} = 250^\circ\text{C}$ und $\dot{V} = 61/\text{min}$. Werte in der Legende sind abgelaufene Sekunden.

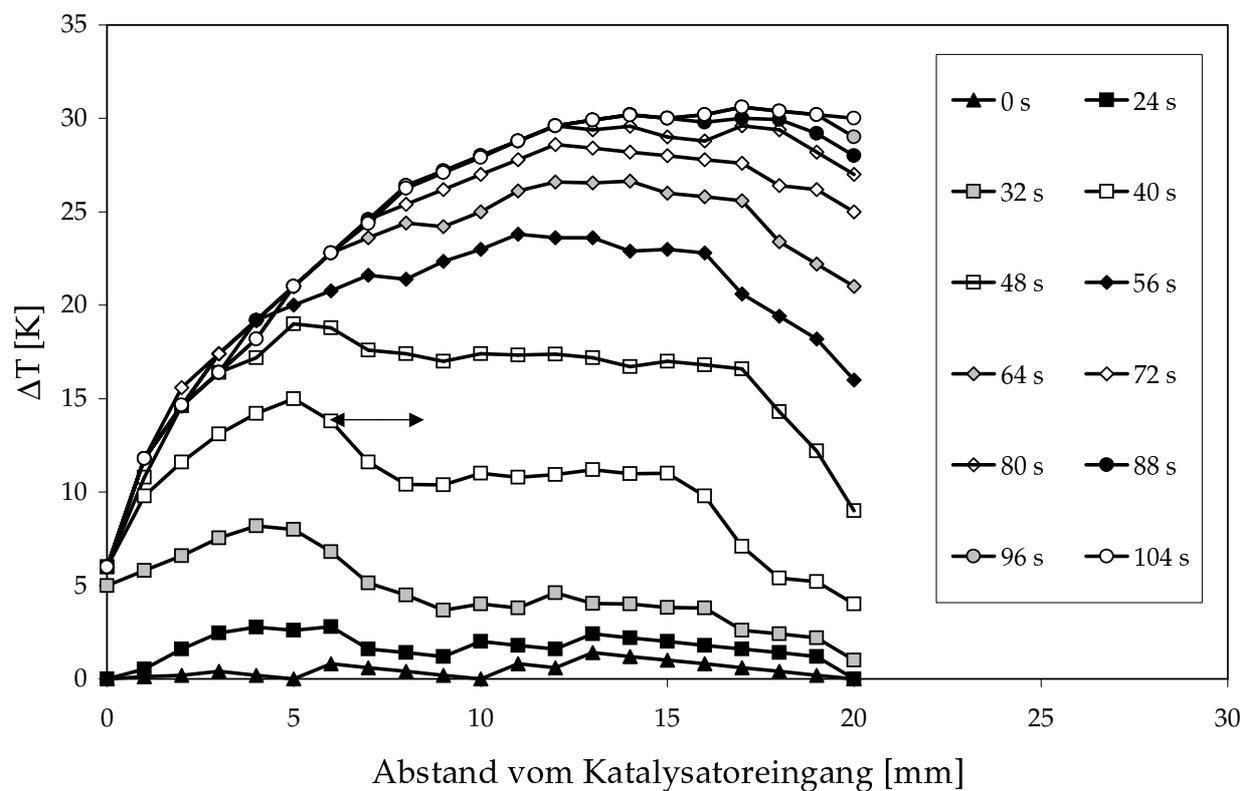


Abb. 6.35: Temperaturdifferenzen in axialer Richtung innerhalb des zentralen Wabenkanals des Modellkatalysators Pt/Al₂O₃ zwischen reinem Trägergasstrom und zusätzlich ablaufender instationärer chemischer Reaktion bei $T_{ein} = 250^\circ\text{C}$ und $\dot{V} = 91/\text{min}$. Werte in der Legende sind abgelaufene Sekunden.

bei diesem hohen Volumenstrom nur noch 6°C und ist somit gegenüber den niedrigeren Flüssen deutlich vermindert.

7 Modellierung und Simulation

7.1 Ermittlung global-kinetischer Reaktionsgeschwindigkeitsansätze

Die Modellierung der Kinetik der katalysierten Reduktion von NO_x mittels C_3H_6 in O_2 -haltigen Modellabgasen wird im folgenden mit Hilfe von globalen Ansätzen für Reaktionsgeschwindigkeiten durchgeführt. Derartige Ausdrücke basieren auf mechanistischen Überlegungen, können aber den wahren Mechanismus meist nur unvollständig wiedergeben. Daher sind die verwendeten kinetischen Parameter eher beschreibender Natur und können nicht in jedem Fall einem chemisch-physikalischen Einzelprozeß zugeordnet werden. Die postulierten Reaktionsgeschwindigkeitsansätze können mittels statistischer Analysen geprüft werden, erbringen aber letztlich nicht den Beweis für die Richtigkeit eines zugrundeliegenden Mechanismus, da der Ablauf der chemischen Reaktionen durch integrale Meßwerte nur indirekt verfolgt werden kann. Trotzdem sind die verwendeten globalen Geschwindigkeitsgesetze für die technische Anwendung interessant, da sie der eingeschränkten Rechenkapazität moderner mikroprozessorgestützter Motormanagement-Systeme zumindest beim gegenwärtigen Entwicklungsstand entgegenkommen.

Die Auswahl eines geeigneten globalen kinetischen Ansatzes basiert auf einem postulierten Mechanismus. In dieser Untersuchung wird der Mechanismus nach Burch (Gleichungen 7.1 bis 7.7) zugrundegelegt [50, 51, 52]. Dieser Mechanismus postuliert, daß an Pt die Reduktion von NO_x im Grunde durch die Dissoziation von NO verursacht wird, die lediglich dann ablaufen kann, wenn genügend freie aktive Zentren für das NO-Molekül bereitstehen. Die notwendigen aktiven freien Zentren werden durch die Oxidation des Propens mit Sauerstoff geschaffen. Die Bildung der Produkte N_2 und N_2O erfolgt durch Kombination von adsorbiertem N^* und NO^* , wobei die Produktselektivität an Pt hauptsächlich durch die Geschwindigkeit der Dissoziation von NO bestimmt wird.

Wie die von Chatterjee durchgeführte detaillierte Modellierung der Oberflächenbedeckung bei der Reduktion von NO_x mittels C_3H_6 an Pt im Kreislaufreaktor in Abbildung 7.1 zeigt [16], ist bei niedrigen Temperaturen von 470 K (bei den gewählten Reaktionsbedingungen) das Pt als Aktivkomponente hauptsächlich mit Kohlenwasserstoffen bedeckt, während bei höheren Temperaturen der im Modellabgas im Überschuß vorhandene Sauerstoff die Oberfläche nahezu vollständig bedeckt. Wird das Propen mit steigender Temperatur durch die ablaufende Oxidation von Propen beseitigt, stehen der Dissoziation von NO

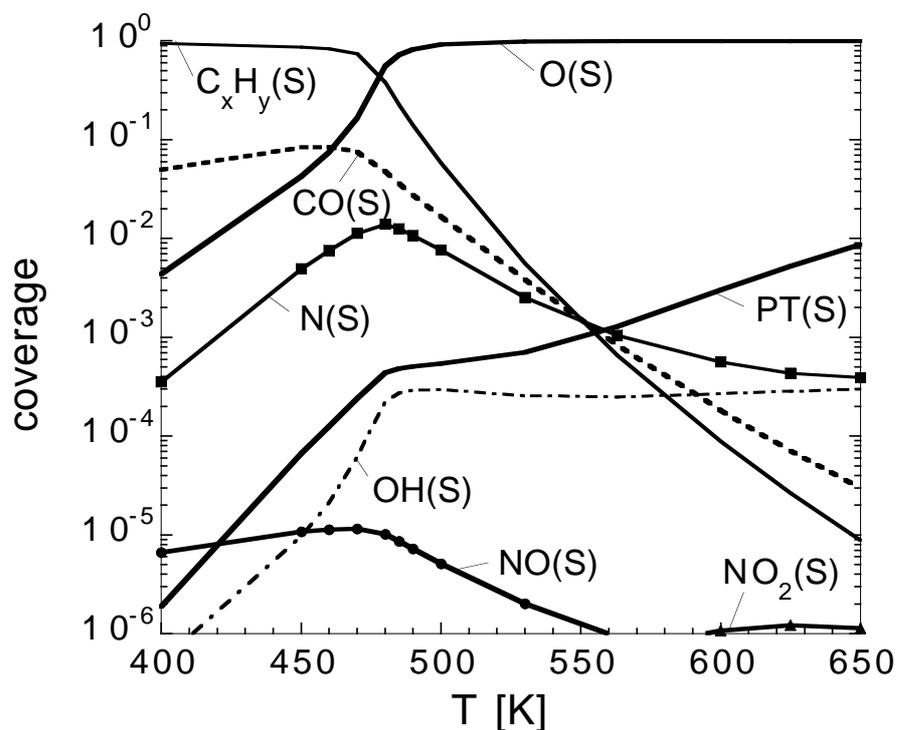
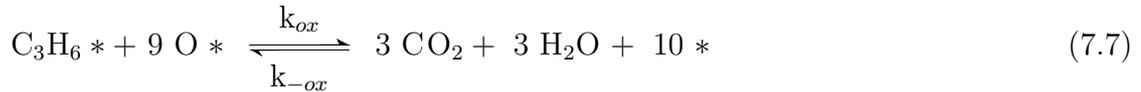
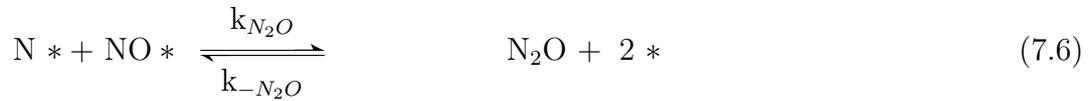
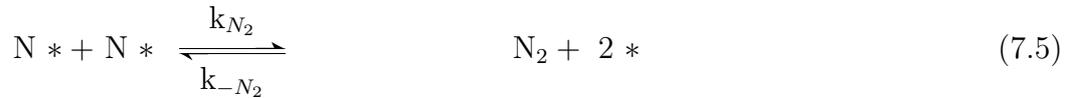
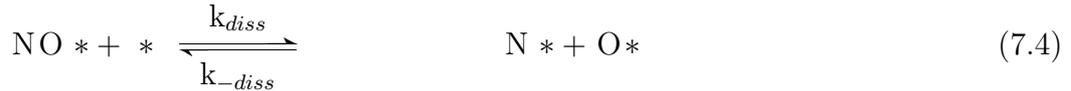


Abb. 7.1: Simulierte Oberflächenbedeckung der NO_x -Reduktion mittels C_3H_6 an Pt im Kreislaufreaktor [16]. Eingangsdaten: $c(\text{NO}) = 500 \text{ ppm}$, $c(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol.-%}$, $c(\text{C}_3\text{H}_6) = 500 \text{ ppm}$.

zunehmend aktive Plätze zur Verfügung. In diesem Temperaturbereich sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der Reduktion von NO_x und der Oxidation von C_3H_6 in Näherung proportional, da die freiwerdenden aktiven Stellen für die Spaltung von NO genutzt werden. Bei hohen Temperaturen überwiegt hingegen die Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff. Hier sind zwar noch geringe Mengen an Propen vorhanden, allerdings wird die Oberfläche mit steigender Temperatur beziehungsweise steigender Sauerstoffkonzentration immer rascher mit Sauerstoff belegt, so daß die reversible Dissoziation von NO nach Gleichung 7.4 auf die Seite der Edukte verschoben wird.



Für die Ableitung der erforderlichen Reaktionsgeschwindigkeitsansätze werden daher folgende Annahmen getroffen: Im Bereich hoher Bedeckung des Pt mit Propen bei niedrigen Temperaturen wird die Dissoziation von NO gemäß Gleichung 7.4 nur durch die Oxidation von C₃H₆ nach Gleichung 7.7 limitiert, da diese die notwendigen freien aktiven Plätze * am Pt bereitstellt.



mit * = freie aktive Stelle am Pt

X* = adsorbierte chemische Spezies X am Pt

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Oxidation von C₃H₆ und der Reduktion von NO_x lassen sich im Fall kohlenwasserstoffbedeckter Oberfläche des Platins durch Geschwindigkeitsansätze vom Typ Langmuir-Hinshelwood nach Gleichung 7.8 beziehungsweise 7.9 beschreiben. Der Term im Nenner beschreibt die Hemmung der Reaktion durch die Adsorption, wobei die Bedeckung mit Sauerstoff im Bereich der dominierenden Bedeckung mit Propen nicht berücksichtigt wird. Die Potenz n ergibt sich aus der angenommenen Anzahl miteinander wechselwirkender Moleküle auf der Oberfläche. Allerdings kann im Fall des vorliegenden komplexen Reaktionsnetzwerkes eine strenge Ableitung aus einer einzelnen Reaktion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nicht durchgeführt werden, so daß n als Anpassungsgröße im Parameterschätzverfahren angesehen werden muß.

$$r_{\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{k_{ox}(T) \cdot (K_{\text{O}_2}\text{c}_{\text{O}_2})^{x/2} \cdot K_{\text{C}_3\text{H}_6}\text{c}_{\text{C}_3\text{H}_6}}{(1 + K_{\text{C}_3\text{H}_6}\text{c}_{\text{C}_3\text{H}_6} + K_{\text{NO}}\text{c}_{\text{NO}})^n} \quad (7.8)$$

$$r_{\text{NO}} = \frac{k_{diss}(T) \cdot (K_{\text{O}_2}\text{c}_{\text{O}_2})^{x/2} \cdot K_{\text{NO}}\text{c}_{\text{NO}} \cdot K_{\text{C}_3\text{H}_6}\text{c}_{\text{C}_3\text{H}_6}}{(1 + K_{\text{C}_3\text{H}_6}\text{c}_{\text{C}_3\text{H}_6} + K_{\text{NO}}\text{c}_{\text{NO}})^n} \quad (7.9)$$

Gleichung 7.8 leitet sich aus Gleichung 7.7 ab, wobei die dissoziative Adsorption des Sauerstoff nach Gleichung 7.3 für Sauerstoffbelegung der Oberfläche des Pt verantwortlich ist.

mit	$k_{ox}(T)$	=	Geschwindigkeitskonstante der Propen-Oxidation	[mol/m ² /s]
	k_{ox}	=	$k_{ox,0} \cdot \exp(-E_{a,ox}/RT)$	
	$E_{a,ox}$	=	Aktivierungsenergie der Propen-Oxidation	[kJ/mol]
	$k_{diss}(T)$	=	Geschwindigkeitskonstante der NO-Reduktion im Bereich vollständiger C ₃ H ₆ -Bedeckung	[mol/m ² /s]
	k_{diss}	=	$k_{diss,0} \cdot \exp(-E_{a,ox}/RT)$	
	$K_{C_3H_6}$	=	Gleichgewichtskonstante der C ₃ H ₆ -Adsorption	[1/mol]
	K_{NO}	=	Gleichgewichtskonstante der NO-Adsorption	[1/mol]
	c_i	=	Konzentration der Komponente i im Modellabgas	[mol/l]
	R	=	Gaskonstante	[J/(mol K)]
	x	=	Anpassungsparameter der Kohlenwasserstoffoxidation	[-]
	n	=	Anpassungsparameter der Adsorption	[-]

Die Konzentration des Propens geht in Näherung linear in die Beziehung ein, die Konzentration des Sauerstoffs hingegen proportional zur Wurzel, da er an der Oberfläche des Pt nach Gleichung 7.4 dissoziiert [49]. Der Exponent x in den Gleichungen 7.8 und 7.9 kann nur als Schätzwert für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation des Propens von der Konzentration des Sauerstoffs im Gasstrom ermittelt werden, da die kinetischen Daten der Elementarprozesse der Kohlenwasserstoffoxidation an Pt bei Atmosphärendruck nicht vollständig bekannt sind. Er wird daher durch ein Parameterschätzverfahren durch Anpassung der Gleichungen 7.8 und 7.9 an die experimentellen Daten aus dem Kreislaufreaktor ermittelt. Gleichung 7.9 zur Beschreibung der Reduktion von NO_x ist analog definiert. Hier wird die Reduktionsgeschwindigkeit r_{NO} durch die Entstehung freier Katalysatorplätze nach Gleichung 7.8 limitiert, so daß gegenüber Gleichung 7.8 lediglich das Sorptionsgleichgewicht von NO hinzugefügt wird. Der Parameter k_{diss} stellt hierbei lediglich eine formale Größe der Reduktionsgeschwindigkeit des NO_x dar. Die wahre Reaktionsgeschwindigkeit der Dissoziation des NO kann aus den Messungen im Kreislaufreaktor nicht abgeleitet werden, da sie von der Schaffung freier Oberflächenplätze nach Gleichung 7.4 abhängt und nicht unabhängig gemessen werden kann.

Im Bereich nahezu vollständiger Bedeckung des Pt mit Sauerstoff läßt sich die Abhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit vom Sauerstoffgehalt mit einem Ansatz gemäß Gleichung 7.10 beschreiben. Diese Gleichung leitet sich aus der Simulation der Oberflächenbedeckung in Abbildung 7.1 ab, wo gezeigt wird, daß bei steigender Reaktionstemperatur die Oberfläche mit Sauerstoff zunehmend bedeckt wird. Die reversible Dissoziation des NO nach Gleichung 7.4 wird somit auf die Seite der Edukte verschoben, so daß die Dissoziation des NO letztlich nicht mehr ablaufen kann. Der Parameter $k_{diss,2}$ stellt hierbei lediglich eine formale Größe der Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion des NO_x dar. Der Nenner in Gleichung 7.10 ergibt sich aus der Rückreaktion, die in Näherung lediglich durch den dissoziativ adsorbierten Sauerstoff bestimmt wird. Als weitere Näherung wird angenommen, daß der Sauerstoff im untersuchten Temperaturbereich von 150 bis 550°C weitestgehend

irreversibel adsorbiert. Die Geschwindigkeit der Adsorption wird mit einem Ansatz nach Arrhenius als temperaturabhängig angenommen.

$$r_{NO} = \frac{k_{diss,2} \cdot c_{NO} \cdot c_{C_3H_6}}{(k_{O_2}(T) c_{O_2})^{1/2}} \quad (7.10)$$

mit	$k_{O_2}(T)$	=	temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante der irreversiblen Sauerstoffadsorption	[mol/m ² /s]
	$k_{O_2}(T)$	=	$k_{O_2,0} \cdot \exp(-E_{a,O_2}/RT)$	
	$E_{a,ox}$	=	Aktivierungsenergie der Sauerstoffadsorption	[kJ/mol]
	$k_{diss,2}$	=	Geschwindigkeitskonstante der NO-Reduktion im Bereich vollständiger O ₂ -Bedeckung	[l ² /(mol m ² s)]

Wie bereits in Kapitel 6.5.3.3 festgestellt wurde, ist die Selektivität der Bildung des unerwünschten Produkts Lachgas bei einer bestimmten Reaktionstemperatur abhängig vom Anteil der beteiligten Gaskomponenten (NO, C₃H₆ und O₂). Allerdings sind die Verhältnisse im Detail sehr kompliziert, da die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von N₂O auch von den Anteilen von C₃H₆ und O₂ im Modellabgas abhängt. Die resultierenden Modellgleichungen zur Beschreibung der Bildungsgeschwindigkeit des N₂O wären für die numerische Simulation zu komplex; daher wird auf eine Modellierung der Bildung des N₂O verzichtet. Die Oxidation von NO zu NO₂ durch den Sauerstoff als Nebenreaktion wird in dieser kinetischen Betrachtung ebenfalls nicht berücksichtigt, da die Bildung von NO₂ im Kreislaufreaktor (siehe Blindmessung in Kapitel 6.1.2.1) durch die nichtkatalysierte NO₂-Bildung aufgrund von Gasphasen oder Wandreaktionen zu sehr verfälscht wird. Somit liegen für Sie keine ausreichend genauen kinetischen Messungen vor.

Die Anpassungsrechnungen mit einem in der Programmiersprache Delphi der Firma Inprise/Scotts Valley (USA) eigens entwickelten Programms zur Schätzung der kinetischen Parameter (siehe Kapitel 3.4.7) ergeben für die experimentellen Daten die in Tabelle 7.1 aufgelisteten formalen kinetischen Parameter einschließlich der ermittelten Fehlergrenzen der nichtlinearen Regression. Die Varianz der Anpassungsrechnung σ^2 ist ebenfalls in der genannten Tabelle enthalten. Die kinetischen Ansätze sind für die Anpassungsrechnung analog zu den experimentellen Werten auf eine aktive Oberfläche von 1 m² normiert. Für die Anwendung in der Simulation in den nachfolgenden Kapiteln werden sie mit der aktiven Oberfläche A_{Akt} des untersuchten Modellkatalysators multipliziert, unter der Annahme, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zur aktiven Oberfläche des Pt proportional ist.

Tab. 7.1: Durch Parameterschätzung gewonnene formale kinetische Parameter für die Gleichungen 7.8 bis 7.10

kin. Parameter	Wert	Fehlergrenze ^a	Einheit
k_{Ox}	$2,6 \cdot 10^{10}$	$\pm 7 \cdot 10^6$	[mol/m ² /s]
$k_{diss,1}$	$1,7 \cdot 10^{10}$	$\pm 3 \cdot 10^5$	[mol/m ² /s]
$E_{a,ox}$	183	± 10	[kJ/mol]
K_{NO}	$3,5 \cdot 10^5$	$\pm 0,7 \cdot 10^5$	[l/mol]
$K_{C_3H_6}$	$6,3 \cdot 10^5$	$\pm 1,1 \cdot 10^5$	[l/mol]
K_{O_2}	$3,6 \cdot 10^5$	$\pm 1,0 \cdot 10^5$	[l/mol]
$k_{diss,2}$	25,0		[l ² /(mol m ² s)]
k_{O_2}	$3,2 \cdot 10^{10}$	$\pm 3 \cdot 10^7$	[mol/m ² /s]
E_{a,O_2}	100	± 3	[kJ/mol]
x	4	$\pm 0,24$	[-]
n	3	$\pm 0,11$	[-]
σ^2	$4,3 \cdot 10^{-8}$		

^a Die Fehlergrenzen ergeben sich aus dem Parameterschätzverfahren

Die experimentellen Werte der Reaktionsgeschwindigkeiten der Propen-Oxidation $r(C_3H_6)$ und die Werte der Modellrechnungen sind für Reaktionstemperaturen von $T = 200, 210$ und $235^\circ C$ als Funktion der variierten Sauerstoffkonzentration in Abb. 7.2 aufgetragen. Der gewählte Geschwindigkeitsansatz 7.8 beschreibt die gemessenen Werte über den gesamten Temperaturbereich mit befriedigender Genauigkeit. Das Temperaturintervall ist mit 200 bis $235^\circ C$ recht schmal, da bei höheren Temperaturen die Oxidation des C_3H_6 selbst bei sehr geringen Sauerstoffkonzentrationen < 1 Vol.-% für eine sinnvolle Messung im Kreislaufreaktor zu schnell abläuft.

Die analogen Reaktionsgeschwindigkeiten der Reduktion von NO_x r_{NO} in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffkonzentration sind in den Abbildungen 7.3 und 7.4 im Temperaturbereich von 210 bis $350^\circ C$ wiedergegeben. Die Geschwindigkeitsansätze 7.9 und 7.10 geben auch hier die experimentellen Werte gut wieder. Für die gewählten Eingangstemperaturen beziehungsweise die Sauerstoffeingangskonzentrationen kann der Umsatz der Reduktion von NO_x im Kreislaufreaktor befriedigend vorhergesagt werden. Der Nachteil der gewählten Ansätze ist darin zu sehen, daß zwei getrennte Geschwindigkeitsansätze verwendet werden, was aber aufgrund der wechselnden dominanten Oberflächenbedeckung mit Kohlenwasserstoffen beziehungsweise Sauerstoff nach Abbildung 7.1 bedingt ist.

Die Modellierung der Abhängigkeit von $r(NO)$ und $r(C_3H_6)$ von der Konzentration von NO beziehungsweise von C_3H_6 ist in den Abbildungen C.1 und C.2 im Anhang C dargestellt. Die modellierten Reaktionsgeschwindigkeiten stimmen auch in diesen Fällen zufriedenstellend mit den experimentell ermittelten Werten überein. Die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei zunehmenden Konzentrationen von NO oder C_3H_6 im Modellab-

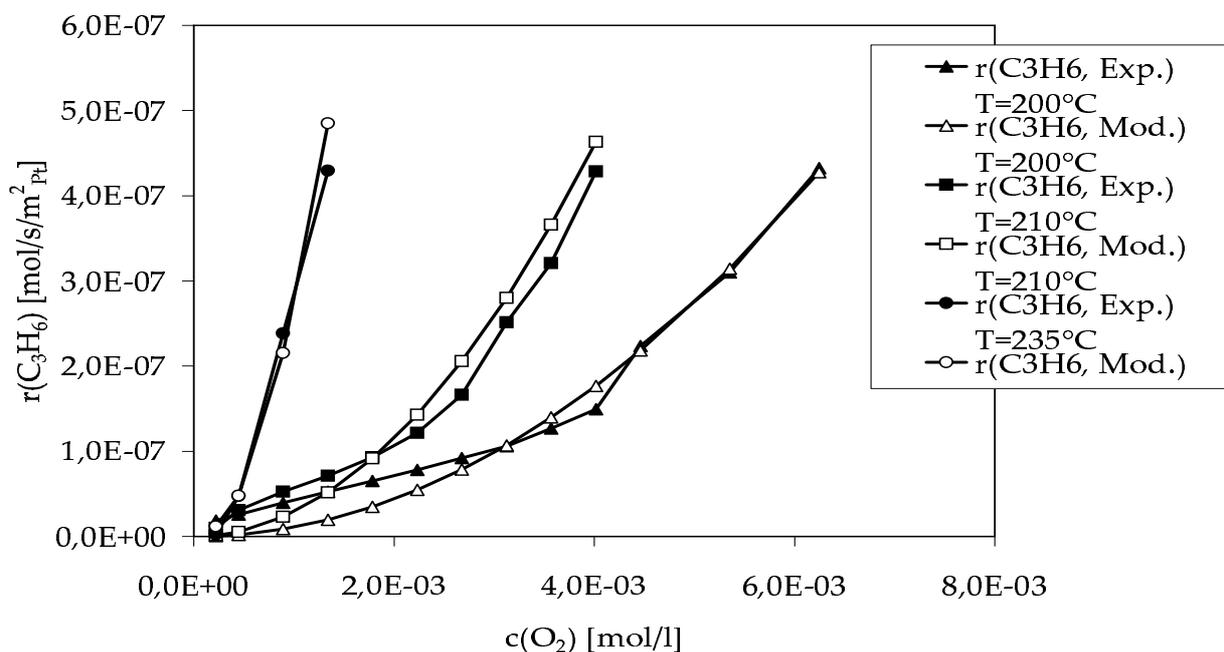


Abb. 7.2: Vergleich der experimentell im Kreislaufreaktor ermittelten mit den modellierten Reaktionsgeschwindigkeiten der C_3H_6 -Konversion in Abhängigkeit von der O_2 -Konzentration

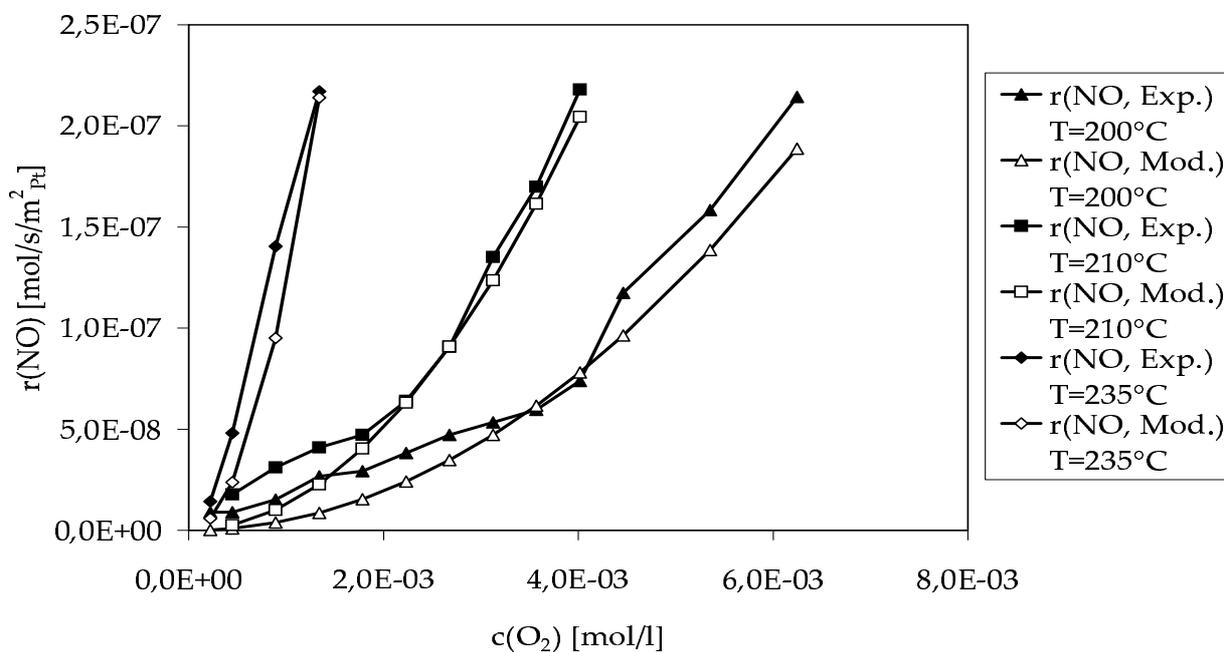


Abb. 7.3: Vergleich der experimentell im Kreislaufreaktor ermittelten mit den modellierten Reaktionsgeschwindigkeiten der NO -Reduktion in Abhängigkeit von der O_2 -Konzentration

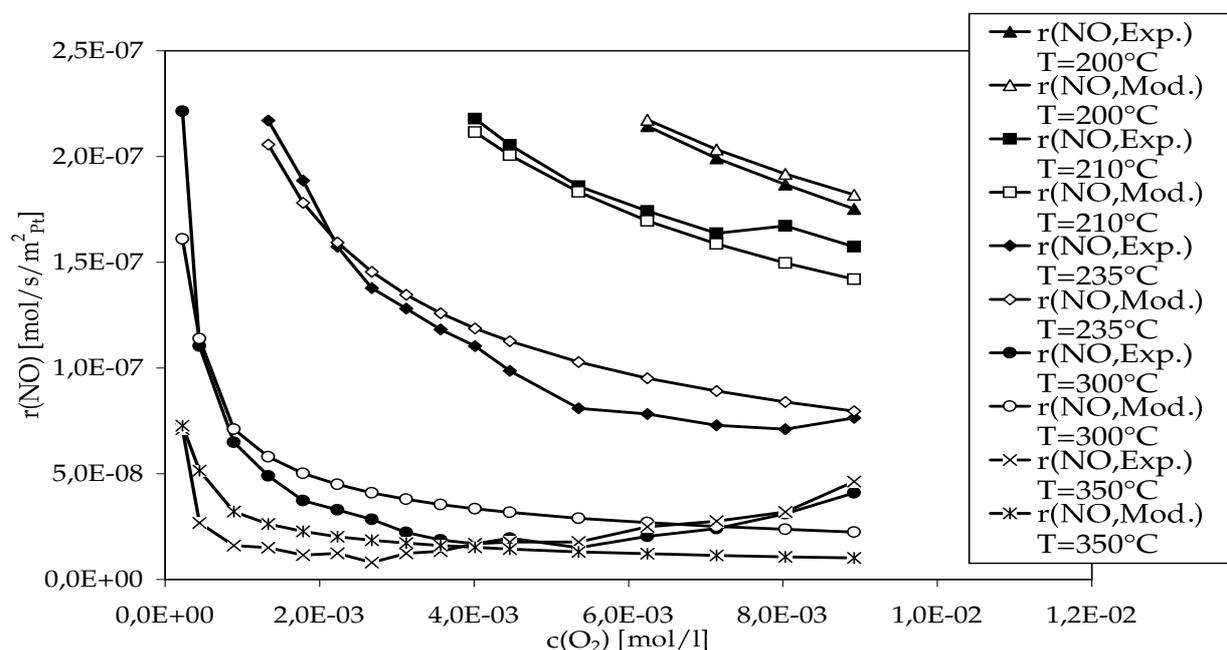


Abb. 7.4: Vergleich den experimentell im Kreislaufreaktor ermittelten mit den modellierten Reaktionsgeschwindigkeiten der NO-Reduktion in Abhängigkeit von der O_2 -Konzentration

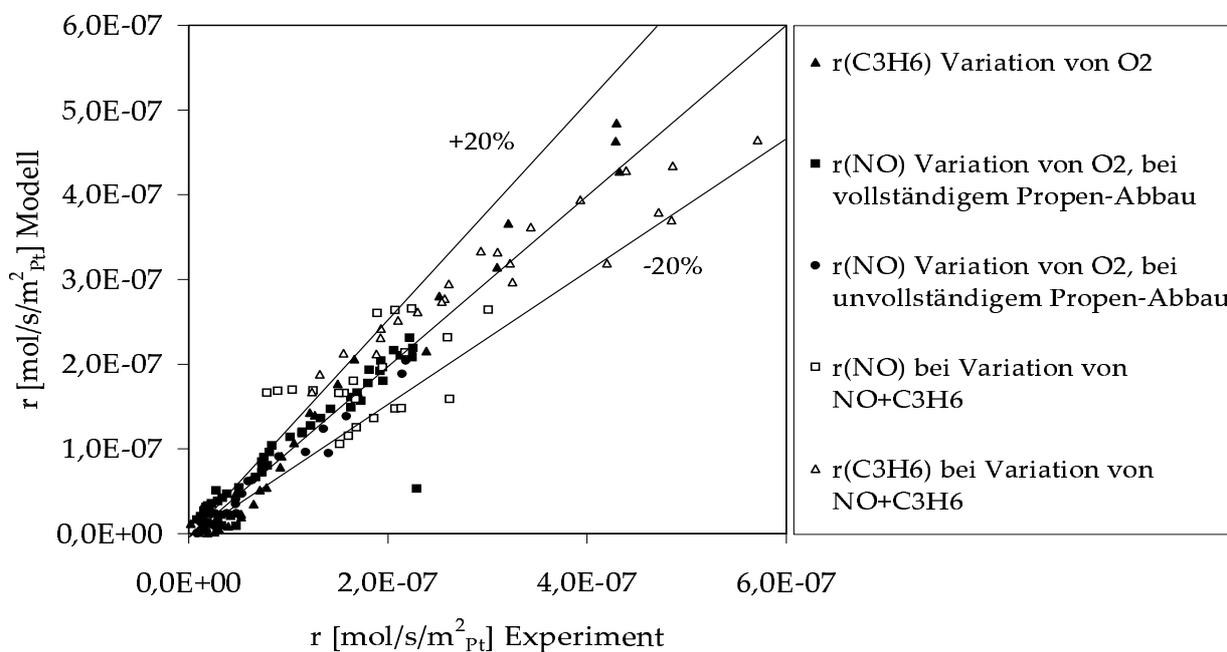


Abb. 7.5: Paritätsdiagramm der modellierten Reaktionsgeschwindigkeiten der Reduktion von NO_x mittels C_3H_6

gas wird durch die angenommene steigende Oberflächenbedeckung anhand des Langmuir-Hinshelwood-Modells richtig wiedergegeben. Im Paritätsdiagramm (Abbildung 7.5) werden die experimentellen Werte aller untersuchten Messungen mit den entsprechenden Modellvorhersagen verglichen. Die Modellvorhersagen der drei Reaktionsgeschwindigkeitsansätze 7.8, 7.9 und 7.10 sind hier gemeinsam in ein Diagramm über den zugehörigen experimentellen Werten eingetragen. Die meisten Wertepaare liegen innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 20\%$ und streuen statistisch um die Mittelachse des Paritätsdiagramms, so daß keine systematische Abweichung zu erkennen ist.

Die Gleichungen der Reaktionsgeschwindigkeitsansätze für die Reduktion des NO (Gleichung 7.9 und 7.10) sind an der Stelle maximalen Umsatzes von NO_x nicht differenzierbar, da hier die kinetische Kontrolle zwischen von Kohlenwasserstoffspezies und Sauerstoff bedeckter Oberfläche mit steigender Sauerstoffkonzentration im Modellabgas sehr rasch wechselt. Daher können sie für die numerischen Simulation zur Beschreibung der Mikrokinetik innerhalb des 2D-Modells des Wabenkanals nicht eingesetzt werden, da dies die Konvergenz der numerischen Lösung der behandelten Gleichungssysteme verhindern würde.

Die nicht differenzierbaren Reaktionsgeschwindigkeitsansätze der Gleichungen 7.9 und 7.10 für die Reduktion des NO_x werden daher durch einen rein formalen Geschwindigkeitsansatz nach Gleichung 7.11 approximiert. Die Messungen bei integralem Betrieb in Kapitel 6.6.2 zeigen, daß die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion von NO_x nicht direkt vom Sauerstoffgehalt abhängt, was ursächlich mit einer Limitierung durch Diffusionsprozesse zusammenhängen dürfte. Die die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit der NO_x -Reduktion bei steigender Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff wird daher mit einer temperaturabhängigen Konstante $k'_{O_2}(T)$ approximiert. Die Aktivierungsenergie der Abnahme wird analog zu Gleichung 7.10 und Tabelle 7.1 mit 100 kJ/mol angenommen, da primär die Bedeckung des Pt mit Sauerstoff als Ursache des Rückgangs der Geschwindigkeit der Reduktion von NO zu nennen ist. Die in Gleichung 7.11 enthaltenen Parameter entsprechen weitestgehend den Parametern aus Tabelle 7.1 für die Gleichungen 7.8–7.10. Allerdings muß für die Approximation eine Anpassung der Parameter $k'_{Diss}(T)$ und $k'_{O_2}(T)$ an die integralen Meßwerte aus Kapitel 6.6.2 durchgeführt werden. Die so abgeschätzten Parameter sind in Tabelle B.1 im Anhang B.3 aufgelistet.

$$r_{NO} = \frac{k'_{diss}(T) \cdot (K_{O_2} c_{O_2})^{\frac{x}{2}} \cdot K_{NO} c_{NO} \cdot K_{C_3H_6} c_{C_3H_6}}{(1 + K_{C_3H_6} c_{C_3H_6} + K_{NO} c_{NO} + k'_{O_2}(T))^n} \quad (7.11)$$

mit

$$\begin{aligned} k'_{diss} &= \text{approximierte Geschwindigkeitskonstante der Reduktion von } \text{NO}_x \\ k'_{diss}(T) &= k'_{diss} \cdot \exp(-E_{a,Ox}/RT) \\ k'_{O_2}(T) &= \text{approximierte Geschwindigkeitskonstante} \\ &\quad \text{der Abnahme freier aktiver Plätze} \\ k'_{O_2}(T) &= k'_{O_2,0} \cdot \exp(-E_{a,O_2}/RT) \end{aligned}$$

7.2 Simulation der Gasströmung im Integralreaktor

Für die Modellierung und Simulation des integral betriebenen Wabenkatalysators im verwendeten Laborreaktor müssen die vorliegenden Strömungsverhältnisse bekannt sein. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit am Eingang der Kanäle des Modellkatalysators wird in der numerischen Simulation als Eingangsgröße benötigt. Es wird im folgenden ein zweidimensionales Modell des Integralreaktors gerechnet, in dem die Navier-Stokes-Gleichungen (Gleichungen 3.33 und 3.34) für den vorliegenden Versuchsaufbau gelöst werden.

Die Modellgeometrie wird durch einen Längsschnitt durch das Reaktionsrohr des Integralreaktors mit einem Durchmesser von 20 mm gebildet, an dessen Eingang eine parabelförmige Gasströmung anliegt. Innerhalb des Rohrs repräsentiert eine Anordnung von 0,2 mm dicken, undurchlässigen Wandelementen den Feststoff des Wabenkörpers. Nach den so nachgebildeten Kanälen mit je 0,8 mm Durchmesser folgt ein weiteres Stück des Reaktorrohres, in dem sich das gestörte Strömungsprofil nach Verlassen des Wabenkörpers wieder ausbilden kann. Zur Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen in der gegebenen Geometrie kommt das Simulationsprogramm FEMLAB zum Einsatz [26]. Die Randbedingung der Strömung am Einlaß der Geometrie bildet ein parabelförmiges Strömungsprofil mit einer für die Messungen in dieser Arbeit typischen mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 0,16 m/s. An allen weiteren Rändern der Geometrie ist der Vektor \vec{u} der Gasgeschwindigkeit 0. In Abbildung 7.6 ist das Simulationsergebnis dargestellt. Das parabelförmige Strömungsprofil der laminaren Strömung im Reaktorrohr wird vor dem Auftreffen auf die Kanäle nahezu gleichmäßig, so daß für alle Kanäle die gleiche mittlere Gasgeschwindigkeit am Eingang vorliegt. In den Kanälen liegt ebenfalls ein parabelförmiges Strömungsprofil vor (Abbildung 7.7). Nach dem Verlassen der Wabenkanäle bildet sich allmählich wieder ein räumlich abhängiges Strömungsprofil im Reaktorrohr aus. Für die weitere Modellierung kann also von einer einheitlichen mittleren Geschwindigkeit in den Wabenkörperkanälen ausgegangen werden. Daher kann die Berechnung auf einen einzigen Wabenkanal reduziert werden, zumal aus den Messungen in Kapitel 6.7.1 folgt, daß radiale Temperaturverteilungseffekte im Modellkatalysator in guter Näherung vernachlässigt werden können.

In Abbildung 7.8 sind drei ausgewählte Strömungsprofile am obersten Kanaleinlaß aus Abbildung 7.7 aufgetragen. Man erkennt, daß bereits am Kanaleinlaß ($x = 0$ mm) ein voll ausgeprägtes Strömungsprofil in Parabelform vorliegt. Es ist durch die schräge Anströmung am Einlaß durch die Lage am Rand des Reaktorrohres leicht asymmetrisch, was aber in guter Näherung vernachlässigt werden kann. Bereits nach 0,4 mm ändert sich das Strömungsprofil im wesentlichen nicht mehr. In der Simulation kann deshalb mit einem parabelförmigen Strömungsprofil als Näherungslösung gearbeitet werden, die die notwendigen Rechenzeiten um 2 Größenordnungen absenkt.

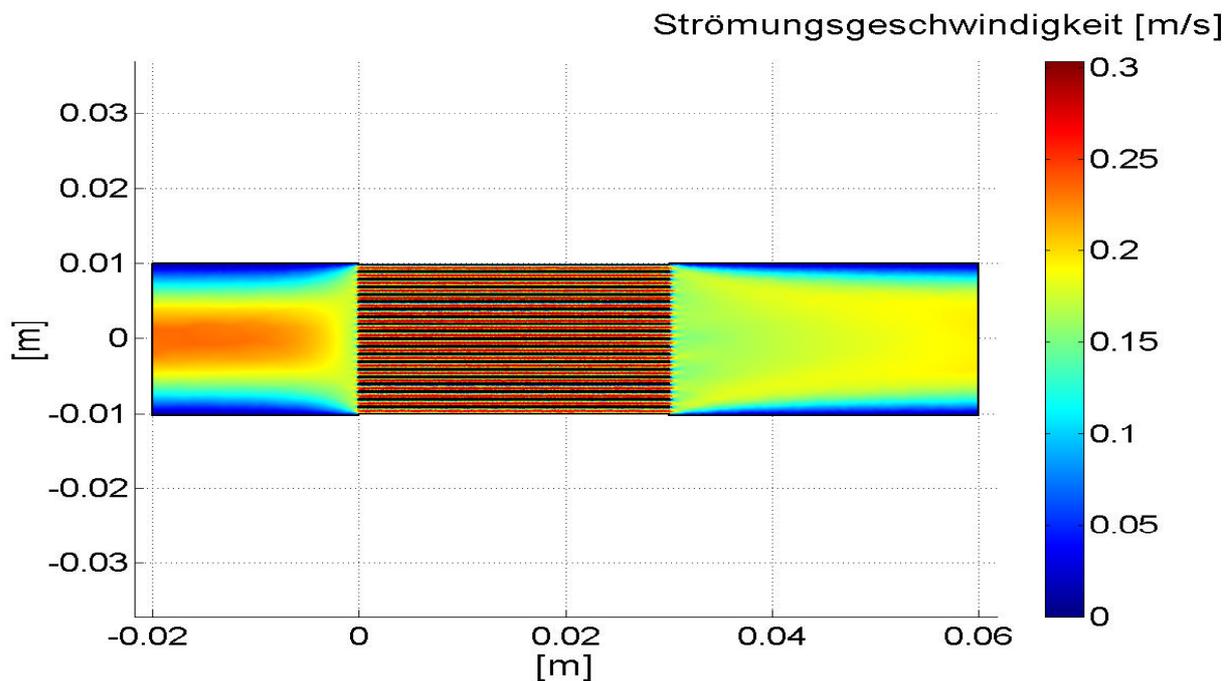


Abb. 7.6: Simulationsergebnis der Gasströmung eines Wabenkatalysators im verwendeten Laborreaktor

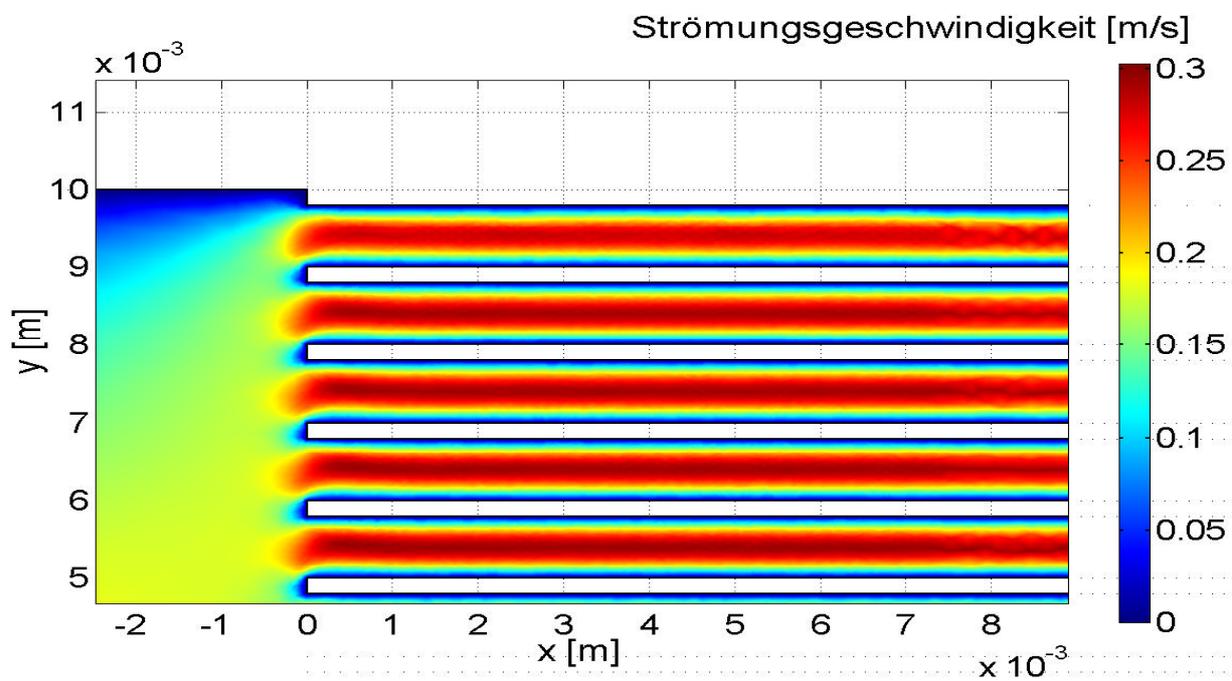


Abb. 7.7: Detailausschnitt aus dem Simulationsergebnis der Gasströmung eines Wabenkatalysators im verwendeten Laborreaktor

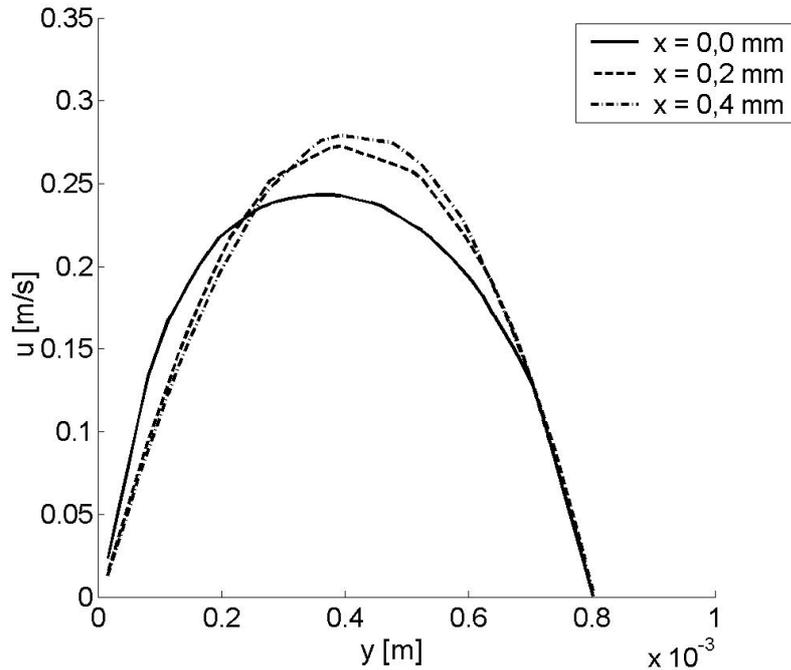


Abb. 7.8: Ausgewählte Strömungsprofile am Einlaß eines Kanals aus dem Simulationsergebnis der Gasströmung eines Wabenkatalysators im verwendeten Laborreaktor. Die Werte in der Legende bedeuten Abstände vom Kanaleinlaß

7.3 Berechnung der Stofftransportgrößen

Für die Simulation des integralen Betriebs am Modellwabenkatalysator sowie für die Abschätzung der Verfälschung kinetischer Parameter durch Transportprozesse sind die Stofftransportgrößen $D_{g,i}$, λ_g (Diffusion der Spezies i und Wärmeleitung in der Gasphase) und $D_{eff,i}$, λ_{eff} (effektive Diffusion der Spezies i und Wärmeleitung im katalytisch aktiven Feststoff) zu bestimmen. Diese können entweder berechnet oder aus der Literatur entnommen werden. Die ermittelten Größen werden in die Massen- und Energiebilanzen des Modelles eingesetzt (siehe Kapitel 3.4.5).

Die Wärmeleitfähigkeit λ_{eff} der Feststoffphase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ liegt bei nahezu allen porösen Festkörpern zwischen $2 \cdot 10^{-3}$ und $3 \cdot 10^{-3}$ J/msK und wird daher mit $2,5 \cdot 10^{-3}$ J/msK abgeschätzt [69]. Der effektive Diffusionskoeffizient $D_{eff,i}$ charakterisiert die Diffusiongeschwindigkeit im porösen Katalysatorsubstrat. Da bei den vorliegenden Porengrößen in der Größenordnung von 2 bis 30 nm Knudsendiffusion vorliegt, wird $D_{eff,i}$ für die untersuchten Edukte NO und C_3H_6 nach Gleichung 3.17 berechnet. In Tabelle 7.2 sind die berechneten Werte für den mittleren Porenradius von 9,5 nm am verwendeten Modellkatalysator Pt/ Al_2O_3 für jeweils zwei Temperaturen aufgelistet. Das relative Porenvolumen ε_p wird gemäß Tabelle 6.8 mit 0,724 angenommen. In der Simulation werden als Näherung die Werte für $D_{eff,i}$ bei einer mittleren Temperatur von 573 K verwendet.

Tab. 7.2: Berechnete Werte von $D_{eff,i}$ für die effektiven Diffusionskoeffizienten im Modellkatalysator Pt/Al₂O₃ in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur

T [K]	$D_{eff,NO}$ [m ² /s]	D_{eff,C_3H_6} [m ² /s]
373	$7,58 \cdot 10^{-7}$	$6,41 \cdot 10^{-7}$
473	$8,54 \cdot 10^{-7}$	$7,22 \cdot 10^{-7}$
573	$9,40 \cdot 10^{-7}$	$7,94 \cdot 10^{-7}$
673	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$8,61 \cdot 10^{-7}$
773	$1,10 \cdot 10^{-6}$	$9,23 \cdot 10^{-7}$

In der Gasphase wird die Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle durch die molekulare Gasdiffusion bestimmt. Die Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten $D_{g,i}$ kann mittels der kinetischen Stoßtheorie erfolgen und berechnet sich nach Gleichung 7.12 [21].

$$D_{g,i} = \frac{0,0018583 \cdot T^{3/2} \cdot \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2}}}{p \cdot \sigma_{12}^2 \cdot \Omega} \quad (7.12)$$

$$\begin{aligned} D_{g,i} &= \text{binärer Diffusionskoeffizient} & [\text{m}^2/\text{s}] \\ \sigma &= \text{Stoßdurchmesser} & [\text{m}] \\ \Omega &= \text{Kollisionsintegral} & [-] \end{aligned}$$

Hierbei sind M_1 und M_2 die Molmassen der stoßenden Moleküle, p der Druck, Ω das Kollisionsintegral und σ_{12} der Stoßdurchmesser. Die Berechnung erfolgt für die beiden in dieser Arbeit betrachteten Gase NO und C₃H₆ in Stickstoff. Die Kollisionsintegrale werden über Gleichung 7.13 mit $T^* = k_B T / \varepsilon$ (mit der Boltzmann Konstante k_B) und tabellierten Werten für σ und die Kraftkonstante ε berechnet [70].

$$\begin{aligned} \Omega = \exp [& 0,295402 - 0,510069 \ln T^* + 0,189395 \ln^2 T^* \\ & - 0,45427 \ln^3 T^* + 0,0037928 \ln^4 T^*] \end{aligned} \quad (7.13)$$

Für NO in N₂ sind die Werte von $D_{g,NO}$ und für C₃H₆ in N₂ die Werte von D_{g,C_3H_6} in Tabelle 7.3 für Temperaturen von 373 bis 773 K aufgelistet. In der Simulation werden als Näherung die Werte für $D_{g,i}$ bei einer mittleren Temperatur von 573 K verwendet.

Die effektive Wärmeleitfähigkeit λ_{eff} des Modellabgases, das bei allen Experimenten zu mindestens 90% aus Stickstoff besteht, kann mit den Stoffdaten von reinem Stickstoff sehr gut abgeschätzt werden. In der Simulation wird für die Wärmeleitfähigkeit daher ein Wert von $4,2 \cdot 10^{-2}$ J/m s K bei 573 K angenommen [71].

Tab. 7.3: Berechnete Werte der binären Diffusionskoeffizienten und die berechneten Kollisionsintegrale für die Gase NO und C₃H₆ in N₂

T [K]	$D_{g,NO}$ [m ² /s]	Ω	D_{g,C_3H_6} [m ² /s]	Ω
373	3,12E-05	0,8890	1,91E-05	0,9505
473	4,68E-05	0,8454	2,90E-05	0,8969
573	6,48E-05	0,8144	4,03E-05	0,8601
673	8,50E-05	0,7906	5,29E-05	0,8327
773	1,07E-04	0,7713	6,69E-05	0,8110

7.4 Simulation des stationär betriebenen Katalysators

Die experimentellen Untersuchungen in den Kapiteln 6.7.2 und die Simulation der Strömungsverhältnisse im Integralreaktor in Kapitel 7.2 zeigen, daß die Modellierung eines einzelnen Kanals des beschichteten Wabenkörpers repräsentativ für alle Kanäle im Modellkatalysator ist. Somit können die Verteilung der Temperatur und der Umsatz für den in dieser Arbeit verwendeten Katalysators Pt/Al₂O₃ durch die Berechnung eines Einzelkanals simuliert werden. Das verwendete stationäre 2D-Modell ist ausführlich in Kapitel 3.4.5 beschrieben. Im Prinzip werden die allgemeinen Stoff- und Wärmebilanzen getrennt für Feststoff und Gasphase in zwei Dimensionen in einem axialen Querschnitt durch den Wabenkanal gelöst. Sie bilden ein partielles Differentialgleichungssystem mit speziellen Randbedingungen, das durch numerische Verfahren gelöst wird. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit am Einlaß der Kanäle wird aus dem bei Raumtemperatur von 25°C dosierten Volumenstrom über die Volumenexpansion im Rohreaktor nach dem idealen Gasgesetz im Simulationprogramm berechnet. Zusätzlich wird die Querschnittsverminderung des Volumenstroms durch den Feststoff im Modellkatalysator einkalkuliert.

Tab. 7.4: Zusammenfassung der experimentell ermittelten und berechneten Kenngrößen für die Simulation der NO_x-Reduktion mittels C₃H₆ am Modellkatalysator Pt/Al₂O₃

Bezeichnung	Kenngröße	Wert
aktive Pt-Oberfläche	A_{Kat}	1,6 m ²
Diffusionskoeffizient C ₃ H ₆ Gasphase	D_{g,C_3H_6}	4,03·10 ⁻⁵ m ² /s
Diffusionskoeffizient C ₃ H ₆ im Substrat	D_{eff,C_3H_6}	7,94·10 ⁻⁷ m ² /s
Diffusionskoeffizient NO Gasphase	$D_{g,NO}$	6,48·10 ⁻⁵ m ² /s
Diffusionskoeffizient NO im Substrat	$D_{eff,NO}$	9,40·10 ⁻⁷ m ² /s
Wärmeleitfähigkeit Gasphase	λ_g	2,5·10 ⁻² J/(m s K)
Wärmeleitfähigkeit Substrat	λ_{eff}	2,5·10 ⁻³ J/(m s K)

Um das verwendete Modell einzusetzen, sind die in den vorigen Kapiteln erlangten Ka-

talysator Kenngrößen der verwendeten Modellkatalysatoren in die Bilanzgleichungen einzusetzen, da sie die intrinsischen Eigenschaften des Modellkatalysators im Rechenmodell repräsentieren. In das 2D-Modell fließen als stoffabhängige Größen die ermittelten Kenngrößen des Modellkatalysators Pt/Al₂O₃ ein, die zusammen mit den Stoffkenngrößen der Gasphase in Tabelle 7.4 noch einmal zusammengefaßt sind.

7.4.1 Simulation von Umsatz/Temperatur-Diagrammen der Reduktion von NO_x mittels C₃H₆ im Integralreaktor

Für die Charakterisierung von katalytisch aktiven Wabenkatalysatoren werden in Laboruntersuchungen in der Regel sogenannte Umsatz/Temperatur-Diagramme aufgenommen. Sie repräsentieren eine Menge von stationären Betriebspunkten. Jeder Eingangstemperatur am Katalysator wird für feste Werte der Eduktkonzentrationen und konstantem Volumenstrom jeweils ein bestimmter Umsatz zugeordnet. Derartige Diagramme sind geeignet, das Verhalten eines Katalysator für einen bestimmten Satz von Eingangsgrößen übersichtlich zu charakterisieren. Das 2D-Modell für den stationären Zustand wird im folgenden verwendet, um die Daten ausgewählter Umsatz/Temperatur-Diagramme zu simulieren. Für einen realistischen Vergleich werden Verifikationsmessungen am Modellkatalysator Pt/Al₂O₃ mit Simulationsläufen des Modells verglichen, wodurch die Güte des verwendeten Modells abgeschätzt werden kann. In Tabelle 7.5 sind die ausgewählten Eingangsgrößen der Messungen aufgelistet, wobei die Sauerstoff- beziehungsweise Temperaturabhängigkeit des kinetischen Modells berücksichtigt wird.

Tab. 7.5: Bedingungen für die Simulation der Daten ausgewählter Umsatz/Temperatur-Diagramme mit dem stationären 2D-Modell im Integralreaktor

Katalysator	Pt/Al ₂ O ₃				
Katalysatorgeometrie	L = 30 mm \varnothing = 20 mm				
Trägergas	Stickstoff				
Eingangsgröße	NO [ppm]	C ₃ H ₆ [ppm]	O ₂ [Vol-%]	T [°C]	\dot{V} [l/min]
Versuch 1	500	500	0,5	150–550	6
Versuch 2	500	500	2	150–550	6
Versuch 3	500	500	10	150–550	6

Die zugehörigen Messungen sind im experimentellen Teil dieser Arbeit in Kapitel 6.6.2 beschrieben, wo auch die entsprechenden Diagramme zu finden sind. Man erkennt in Abbildung 6.23, daß sich die Zündtemperatur der Oxidation von C₃H₆ mit sinkender Sauerstoffkonzentration zu höheren Temperaturen verschiebt. Der maximal erzielbare Umsatz an NO_x liegt bei allen untersuchten Sauerstoffkonzentrationen im Bereich von 0,5 bis 0,65, wobei der höchste Umsatz bei einer Sauerstoffkonzentration von 10 Vol.-% erzielt wird. Das

Absinken des Umsatzes von NO_x bei hohen Temperaturen ist hingegen weitgehend von der Sauerstoffkonzentration unabhängig.

Die durchgeführten Messungen werden mit dem stationären 2D-Rechenmodell simuliert. Dafür werden die in Tabelle 7.4 genannten Stoffkennndaten wie mittlere Porenradien, Porenvolumen und aktive Oberfläche in das Modell eingesetzt. Die weiteren Eingangsgrößen Konzentration der Edukte, Temperatur und Gasgeschwindigkeit werden analog zu den drei genannten Experimenten eingestellt. Die Berechnung des Modells dauert auf dem verwendeten Arbeitsplatzrechner mit 1 GHz Taktfrequenz in etwa 20 bis 120 CPU-Sekunden pro stationärem Punkt, hauptsächlich abhängig von den auftretenden Gradienten in der Lösungsmenge und der verwendeten Dichte des Rechengitters, die das Konvergenzverhalten des iterativen Lösungsalgorithmus bestimmen.

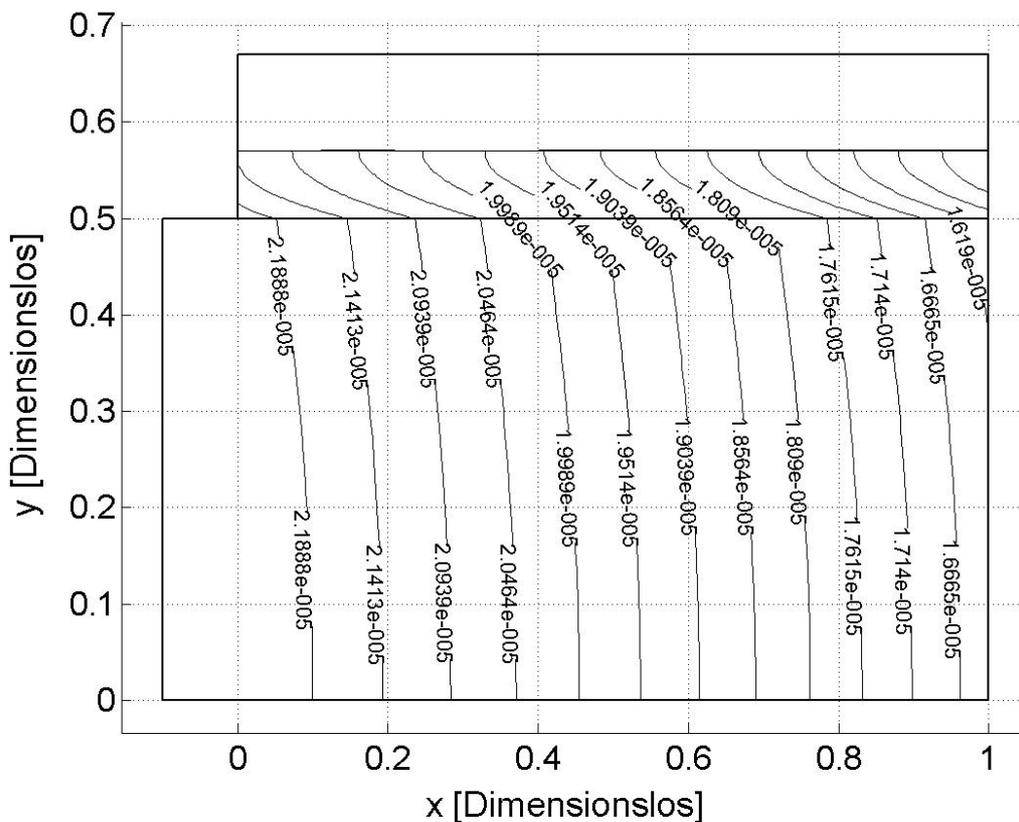


Abb. 7.9: Isolinien gleicher NO-Konzentration in der Geometrie des 2D-Modells als Lösung der Simulation mit dem stationären 2D-Modell bei $c(\text{O}_2) = 2 \text{ Vol.-%}$, $\dot{V} = 61/\text{min}$ und $T_{\text{ein}} = 523 \text{ K}$.

Abbildung 7.9 zeigt die Verteilung der Konzentration von NO als Lösung in der 2D-Geometrie exemplarisch für eine Temperatur des Gasstroms am Katalysatoreingang von $T = 250^\circ\text{C}$ (523 K) und einer Sauerstoffkonzentration von 2 Vol.-%. In diesem Fall läuft die chemische Reaktion recht langsam ab und der gesamte Feststoff nimmt an der Umset-

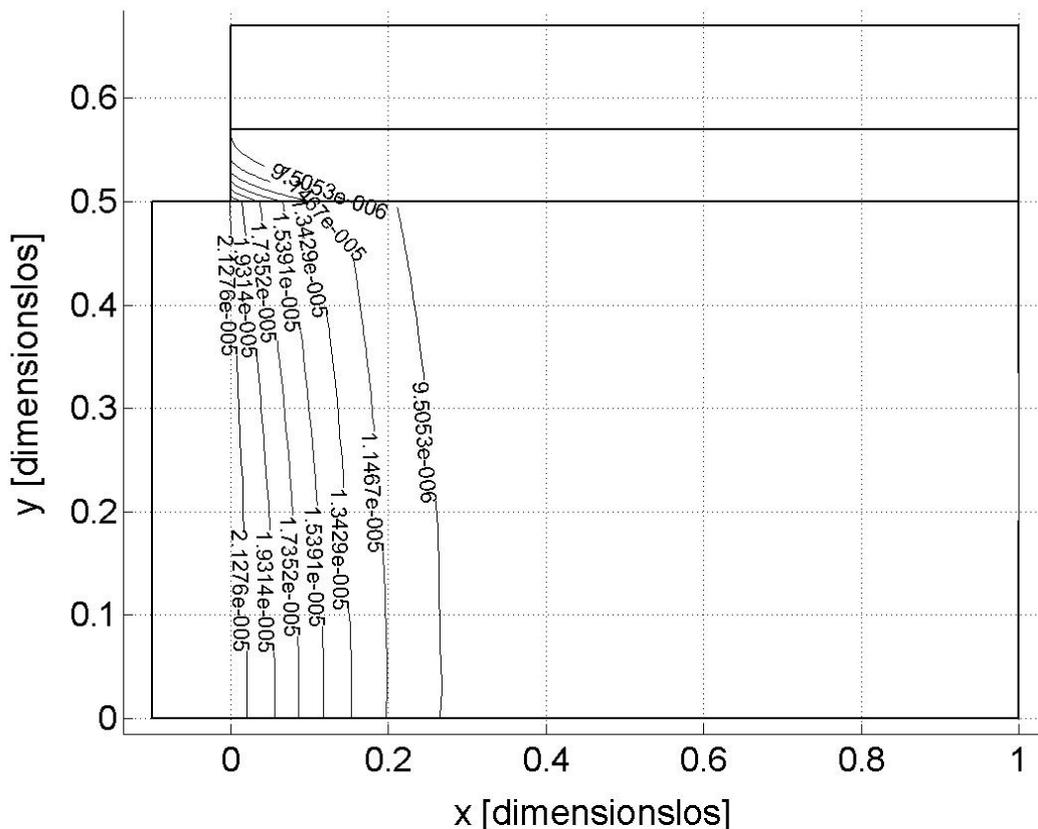


Abb. 7.10: Isolinien gleicher NO-Konzentration in der Geometrie des 2D-Modells als Lösung der Simulation mit dem stationären 2D-Modell bei $c(\text{O}_2) = 2$ Vol.-%, $\dot{V} = 61/\text{min}$ und $T_{\text{ein}} = 553$ K.

zung teil. Bei einer Temperatur von 280°C (553 K) läuft die Reaktion bei sonst gleichen Bedingungen bereits ausschließlich im Eingangsbereich des katalytisch aktiven Kanals ab (Abbildung 7.10). Der Anteil des genutzten Feststoffs sinkt damit erheblich.

In den Abbildungen 7.11 und 7.12 werden die gemessenen sowie die simulierten Umsatz-Temperatur-Diagramme miteinander verglichen. Der Vergleich der Umsätze-Temperatur-Profile beim gewählten Volumenstrom von $61/\text{min}$ und den ausgewählten Sauerstoffkonzentration im Modellabgas von $0,5$; 2 und 10 Vol.-% in Abbildung 7.11 zeigt, daß die Übereinstimmung mit den experimentell am Modellkatalysator $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ermittelten Umsatzwerten gut ist. Die starke Abhängigkeit der Oxidation von C_3H_6 von der Sauerstoffkonzentration als Hauptreaktion der Reduktion von NO_x mittels C_3H_6 wird wiedergegeben. Die Simulation des Umsatzes von NO_x in Abbildung 7.12 zeigt eine zufriedenstellende Vorhersage der experimentellen Werte. Allerdings zeigen sich beim Umsatzmaximum noch Differenzen zwischen Experiment und Modellvorhersage, da die Minderung des Umsatzes von NO_x bei einer sehr niedrigen Sauerstoffkonzentrationen von $0,5$ nur ungenau wieder-

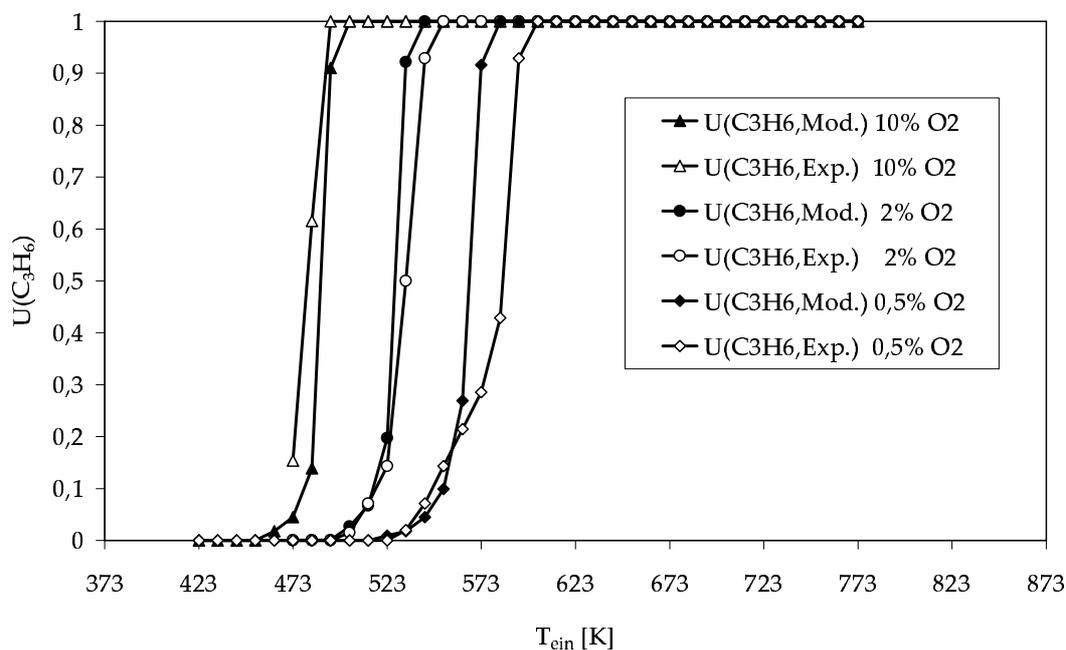


Abb. 7.11: Vergleich von Messung und Simulation des C_3H_6 -Umsatzes $U(\text{C}_3\text{H}_6)$ mit dem stationären 2D-Computermodell bei einem Volumenstrom von $\dot{V} = 61/\text{min}$ und variiertes Sauerstoffkonzentration

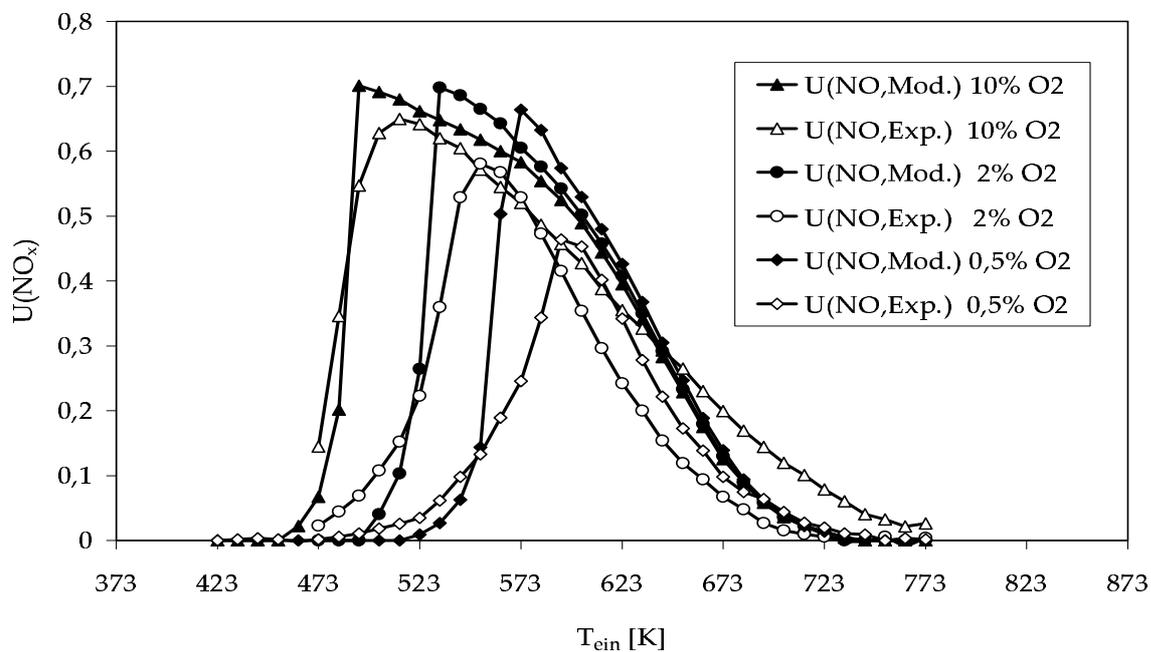


Abb. 7.12: Vergleich von Messung und Simulation des NO-Umsatzes $U(\text{NO})$ mit dem stationären 2D-Computermodell bei einem Volumenstrom von $\dot{V} = 61/\text{min}$ und variiertes Sauerstoffkonzentration

gegeben wird. Das Experiment ergibt in diesem Fall einen maximalen Umsatz von 0,45, während die Simulation einen Umsatz von 0,65 prognostiziert.

7.4.2 Simulation von axialen Temperaturprofilen im stationären Zustand

Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, daß das verwendete Modell das Umsatz-Temperatur-Verhalten des Modellkatalysators zufriedenstellend simulieren kann. Im weiteren soll jetzt geprüft werden, ob das Modell neben den integralen Werten als Summe aller ablaufenden Prozesse auch den Reaktionsverlauf innerhalb eines Wabenkanals an ausgewählten stationären Betriebspunkten richtig wiedergeben kann. Als Meßgröße steht hierfür der Temperaturverlauf innerhalb eines Wabenkanals zur Verfügung, der in situ in ausreichend hoher örtlicher und zeitlicher Auflösung gemessen werden kann (siehe Kapitel 6.7.3). Da die Temperaturentwicklung hauptsächlich durch die vollständige Oxidation des C_3H_6 zu CO_2 bestimmt wird und die Reduktion von NO_x wie gesehen mit dieser Reaktion gekoppelt ist, kann aus der Temperaturmessung indirekt auf die lokale Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit geschlossen werden. Der Temperaturverlauf sollte im Idealfall durch die Energiebilanz des stationären 2D-Modells vorhergesagt werden können.

Für die Verifikationsmessungen der Simulation der Temperaturprofile entlang eines einzelnen Wabenkanals werden die Meßergebnisse aus Kapitel 6.7.2 herangezogen. Die Versuchsbedingungen der dort durchgeführten Messungen sind noch einmal in Tabelle 7.6 aufgelistet. Die Temperaturprofile wurden bei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten aufgenommen, um bessere Verifikationsdaten zu erhalten.

Tab. 7.6: Versuchsbedingungen^a für die Temperaturmessungen innerhalb eines einzelnen Wabenkanals des Modellkatalysators im Integralreaktor

Eingangsgröße	NO [ppm]	C_3H_6 [ppm]	O_2 [Vol-%]	T [°C]	Volumenstrom [l/min]
Versuch 1	500	500	5	250	4,5
Versuch 2	500	500	5	250	6
Versuch 3	500	500	5	250	9

^a Sonstige Bedingungen siehe Tabelle 6.14

Im folgenden werden die im Kanal des Modellkatalysators bei variiertem Volumenstrom gemessenen Temperaturprofile mit dem Temperaturprofil der Simulation auf der zentralen Achse ($y=0$, siehe Abbildung 7.10) der 2D-Domäne verglichen. Abbildung 7.13 zeigt den simulierten Konzentrationsverlauf beim Abbau der Edukte NO und C_3H_6 über der normierten Länge des Wabenkanals. Der Einfluß des steigenden Volumenstroms auf das Umsatzverhalten macht sich als verzögerter Abbau der Edukte bemerkbar. Vollständiger Umsatz von C_3H_6 wird bei einem Volumenstrom von 9 l/min und den gewählten Bedingungen erst am Ausgang des katalytisch aktiven Kanals erreicht.

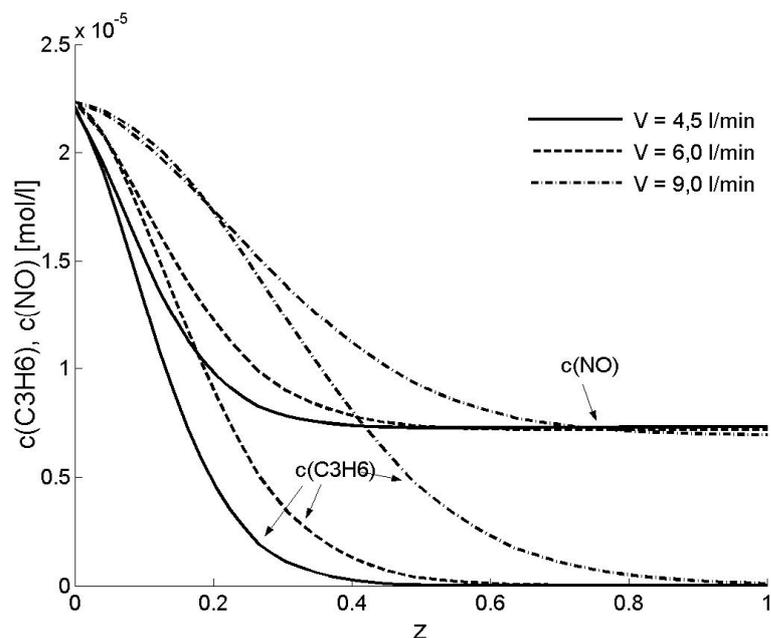


Abb. 7.13: Konzentrationsprofile entlang der zentralen Achse des Wabenkanals als Lösung der Simulation mit dem stationären 2D-Modell bei $V = 4,5; 6$ und 9 l/min und $T_{ein} = 523$ K

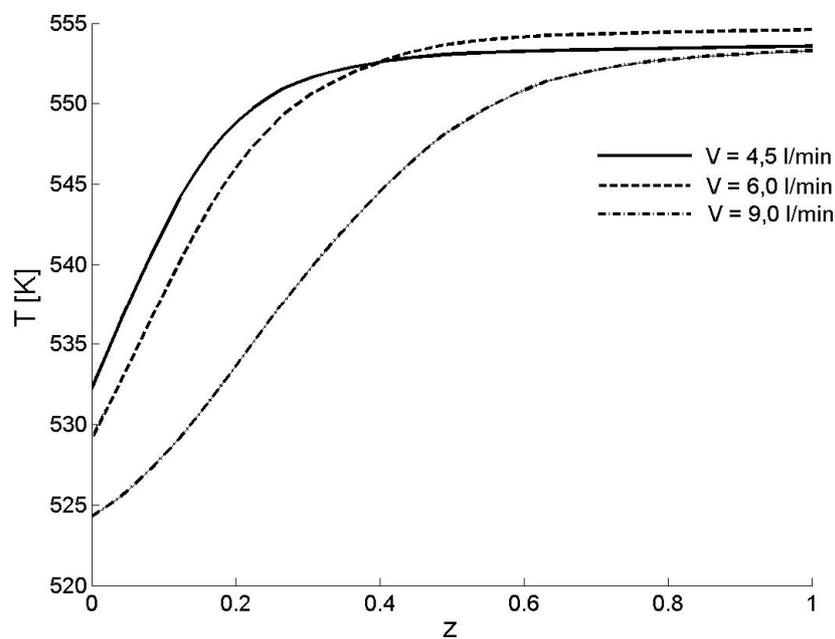


Abb. 7.14: Temperaturprofile entlang der zentralen Achse des Wabenkanals als Lösung der Simulation mit dem stationären 2D-Modell bei $V = 4,5; 6$ und 9 l/min und $T_{ein} = 523$ K

Auch die im Experiment beobachtete Erhöhung der Gastemperatur am Eingang des katalytisch aktiven Kanals durch Wärmeleitung wird in der Simulation sehr gut wiedergegeben. Abbildung 7.14 zeigt die simulierten Temperaturprofile über der normierten Länge des Wabenkanals. Im Vergleich zu Abbildung 6.30, die die experimentell ermittelten Temperaturprofile zeigt, ist eine gute Übereinstimmung zu vermerken. Bei beispielsweise $\dot{V} = 61/\text{min}$ erreicht im Experiment der Temperaturanstieg nach etwa 15 mm das Maximum, wobei dieser Wert in der Simulation seine Entsprechung findet. Auch der Effekt des Temperaturanstiegs am Kanaleingang durch Rückkopplung durch Wärmeleitung im Gas stimmt gut mit dem Experiment überein. Bei $\dot{V} = 4,51/\text{min}$ beträgt die Temperaturdifferenz zwischen dem Hauptgasstrom im Reaktorrohr und der Gasphase am Eingang des Einzelkanals sowohl im Experiment als auch in der Simulation 10 K.

7.5 Simulation des instationär betriebenen Katalysators

Die Wärmekapazität des Feststoffs im Modellkatalysator ist wesentlich größer als die der Gasphase. Dadurch reagiert der Katalysator auf die sich im realen Betrieb aufgrund veränderter Betriebszustände des Motors im Kraftfahrzeug ständig ändernde Eingangstemperatur nur sehr langsam. Da aber im Fall der Reduktion von NO_x mittels C_3H_6 das Reaktionsnetzwerk sehr sensibel auf die lokale Katalysatortemperatur reagiert und die Temperatur wiederum über die Reaktionsenthalpie rückkoppelt, muß für eine wirklichkeitsgetreue Beschreibung der Vorgänge der Wabenkanal auch instationär und nichtisotherm gerechnet werden. Das hierfür notwendige Modell eines Einzelkanals im instationären Zustand ist in Kapitel 3.4.6 beschrieben.

Die Simulation des instationären Verhaltens eines Wabenkatalysators stellt weitaus höhere Ansprüche an die numerischen Verfahren als der stationäre Fall. Um eine Konvergenz des gewählten Lösungsalgorithmus DASPK 2.0 (siehe [26]) zu ermöglichen, müssen die im Kapitel 7.1 ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitsansätze (Gleichungen 7.8 und 7.11) in geeigneter Weise vereinfacht werden. Durch die Annahme eines konstanten Adsorptionsterms in den Gleichungen kann eine ausreichende numerische Stabilität erzielt werden. Zwar wird hierdurch der Einfluß der konkurrierenden Adsorption von NO und C_3H_6 an Pt nicht berücksichtigt, aber zur Betrachtung des instationären Temperaturverhaltens der Modellkatalysatoren kann diese Einschränkung vertreten werden.

Für die experimentelle Prüfung des instationären Modells werden die in situ-Verifikationsmessungen aus Kapitel 6.7.3 verwendet, deren Versuchsbedingungen in Tabelle 7.7 zusammengefaßt sind. Die Meßergebnisse sind in Kapitel 6.7.1 dargestellt. Es zeigt sich, daß die Reaktionswärme bevorzugt im Eingangsbereich des Wabenkanals entsteht. Durch konvektiven Transport in der Gasphase bildet sich ein Temperaturprofil entlang des Kanals aus, das mit fortschreitender Zeit in Richtung Kanalausgang expandiert. Die Versuche zeigen, daß sich aufgrund der Wärmekapazität des Monolithen der stationäre Zustand nur sehr lang-

sam einstellt. Bei den gewählten Volumenströmen von 4,5 bis 9 l/min wird der stationäre Zustand erst nach ca. 100-200 s erreicht.

Tab. 7.7: Versuchsbedingungen für die Verifikationsmessungen des instationären Modells im Integralreaktor

Katalysator	Pt/Al ₂ O ₃				
Kat.-Dimensionen	L = 30 mm	∅ = 20 mm			
Trägergas	Stickstoff				
Eingangsgröße	NO [ppm]	C ₃ H ₆ [ppm]	O ₂ [Vol-%]	T [°C]	Fluß [l/min]
Versuch 1	500	500	5	250	4,5
Versuch 2	500	500	5	250	6
Versuch 3	500	500	5	250	9

Die Ergebnisse der durchgeführten Messungen sollen jetzt mit den Simulationsrechnungen des instationären Rechenmodells verglichen werden. In die Simulation werden die in Tabelle 7.7 aufgeführten Eingangsgrößen verwendet. Nach erfolgter Simulation werden die Temperaturprofile und die gemessenen integralen Konzentrationen von Edukten und Produkten mit den vorhergesagten Werten des Modells verglichen. Die Simulation beginnt zum Zeitpunkt $t = 0$ mit einem isothermen Wabenkatalysator im strömenden Inertgas in Abwesenheit von NO und C₃H₆. Mit einer Sprungfunktion, die zum Zeitpunkt $t = 0$ aufgegeben wird, wird die Zugabe der Eduktgase simuliert. Die Berechnung der Simulation erfolgt in Schritten auf einer logarithmischen Zeitskala, wobei sich am Anfang im Bereich einiger Zehntelsekunden ein angenähert stationärer Zustand der chemischen Reaktionen ausbildet, da sich auf dieser Zeitskala die Temperatur des Feststoffs noch nicht wesentlich ändert. Mit weiterem Ablauf der Simulation in der Größenordnung von einigen Sekunden bildet sich entlang des Wabenkanals ein wellenförmiges Temperaturprofil aus, das mit fortschreitender Zeit zum Kanalende hin ansteigt. Die chemischen Reaktionen gleichen sich der veränderten Temperaturverteilung stets rasch an. Dabei stellt sich vom Kanaleingang her lokal relativ schnell der angenähert stationäre Zustand ein, während dieser im gesamten Kanal erst nach einigen Minuten erreicht wird.

Abbildung 7.15 zeigt einige aus der Lösungsmenge ausgewählte Konzentrationsprofile von C₃H₆ entlang der zentralen Achse ($y = 0$) in der Gasphase des Wabenkanals während der instationären Simulation bei $\dot{V} = 6$ l/min und $T_{ein} = 523$ K. Es wird ersichtlich, daß bereits nach 1,1 s das Propen vor Erreichen der Katalysatorausgangs vollständig umgesetzt ist. Der Abbau des Propens wird mit fortschreitender Simulationszeit bei sich langsam ändernden Temperaturverhältnissen weiter beschleunigt, wodurch sich wiederum die Katalysatortemperatur durch die freigesetzte Reaktionswärme erhöht. In den Profilen ist das Absinken der Konzentration von C₃H₆ mit fortschreitender Zeit zu verfolgen. Die Temperaturverteilung ändert sich langsam, da die Oxidation des C₃H₆ stetig weiter Reaktionswärme abgibt, die das Substrat aufheizt, bis sich ein stationärer Zustand aus erzeugt und durch Wärme-

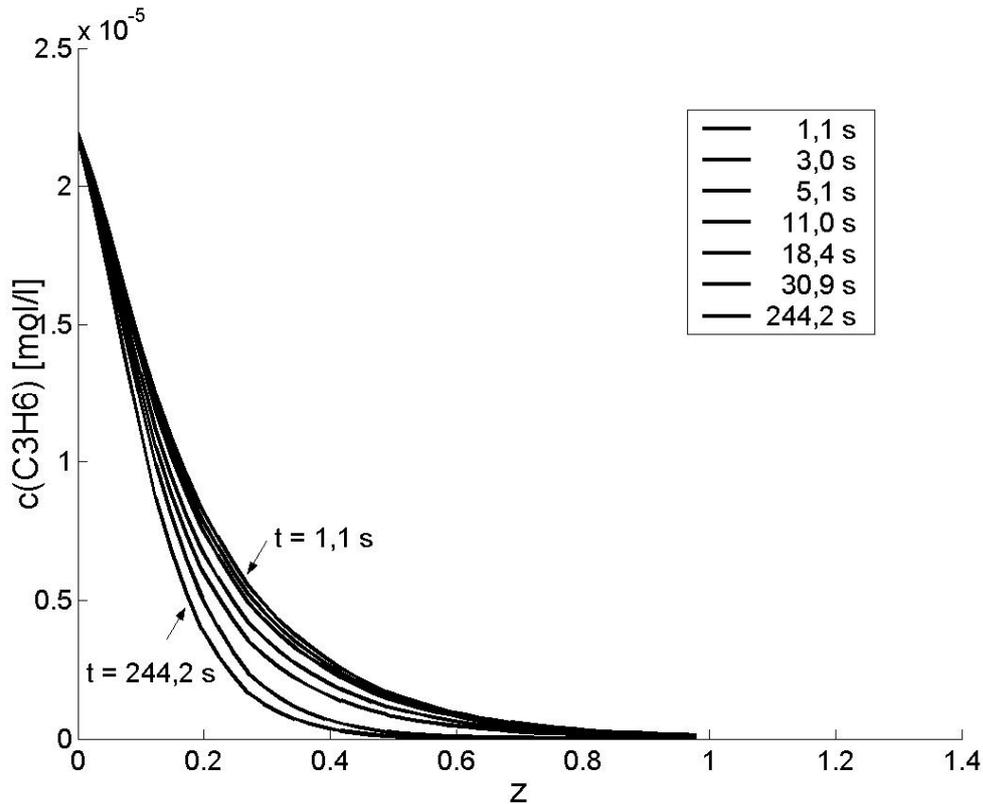


Abb. 7.15: Simulierte Konzentrationen von C_3H_6 entlang der zentralen Achse in der Gasphase zu ausgewählten Simulationszeiten t [s] mit dem instationären 2D-Modell bei $\dot{V} = 61/\text{min}$ und $T_{\text{ein}} = 523 \text{ K}$.

leitung im Feststoff und durch Konvektion und Wärmeleitung im Gas abgeführter Wärme einstellt. Abbildung 7.16 verdeutlicht im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen in Abbildung 6.34, daß die simulierten und experimentell ermittelten Temperaturprofile zufriedenstellend miteinander übereinstimmen. Die berechneten Temperaturen konvergieren im Vergleich zu den Meßwerten langsamer in Richtung des stationären Zustandes. Nach 316 s Simulationszeit ist der stationäre Zustand erreicht, während dieser sich im Experiment (Abbildung 6.34) nach etwa 152 s Meßzeit nahezu eingestellt hat. Die Ursache der differierenden Zeiten bis zum Erreichen des stationären Zustands ist in der vereinfachten Beschreibung der dreidimensionalen Katalysatorgeometrie als 2D-Modell zu sehen, die die Wärmekapazität der dreidimensionalen Wabenkanalstruktur nicht perfekt nachbilden kann. Trotzdem ist die Übereinstimmung der Simulation mit den gewonnenen in situ-Meßwerten zufriedenstellend.

Abbildung 7.17 zeigt die Simulationsergebnisse bei einem erhöhten Volumenstrom von $\dot{V} = 91/\text{min}$ und $T_{\text{ein}} = 523 \text{ K}$. Hier zeigen sich analoge Ergebnisse zum oben betrachteten Fall. Die Simulation benötigt zum Erreichen des stationären Zustands etwa die doppelte Zeit gegenüber den Messungen im Thermoreaktor (Abbildung 6.35). Der durch den er-

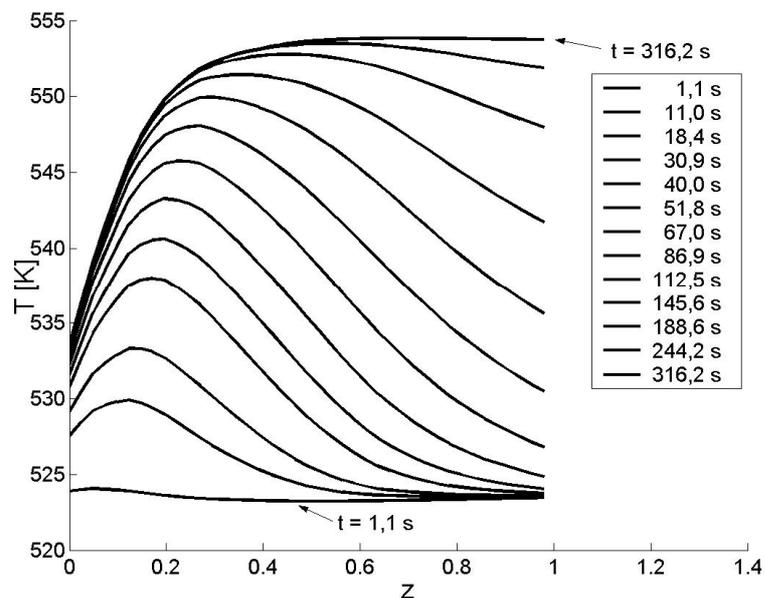


Abb. 7.16: Simulierte Temperaturprofile entlang der zentralen Achse in der Gasphase zu ausgewählten Simulationszeiten t [s] mit dem instationären 2D-Modell bei $\dot{V} = 61/\text{min}$ und $T_{\text{ein}} = 523$ K.

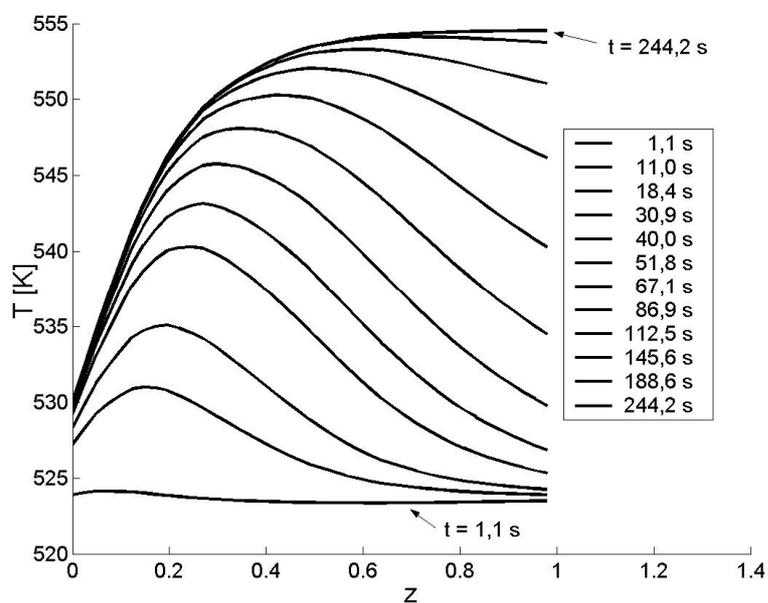


Abb. 7.17: Simulierte Temperaturprofile entlang der zentralen Achse in der Gasphase zu ausgewählten Simulationszeiten t [s] mit dem instationären 2D-Modell bei $\dot{V} = 91/\text{min}$ und $T_{\text{ein}} = 523$ K.

höhten Volumenstrom in den hinteren Bereich des Katalysators verschobene Verlauf der Temperaturprofile wird gut wiedergegeben. Abbildung C.3 mit den Simulationsergebnissen bei einem erniedrigten Volumenstrom von $\dot{V} = 4,5 \text{ l/min}$ und $T_{\text{ein}} = 523 \text{ K}$ befindet sich in Anhang C.

7.6 Simulation des Kaltstartverhaltens eines Katalysators

Ein großer Anteil der Emissionen eines mit fossilen Energieträgern betriebenen Kraftfahrzeuges wird emittiert, wenn der im Abgasstrom positionierte Katalysator noch nicht die notwendige Temperatur für die Aktivierung der chemischen Reaktionen erreicht hat. Dadurch werden einerseits die Stickstoffoxide im Abgas ungemindert emittiert, andererseits können aber auch lediglich partiell oxidierte Kohlenwasserstoffe und CO als Produkte in die Umwelt gelangen. Das Kaltstartverhalten eines Abgasreinigungskatalysators wird daher in den existierenden und zukünftigen Zertifizierungszyklen berücksichtigt, wodurch auch der Abgasausstoß beim Anlassen des Motors erfaßt wird [14]. Als eine Einsatzmöglichkeit des instationären Rechenmodells soll daher die Simulation des Kaltstarts eines Fahrzeugs im Zusammenspiel mit einem Wabenkatalysator durchgeführt werden. In der angenommenen Situation trifft heißes motorisches Abgas (in Näherung mit konstanter Temperatur $T = 523 \text{ K}$ und einem Volumenstrom von 9 l/min) auf den Abgaskatalysator, der zum Zeitpunkt $t = 0$ die Umgebungstemperatur von 293 K aufweist. In einem Simulationslauf des instationären 2D-Modells soll das Verhalten des Katalysators vorhergesagt werden. Die Eingangsgrößen der Simulation sind in Tabelle 7.8 aufgelistet.

Tab. 7.8: Bedingungen für das simulierte Kaltstartverhalten des Modellkatalysators Pt/Al₂O₃ im Integralreaktor

Reaktor	Integral			
Katalysator	Pt/Al ₂ O ₃			
Dimensionen	L = 30 mm $\varnothing = 20 \text{ mm}$			
Trägergas	Stickstoff			
$T_{\text{Gas}} = 523 \text{ K}$				
$T_{\text{Kat}} (t=0) = 293 \text{ K}$				
Eingangsgröße	NO [ppm]	C ₃ H ₆ [ppm]	O ₂ [Vol-%]	Fluß [l/min]
Simulation 1	500	500	5	9

Abbildung 7.18 zeigt als Ergebnis die simulierten instationären Temperaturprofile zu ausgewählten Simulationszeiten entlang der zentralen Achse der Gasphase. Die Simulation

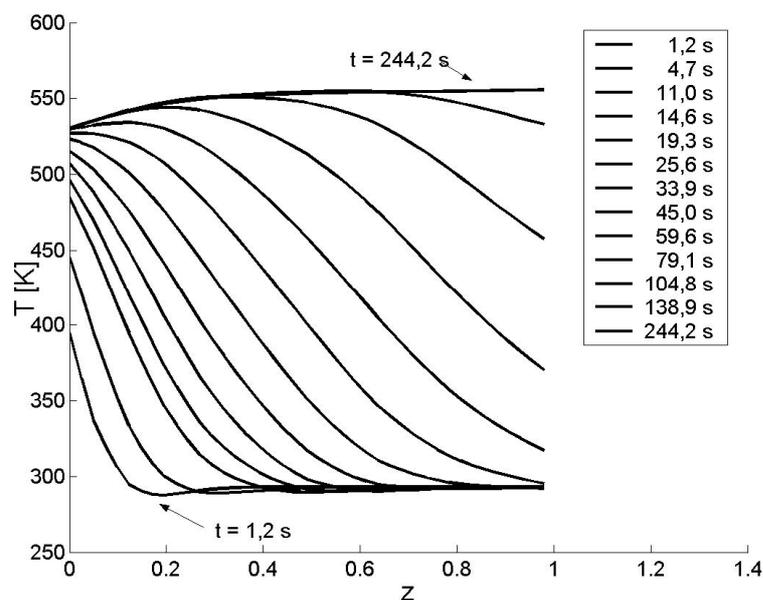


Abb. 7.18: Temperaturprofile der Simulation eines Kaltstarts entlang der zentralen Achse in der Gasphase zu ausgewählten Simulationszeiten t [s] mit dem instationären 2D-Modell bei $\dot{V} = 91/\text{min}$ und $T_{Kat}(t=0) = 293 \text{ K}$; $T_{Gas} = 523 \text{ K}$.

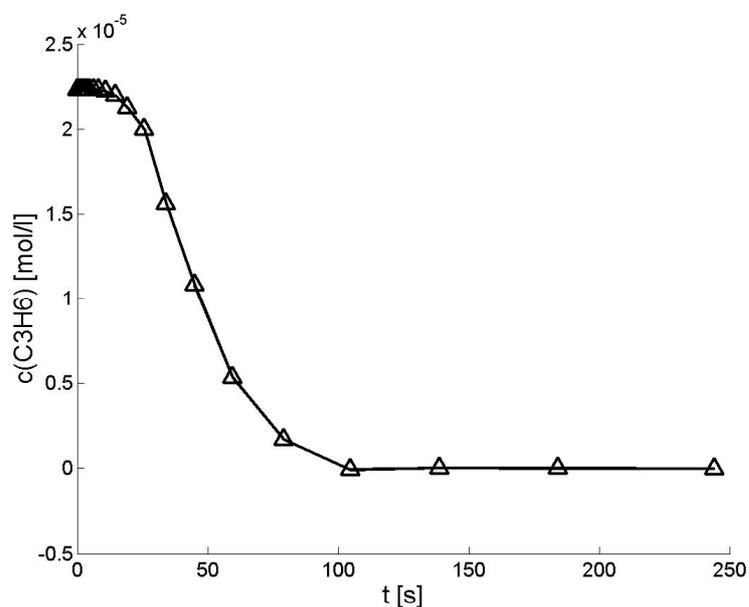


Abb. 7.19: C_3H_6 -Konzentrationsprofil der Simulation eines Kaltstarts am Ausgang der Gasphase zu ausgewählten Simulationszeiten t [s] mit dem instationären 2D-Modell bei $\dot{V} = 91/\text{min}$ und $T_{Kat}(t=0) = 293 \text{ K}$; $T_{Gas} = 523 \text{ K}$.

prognostiziert eine relativ langsame Änderung des Temperaturprofils. Nach 244 s Simulationszeit wird der stationäre Zustand erreicht. Allerdings wird das C_3H_6 bereits vor Erreichen des stationären Zustands vollständig konvertiert. Als Indikator wird die Konzentration von C_3H_6 in der Wabenkanalmitte am Ausgang des simulierten Katalysators über der abgelaufenen Simulationszeit aufgetragen (Abbildung 7.19). Nach etwa 120 s wird ein nahezu vollständiger Abbau des C_3H_6 erwartet.

8 Diskussion der Ergebnisse

8.1 Übertragbarkeit der an den Modellkatalysatoren erzielten Ergebnisse

In dieser Arbeit werden zwei Modellkatalysatoren präpariert, die einen Kompromiß zwischen Praxisnähe und den Erfordernissen von möglichst einfachen Modellsystemen für die Untersuchung der physikalisch-chemischen Eigenschaften im Labor sind. Die mit Pt auf γ -Al₂O₃ beschichteten wabenförmigen keramischen Träger aus Cordierit entsprechen mit einer Zelldichte von 62 Kanälen/cm² weitestgehend den zur Reinigung von motorischen Abgasen im Kraftfahrzeug eingesetzten Katalysatoren. Die in den Laborreaktoren verwendeten Modellkatalysatoren unterscheiden sich dagegen von kommerziellen Monolithen durch die Anzahl und Länge der katalytisch aktiven Kanäle. Die Beschichtung technischer Katalysatoren wird zudem beispielsweise durch zusätzliche Komponenten zur Verbesserung der thermischen Beständigkeit modifiziert, die auf die Aktivität des Katalysators keinen Einfluß haben. Die Übertragung der erzielten Ergebnisse auf industriell eingesetzte Wabenkatalysatoren auf Basis von Pt/Al₂O₃ ist daher nach Ermittlung der intrinsischen Katalysatoreigenschaften leicht möglich.

8.2 Präparation der Modellkatalysatoren

In dieser Arbeit steht nicht die Verbesserung der Eigenschaften des katalytisch aktiven Substrats, sondern dessen Modellierung im Vordergrund. Somit kann auf die Synthese von γ -AlO(OH) als Ausgangsmaterial der gewählten Präparation oder auf die Synthese von γ -Al₂O₃ mit großer spezifischer Oberfläche zur Verbesserung der Eigenschaften des Substrats (siehe beispielsweise [72]) verzichtet werden. Ebenso zeigt die Literatur (siehe Kapitel 4), daß Verbesserungen der katalytischen Aktivität am System Pt/Al₂O₃ beispielsweise durch Modifikation der Größen der Pt-Partikeln oder durch Promotoren nur zu geringfügigen Verbesserungen führen. Daher werden keine Untersuchungen in diese Richtung vorgenommen. Lediglich der Einsatz von anteilmäßig großen Mengen an Natriumverbindungen als effektive Promotoren [9] für die Verbesserung von Aktivität und Selektivität der Minderung von NO_x mittels C₃H₆ an Pt bleibt in weiteren Arbeiten zu überprüfen. Dagegen hat der Einsatz von kommerziell erhältlichem γ -AlO(OH) als Edukt bei der Präparation der Modellkatalysatoren (siehe Kapitel 6.2) in dieser Arbeit den Vorteil, daß das nach der Kalzinierung

erhaltene Produkt γ -Al₂O₃ wohldefinierte Eigenschaften wie eine einheitliche mittlere Porengröße besitzt (siehe auch Kapitel 6.3.2.2). Die lichtmikroskopischen Untersuchungen in Kapitel 6.3.3 belegen, daß mit dem verwendeten γ -AlO(OH) in den Modellkatalysatoren eine sehr homogene Beschichtung erzielt werden kann.

Der in Kapitel 6.2 präparierte Modellkatalysator mit der Bezeichnung Pt/Al₂O₃-Kin ist für die Untersuchungen der Kinetik im Kreislaufreaktor ausgelegt. Der Katalysator besitzt nach Messungen mittels der H₂-Chemisorption eine für die Katalyse ausreichend hohe aktive Oberfläche an Pt von 2,3 m². Damit die Spezies in der Gasphase die katalytisch aktiven Pt/Al₂O₃-Partikel möglichst ungehindert erreichen können, werden diese in eine Matrix aus Al₂O₃ mit einem erhöhten Anteil an Makroporen eingebettet. Der Anteil der Makroporen am Gesamtporenvolumen (0,73 ml/g) beträgt lediglich 16,5 %, so daß die Aktivität des Substrats durch dieses katalytisch inaktive Volumen nicht wesentlich eingeschränkt wird. Transporthemmungen durch Porendiffusion werden auf diese Weise minimiert. In Kreislaufreaktoren werden für kinetische Untersuchungen oft gepreßte Pellets in einer Größenordnung von etwa einem Millimeter eingesetzt, um hohe Strömungsgeschwindigkeiten zu ermöglichen. Die in dieser Arbeit verwendete Form als beschichteter Wabenkörper bietet gegenüber den relativ großen Pellets zwei Vorteile: Zum einen kann aufgrund der hohen geometrischen Oberfläche eines Wabenkörpers auch bei der gewählten Massenbeladung von 40 % die maximale Beschichtungsdicke sehr gering gehalten werden. Sie beträgt nach der Messung der Schichtdicke mittels Lichtmikroskopie in Kapitel 6.3.3 maximal 156 μ m (im Mittel 70 μ m). Der geringe Druckverlust beim Durchströmen eines Monolithen ermöglicht im verwendeten Kreislaufreaktor sehr hohe Strömungsgeschwindigkeiten von bis zu 16 m/s, wodurch eine Transportlimitierung durch Filmdiffusion bei sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeiten an der Grenzfläche zwischen der konvektiv getriebenen Gasphase und dem Feststoff minimiert werden kann. Die für kinetische Messungen geforderten Randbedingungen gleicher Konzentrationen am Modellkatalysator können aufgrund des geringen Umsatzes pro Umlauf eines Volumenelements im Kreislaufreaktor gut eingehalten werden.

Das relativ großen Volumens eines Pellets kann bei stark exothermen Reaktionen zur Ausbildung von hohen Temperaturgradienten zwischen der äußeren Oberfläche und dem Kern des Pellets führen, während die Temperaturgradienten im dünneren Substrat des Wabenkörpers naturgemäß gering sind. Die Schichten im Wabenkatalysator besitzen nach der optischen Untersuchung mittels Lichtmikroskopie (Kapitel 6.3.3) eine Dicke von maximal etwa 156 μ m, so daß bei ausreichend hoher Strömungsgeschwindigkeit (mit geringem Umsatz pro Durchlauf eines Volumenelements im Katalysator) isothermes Verhalten zu beobachten ist. Die Überprüfung der Isothermie im Kreislaufreaktor in Kapitel 6.1.2.3 zeigt, daß bei dem hohen Volumenstrom von etwa 80 l/min im Kreislaufreaktor zumindest in der Gasphase isotherme Bedingungen am Modellkatalysator vorliegen. Die Temperaturgradienten im Substrat sind dagegen meßtechnisch nicht zugänglich.

Der zweite präparierte Modellkatalysator (der Einfachheit halber in dieser Arbeit als Pt/Al₂O₃ bezeichnet) ist für die Messung von Verifikationsdaten des in den Kapiteln 3.4.5 und 3.4.6 entwickelten Modells eines katalytisch aktiven Kanals bei integraler Betriebsweise ausgelegt. Das verwendete kommerzielle γ -AlO(OH) besitzt nach dem Kalzinieren an Luft

laut den Messungen mit der N_2 -Sorptometrie (siehe Tabelle 6.9) eine sehr einheitliche Mesoporenstruktur mit einem mittleren Porendurchmesser von 19 nm. Auf die Modellierung eines komplex strukturierten Porensystems (siehe [22]) kann daher in dieser Arbeit verzichtet werden. Die Beschichtung des Modellkatalysators entspricht somit der vereinfachten Modellvorstellung bei der numerischen 2D-Simulation, die von einer homogen porösen Feststoffphase ohne Porenradialverteilung ausgeht. Liegt hingegen ein komplexer strukturiertes Porensystem mit einer ausgeprägten Porenradialverteilung vor, können derartige Näherungen nicht vorgenommen werden. Detailliertere Modelle sind zur Beschreibung von solchen porösen Substraten notwendig [22], wobei sich allerdings der Rechenzeitbedarf zur Lösung solcher Modelle erheblich erhöht.

8.3 Experimentelle Ergebnisse

8.3.1 Untersuchung der Kinetik im Kreislaufreaktor

Der in dieser Arbeit gebaute gradientenfreie Kreislaufreaktor (siehe Kapitel 6.1.2) dient der Messung der ungestörten Mikrokinetik der Reduktion von NO_x mittels C_3H_6 . Mit den ermittelten Datensätzen soll der von Burch postulierte Mechanismus (Kapitel 6.5) überprüft werden. Der Mechanismus wurde in der Literatur bereits eingehend diskutiert (siehe Kapitel 4), wobei vor allem Reaktionspfade über Organonitro-Verbindungen als Alternativen vorgeschlagen wurden. Allerdings sind bislang meist Messungen bei integralem Betrieb als Grundlage der Diskussion benutzt worden, während Messungen der Mikrokinetik in einem Kreislaufreaktor nicht berücksichtigt sind.

Die von Chatterjee [16] durchgeführte Simulation der Oberflächenbedeckung von Pt im Kreislaufreaktor (Abbildung 7.1) prognostiziert, daß im Netzwerk der zwischen NO , O_2 und C_3H_6 an Pt ablaufenden Reaktionen abhängig von der Temperatur und der Sauerstoffkonzentration zwei Bereiche mit jeweils unterschiedlichen dominierenden Oberflächenpezies existieren. Bei tieferen Temperaturen (abhängig von der Sauerstoffkonzentration im Modellabgas) ist die Oberfläche des Pt nahezu vollständig von Kohlenwasserstoff-Spezies C_xH_y bedeckt. Daher stehen für das Reaktionsnetzwerk nur wenige aktive Plätze am Pt für die Reduktion des NO_x zur Verfügung. Mit zunehmender Temperatur werden diese Spezies am Pt mit O_2 nach Gleichung 6.10 zu CO beziehungsweise CO_2 (und H_2O) oxidiert, so daß freie aktive Plätze geschaffen werden. Allerdings ist die Oxidation der Kohlenwasserstoffe extrem vom Sauerstoffgehalt abhängig, wie in Abbildung 6.13 anhand der Umsätze im Kreislaufreaktor bei Sauerstoffkonzentrationen von 0,5, 2 und 20 Vol.-% zu erkennen ist. Das Einsetzen der Oxidation von C_3H_6 verschiebt sich von $150^\circ C$ bei 20 Vol.-% um $100^\circ C$ auf $250^\circ C$ bei Anwesenheit von 0,5 Vol.-%. Dieselbe Abbildung zeigt auch das typische Verhalten für die NO_x -Konversion im betrachteten Reaktionssystem: Im Bereich unvollständigen Abbaus des C_3H_6 ist der Abbau von NO_x dem Umsatz an C_3H_6 in etwa proportional. Mit Erreichen vollständiger Konversion des C_3H_6 fällt der Umsatz von NO_x bei weiter steigenden Reaktionstemperaturen wieder ab. Dies ist im Einklang mit der Si-

mulation von Chatterjee, die für diesen Bereich eine nahezu vollständige Bedeckung des Pt mit Sauerstoff vorhersagt. Der Sauerstoff verschiebt mit zunehmenden Bedeckungsgrad das Dissoziationsgleichgewicht von NO nach Gleichung 6.7 wieder auf die Seite des Edukts NO.

Die vorgenommene detaillierte Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Änderung der Sauerstoffkonzentration von 0,5 bis 20 Vol.-% im Kreislaufreaktor bei ausgewählten Temperaturen von 200 bis 350°C zeigt in Abbildung 6.17, daß die Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt je nach eingestellter Reaktionstemperatur sehr ausgeprägt ist. Die Geschwindigkeit des Abbaus von NO_x $r(\text{NO})$ in Abbildung 6.18 spiegelt die Trennung der bereits erwähnten unterschiedlichen Oberflächenbedeckungen mit Kohlenwasserstoffspezies beziehungsweise Sauerstoff wieder. Die Reaktionsgeschwindigkeit $r(\text{NO})$ ist bei unvollständigem Abbau des C₃H₆ mit der Reaktionsgeschwindigkeit der C₃H₆-Konversion korreliert. Bei vollständiger Konversion fällt $r(\text{NO})$ mit weiter steigendem Sauerstoffanteil wieder ab, wobei sie bei der höchsten untersuchten Reaktionstemperatur von 350°C bereits bei 2 Vol.-% O₂ nahezu auf Null abgesunken ist. Verantwortlich ist die oben erwähnte Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts von NO auf die Seite des Edukts.

Der Mechanismus von Burch postuliert weiterhin, daß alle Spezies an der Oberfläche des Pt adsorbiert vorliegen, bevor sie miteinander reagieren. Die im Kreislaufreaktor gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten bei Variation der Eingangskonzentrationen von NO und C₃H₆ (Abbildungen 6.15 und 6.16) belegen, daß beide Spezies am Pt sorbiert vorliegen und in sehr ähnlicher Weise die Reaktionsgeschwindigkeiten beeinflussen. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation von C₃H₆ geht mit steigender Konzentration von NO zurück, so daß beispielsweise bei einer Reaktionstemperatur von 225°C ab einer Eingangskonzentration von NO von 700 ppm kein vollständiger Umsatz erzielt wird. Belegt wird dieser Effekt auch durch das Verhalten der Oxidation von C₃H₆ bei integralem Betrieb. Wird dem Modellabgas kein NO zugegeben, wie in Abbildung 6.22 in Kapitel 6.6.1 ersichtlich, wird die Zündtemperatur bei den gewählten Reaktionsbedingungen stets um etwa 50°C zu tieferen Reaktionstemperaturen verschoben.

Mit steigenden Reaktionstemperaturen am Katalysator wird das Propen durch die Oxidation mit Sauerstoff immer rascher umgesetzt. Aufgrund der sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeiten dieser Reaktion wird auch im Kreislaufreaktor schon bei geringen Sauerstoffkonzentration in einer Größenordnung von 1 Vol.-% ab einer Temperatur von 250°C stets vollständiger Abbau des C₃H₆ erzielt. Daher sind die Reaktionsgeschwindigkeiten experimentell bei sehr hohen Reaktionstemperaturen nicht mehr zugänglich. Lediglich über den Abbau des NO_x (siehe Abbildung 6.18) sind dann noch Daten über das Reaktionsnetzwerk zugänglich. Ist die Oberfläche des Pt bei weiter steigenden Temperaturen überwiegend mit Sauerstoff bedeckt, so wird die Oxidation von NO zu NO₂ zur wichtigsten Reaktion. Als nachteilig am in dieser Arbeit gebauten Kreislaufreaktor ist zu sehen, daß aufgrund der recht hohen Verweilzeit des Modellabgases im Kreislaufreaktors NO in einer Blindreaktion unabhängig von der Temperatur zu etwa 15% in NO₂ konvertiert wird, wie in Abbildung 6.4 in Kapitel 6.1.2.1 zu sehen ist. Daher muß auf die Auswertung kinetischer Daten der Bil-

dung des NO_2 verzichtet werden. Künftige Arbeiten können diesen Nachteil durch Bau eines Mikroreaktors mit geringerer Verweilzeit umgehen.

Die Selektivität der Lachgasbildung bei Variation der Eingangskonzentrationen der Edukte NO , C_3H_6 und O_2 ist in den Abbildungen 6.19, 6.20 und 6.21 gezeigt. Die Selektivität der Bildung von N_2O liegt im untersuchten Temperaturbereich von 220-250°C stets zwischen 40 und 80%. Im Prinzip ist die Selektivität nach dem von Burch postulierten Mechanismus gemäß der Reaktionen 6.7, 6.8 und 6.9 erklärbar. Erst nachdem das NO nach Gleichung 6.7 dissoziiert ist, wird entweder durch die Reaktion des atomaren Stickstoffs mit sorbiertem NO die Spezies N_2O gebildet, oder aber zwei Stickstoffatome rekombinieren zu molekularem Stickstoff. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Dissoziation des NO bestimmt die Selektivität zu beiden Produkten. Bei höheren Temperaturen wird das NO zunehmend rascher gespalten, so daß die Wahrscheinlichkeit der Bildung von N_2O sinkt. Dadurch verbessert sich die Selektivität der Bildung von N_2 mit steigenden Temperaturen. Auch die bei niedrigen Konzentrationen von NO erzielte Bevorzugung des Produkts Stickstoff läßt sich mit der Dissoziation des NO erklären, da in diesem Fall eine rasche Abreaktion des atomaren Stickstoffs mit verbleibendem adsorbiertem NO am Pt unwahrscheinlicher wird. Allerdings zeigen die Abbildungen 6.19, 6.20 und 6.21, daß die Verhältnisse im Detail sehr kompliziert sind. Auch die Konzentrationen von C_3H_6 und O_2 beeinflussen die Geschwindigkeit der Bildung von N_2O . Die Modellierung mit Langmuir-Hinshelwood-Ansätzen würde zu sehr komplexen und unhandlichen Modellgleichungen führen, so daß in dieser Arbeit auf eine detaillierte Modellierung der Bildung von N_2O verzichtet wird. Bei einer gegebenen Temperatur kann die Selektivität der Bildung N_2O mit einem konstanten Faktor in erster Näherung abgeschätzt werden.

8.3.2 Integrale Verifikationsmessungen

Der Integralreaktor bietet in der verwendeten Ausführung die Möglichkeit, weitgehend unter Ausschluß von Blindreaktionen zu messen. Allerdings bedingen die technischen Spezifikationen der angeschlossenen Gasanalytik (siehe auch Kapitel 5.2) einen minimalen Volumenstrom von 4,5 l/min im Integralreaktor der Laboranlage. Umgekehrt wird durch den steigenden Druckverlust im Leitungssystem ein maximaler Fluß von etwa 12 l/min festgelegt, damit noch isobare Bedingungen im Integralreaktor herrschen. Die Untergrenze von 4,5 l/min könnte durch Einsatz eines Massenspektrometers zur Gasanalyse auf etwa 1 l/min abgesenkt werden. Allerdings stand für diese Arbeit ein solches Gerät nicht zu Verfügung. Eine Messung bei sehr niedrigen oder hohen Volumenströmen war daher nicht möglich und bleibt zukünftigen Arbeiten vorbehalten.

Die erste vorgenommene Meßreihe im Integralreaktor schließt an die mechanistischen Untersuchungen im Kreislaufreaktor an. In Kapitel 6.6.1 ist in Abbildung 6.22 der Umsatz von C_3H_6 am Modellkatalysator $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mit und ohne Dosierung von 500 ppm NO bei 0,5, 5 und 10 Vol.-% Sauerstoff im Modellabgas aufgetragen. Unabhängig vom Anteil des Sauerstoffs wird die Zündtemperatur der Oxidation von C_3H_6 um näherungsweise 50°C zu niedrigeren Temperaturen herabgesetzt. Die zugrundeliegende Erhöhung der Reaktionsge-

schwindigkeit in Abwesenheit von NO deckt sich mit den Messungen im Kreislaufreaktor (siehe auch das vorige Kapitel), die einen beschleunigten Abbau des C_3H_6 bei analogen Bedingungen ergeben. Daher kann davon ausgegangen werden, daß NO und C_3H_6 am Pt als adsorbierte Spezies in Konkurrenz um dieselben aktiven Plätze am Katalysator stehen.

Die Messungen im Kreislaufreaktor (Abbildung 6.14) zeigen, daß hauptsächlich der Sauerstoff das Geschehen bei der Reduktion des NO_x mittels C_3H_6 an Pt bestimmt. Die Messungen im Integralreaktor bei 0,5, 2, 5, 10 Vol.-% Sauerstoff im Modellabgas (Abbildung 6.23) verdeutlichen eine ähnliche Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt. Der wesentliche Unterschied ist im Absinken des maximal erzielten Umsatzes von NO_x bei niedrigen Konzentrationen von O_2 zu sehen. Im Kreislaufreaktor werden am Modellkatalysator Pt/ Al_2O_3 -Kin bei allen gewählten Sauerstoffanteilen im Intervall von 0,5 bis 20 Vol.-% nahezu identische maximale Umsätze von NO_x von etwa 0,5 erzielt. Im Integralreaktor dagegen fällt der maximale Umsatz von NO_x von 0,65 bei 10 Vol.-% O_2 auf 0,45 bei 0,5 Vol.-% O_2 . Es handelt sich vermutlich um einen Effekt, der nicht durch die Kinetik, sondern durch eine Transportlimitierung in der Beschichtung bewirkt wird. Das Substrat des Modellkatalysators Pt/ Al_2O_3 besteht aus einer sehr homogenen Beschichtung von Pt auf γ - Al_2O_3 , in der mit 6,7% vom Gesamtporenvolumen nur relativ wenige Makroporen vorhanden sind (siehe auch die Diskussion der Katalysatorpräparation in Kapitel 8.2). Das C_3H_6 diffundiert bei sonst gleichen Bedingungen etwa um 18% langsamer durch die Mesoporen im Substrat des Modellkatalysators Pt/ Al_2O_3 (siehe Tabelle 7.2). Dies führt bei niedrigen Sauerstoffanteilen dazu, daß das C_3H_6 im Substrat nur relativ langsam, aber noch in den Randbereichen des Feststoffs abreagiert, während das NO auch in tiefere Schichten eindringt und von der Schaffung freier aktiver Plätze am Substrat nicht mehr profitieren kann.

Betrachtet man die zugehörigen Selektivität für die Bildung von N_2O und die Ausbeuten an NO_2 in Abbildung 6.24, wird ersichtlich, daß die Bildung von Lachgas bei hohen Temperaturen und niedrigen Sauerstoffanteilen bevorzugt wird. Die Bildung von NO_2 wird mit steigendem Sauerstoffgehalt bevorzugt und erreicht den höchsten Wert mit etwa 0,5 bei 10 Vol.-% Sauerstoff. Bei Vorliegen einer nahezu vollständigen Bedeckung des Pt mit Sauerstoff sollte im Fall eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus die Bedeckung mit NO zurückgedrängt und die Bildung von NO_2 verringert werden. Daher sind die vorliegenden Ergebnisse der NO-Oxidation besser mit einem Eley-Rideal-Mechanismus zu erklären, wobei NO aus der Gasphase mit dem adsorbiertem Sauerstoff abreagiert.

Vergleicht man die bei variierten Sauerstoffanteilen im Modellabgas erzielten Umsätze mit denen bei variiertem Volumenstrom ($\dot{V} = 3$ bis 121/min) in Abbildung 6.25, dann macht sich der verminderte maximale Umsatz von NO_x mit steigenden Volumenströmen und konstantem Sauerstoffanteil von 5 Vol.-% noch wesentlich stärker bemerkbar. Bei 121/min sinkt der Umsatz von NO_x auf nahezu 0,3 ab, während er bei 31/min noch 0,7 beträgt. Zugleich verschiebt sich die Temperatur, bei der maximaler Umsatz erreicht wird, um etwa 50°C zu höheren Temperaturen. Als Erklärung kommt bei erhöhtem Volumenstrom ein auf den integralen Betrieb zurückzuführender Effekt in Frage: Die sehr schnelle Oxidation des C_3H_6 benötigt mit steigender Reaktionstemperatur einen immer geringeren Anteil am Feststoff (siehe Kapitel 8.4.4 zur Diskussion der Simulation des integralen Betriebs). Dadurch ver-

bleibt der langsameren Reduktion von NO_x ein immer geringerer Anteil am Feststoff, so der Umsatz von NO_x abfällt. Mit steigendem Volumenstrom verstärkt sich der Effekt, da die schnelle Oxidation von C_3H_6 von der verringerten Verweilzeit am Feststoff weniger betroffen ist.

Die Selektivitäten der Bildung von N_2O und die Ausbeuten an NO_2 bei variiertem Volumenstrom sind in Abbildung 6.26 dargestellt. Die Selektivität der Bildung von N_2O erhöht sich mit steigendem Volumenstrom. Mit sinkender Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion von NO_x erhöht sich die Wahrscheinlichkeit der Reaktion von adsorbiertem NO mit bereits gebildetem atomarem Stickstoff, so daß dieser Effekt mit der beobachteten verringerten Konversion von NO_x im Einklang steht. Die Ausbeute an NO_2 ist ebenfalls in Abbildung 6.26 aufgetragen. Es zeigt sich mit steigendem Volumenstrom eine erhöhte Ausbeute an NO_2 , während aufgrund der verminderten Verweilzeit im Kanal eher mit einem Absinken zu rechnen ist. Eine Erklärung für dieses Verhalten des Modellkatalysators kann aufgrund der nicht durchgeführten Modellierung der Oxidation von NO (siehe auch Diskussion zu den Messungen im Kreislaufreaktor in Kapitel 8.3.1) nicht gegeben werden.

8.3.3 In situ-Messungen der Temperaturverteilung

Der in dieser Arbeit verwendete Reaktor (zum Aufbau siehe Kapitel 6.1.3) ermöglicht in situ-Messungen der lokalen Temperaturen in den Kanälen des Modellkatalysators, wodurch neben den integralen Meßdaten auch indirekt Einblicke in das Reaktionsgeschehen innerhalb eines Monolithen erlangt werden können. Da bei der Reduktion von NO_x mittels C_3H_6 die Reaktionswärme durch die Oxidation von C_3H_6 ($\Delta H = -2058 \text{ kJ/mol}$ bei vollständiger Oxidation zu CO_2 und H_2O) erzeugt wird, aber letztlich alle anderen chemischen Reaktionen nach dem postulierten Mechanismus (Gleichungen 7.1 bis 7.7) durch die Schaffung freier aktiver Plätze an diese Reaktion gekoppelt sind, können aus der axialen Temperaturverteilung im Wabenkanal indirekt Rückschlüsse auf den Ablauf der chemischen Reaktionen gezogen werden. Die Ortsauflösung bei den Temperaturmessungen mit den Thermoelementen ist aufgrund der Genauigkeit bei der Positionierung im Wabenkanal auf etwa 1 mm beschränkt. Die Genauigkeit der Temperaturmessung der NiCr-Ni-Elemente kann mit $\pm 1^\circ\text{C}$ angegeben werden. Das Ansprechverhalten der Thermoelemente ist aufgrund der sehr geringen Masse im Bereich des Sensors (Durchmesser mit Stahlummantelung $250 \mu\text{m}$) sehr gut, daher folgen die Thermoelemente Temperaturwechseln mit $\Delta T > 100 \text{ K}$ in weniger als 1 s. Somit sind sie neben der Messung des stationären auch für die Untersuchung instationärer Prozesse in den Wabenkanälen geeignet. Allerdings können nur indirekte Schlüsse auf die Reduktion des NO_x gezogen werden, da dieses Meßverfahren keine im Modellkatalysator lokalisierbaren Produktspektren liefern kann. Im Prinzip könnte dies ein Hordenreaktor mit räumlich getrennten Katalysatorfraktionen leisten, allerdings dürfte die technische Realisierung eines solchen Systems beim vorliegenden Reaktionssystem erhebliche Schwierigkeiten bereiten. Hierbei ist vor allem die Vernachlässigung der typischen Strömungsverhältnisse in den Wabenkanälen zu nennen (siehe Kapitel 7.2), die in einem Hordenreaktor nicht zu realisieren ist. Insofern ist der verwendete Versuchsaufbau

ein brauchbarer Ansatz für die in situ-Messungen an Wabenkatalysatoren. Bei Reaktionssystemen ohne ausgeprägt exo- oder endotherme Hauptreaktion ist das Verfahren hingegen nicht einsetzbar.

Aufgrund der kompakten Abmessungen der Thermoelemente können diese im Abstand von etwa 2 mm mit leichtem Versatz von 1 mm parallel nebeneinander angeordnet werden. In Kapitel 6.7.1 werden 11 Thermoelemente in einer parallelen Anordnung nach Abbildung 6.27 für eine Überprüfung der radialen und axialen Temperaturverteilung im Modellkatalysator Pt/Al₂O₃ eingesetzt. In den Abbildungen 6.28 und 6.29 sind die Temperaturverteilungen über den Querschnitt des Modellkatalysators bei zwei verschiedenen Volumenströmen von 3 und 6 l/min bei den Versuchsbedingungen gemäß Tabelle 6.16 gezeigt. Die maximale Temperaturdifferenz in radialer Richtung beträgt etwa 3°C. Somit ist die Simulation eines Einzelkanals unter den gegebenen Bedingungen repräsentativ für alle Kanäle in den Modellkatalysatoren. Die Simulationsrechnungen in den Kapiteln 7.4.1 und 7.4.2 können dadurch auf einen Kanal beschränkt werden. Diese Näherung gilt allerdings nur für die gewählte Versuchsanordnung im Labor mit relativ kleinen Katalysatorgeometrien. In Abgasnachbehandlungssystemen von Kraftfahrzeugen bei Einsatz von Monolithen mit Abmessungen im Bereich von Dezimetern kann die radiale Temperaturverteilung eventuell nicht vernachlässigt werden. In diesem Fall muß statt eines Einzelkanals ein Ensemble von Kanälen parallel berechnet werden, um die Verhältnisse besser wiedergeben zu können.

Die in situ-Messungen in einem Einzelkanal des Modellkatalysators Pt/Al₂O₃ in Kapitel 6.7.2 zeigen im stationären Zustand sowohl die Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur am Katalysatoreingang, als auch den Einfluß des Volumenstroms auf den Verlauf der Vorgänge im vorliegenden Reaktionsnetzwerk. Bei gleichbleibender Modellabgaszusammensetzung und variiertes Eingangstemperatur gemäß Tabelle 6.17 kann die zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation von C₃H₆ in Abbildung 6.31 verfolgt werden. Bei der eingesetzten Eingangskonzentration von $c(\text{C}_3\text{H}_6) = 2,23 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ergibt sich bei vollständigem Umsatz eine maximale Temperaturdifferenz von 35 K bezogen auf die Temperatur in der Gasphase einige Millimeter vor dem Einlaß des Katalysators. Während das Propen bei einem Volumenstrom von 6 l/min und einer Reaktionstemperatur von 220°C im Modellkatalysator noch nicht gänzlich konvertiert wird, wird das C₃H₆ bei Temperaturen oberhalb von 250°C abhängig von der Eingangstemperatur nach etwa 10 mm im Modellkatalysator vollständig abgebaut. Bei der höchsten eingestellten Reaktionstemperatur von 300°C verläuft die Reaktion nicht mehr wesentlich schneller, was hauptsächlich auf die Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Porendiffusion im Substrat des Modellkatalysators Pt/Al₂O₃ zurückzuführen ist.

In Abbildung 6.30 sind die ermittelten Temperaturprofile bei einer konstanten Eingangstemperatur von 250°C und bei drei ausgewählten Volumenströmen von 4,5, 6 und 9 l/min gezeigt. Mit verminderter Verweilzeit bei ansteigendem Volumenstrom wird der vollständige Abbau des C₃H₆ erst nach 8, 13 beziehungsweise 18 mm abgeschlossen. Der Einfluß der Porendiffusion kann bei dieser Reaktionstemperatur nicht nachgewiesen werden. Die verminderte Verweilzeit bei nahezu gleichbleibender Reaktionsgeschwindigkeit reicht aus, die beobachtete Verbreiterung der Reaktionszone zu erklären. Die numerische Simulation

(siehe die Diskussion im nächsten Kapitel) kann die beobachteten Temperaturverläufe mit guter Genauigkeit alleine über die Mikrokinetik erklären.

Eine Vergleichsmessung der Oxidation von C_3H_6 mit und ohne Zugabe von 500 ppm NO im Modellabgas zeigt in Abbildung 6.32 einen rascheren Ablauf der Oxidation von C_3H_6 in Abwesenheit von NO, d.h. die im Kreislaufreaktor gefundene Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Anwesenheit des NO spiegelt sich in den gemessenen Temperaturprofilen wieder. Allerdings liegt der ermittelte Unterschied nur geringfügig oberhalb der Fehlergrenze der Ortsauflösung von ± 1 mm, so daß diese Messung mit gewissen Einschränkungen bewertet werden sollte. Allerdings zeigen sowohl die analogen Untersuchungen im Integralreaktor (Kapitel 6.6.1) als auch die oben genannten Messungen im Kreislaufreaktor dasselbe Verhalten, so daß von der Richtigkeit der Messung ausgegangen werden kann.

Darüberhinaus können mit dem verwendeten Versuchsaufbau instationäre Vorgänge, wie sie beim Betrieb von Abgaskatalysatoren in Kraftfahrzeugen der Regelfall sind, verfolgt werden. Wesentlich ist hierbei die hohe Wärmekapazität des Beschichtungsmaterials Al_2O_3 im Vergleich zum Modellabgas, so daß der Katalysator auf eine geänderte Eingangstemperatur nur sehr langsam (im Bereich von Minuten) reagiert. Relevant sind derartige Vorgänge in der Kraftfahrzeugtechnik beispielsweise beim Anlaufvorgang eines kalten Motors, bei dem trotz ausreichend heißer Abgase der Wabenkatalysator noch nicht die für eine katalytische Aktivität notwendige Temperatur erreicht. Neuere Abgasverordnungen (beispielsweise EURO III) berücksichtigen dieses Startverhalten, so daß derartige instationäre Messungen und ihre Simulation Basis für die Entwicklung von Abgasminderungsverfahren sein können. Im realen Betrieb ändert sich die Abgastemperatur nach einem motorischen Lastwechsel sehr rasch, wogegen der Wabenkatalysator aufgrund der Wärmekapazität des Feststoffs nur recht langsam der Temperaturvorgabe folgt. Die Messungen und Simulationen können hier einer besseren Vorhersage des Katalysatorverhaltens dienen, wodurch beispielsweise eine unnötige Zugabe des Reduktionsmittels vermieden werden kann.

Die Versuche in Kapitel 7.4 zum Einfluß des Volumenstroms des Modellabgases zeigen, daß mit dem verwendeten Reaktor instationäre Prozesse bei den vorliegenden stark exothermen Reaktionen verfolgt werden können. Die größte potentielle Fehlerquelle bei diesen Versuchen ist die mehr oder weniger exakte zeitliche Auflösung bei der Aufzeichnung der Temperaturwerte an einem bestimmten Meßort im katalytisch aktiven Kanal. Da die Aufzeichnungselektronik mit einer zeitlichen Auflösung von etwa 3 s arbeitet, liegt der Meßfehler in einer ähnlichen Größenordnung. Die instationären Temperaturprofile werden aus den Einzelmessungen erhalten, so daß Wiederholungsmessungen zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Versuche unbedingt notwendig sind. Die gemessenen Temperaturprofile bei den gewählten Volumenströmen von 4,5, 6 und 9 l/min in den Abbildungen 6.33, 6.34 und 6.35 verdeutlichen, daß die Reaktion hauptsächlich auf den ersten 5-15 mm nach dem Katalysatoreingang abläuft, wie es bereits die Untersuchungen im stationären Betrieb gezeigt haben. Durch den konvektiven Transport im Gasstrom beziehungsweise die Wärmeleitung im Feststoff wird die gebildete Wärme auch in näher am Katalysatorausgang gelegene Bereiche transportiert, die sich nach und nach ebenfalls erwärmen. Dadurch bildet sich eine wellenartige Wärmeausbreitung aus, die bei den gewählten Bedingungen nach etwa

1 bis 2 Minuten den stationären Zustand erreicht. Mit steigendem Volumenstrom stellt sich der stationäre Zustand schneller ein, da mit steigendem Volumenstrom bei konstanter Konzentration an C_3H_6 im Modellabgas pro Zeiteinheit mehr Wärme durch die Oxidationsreaktion erzeugt wird. Bei einem Volumenstrom von 4,5 l/min wird die Stationarität nach etwa 200 s erreicht, dagegen genügen bei 9 l/min dafür 100 s. Die Halbierung der Zeit entspricht der verdoppelten Stoffmenge an C_3H_6 , die pro Zeiteinheit dem System zugeführt wird. Bei steigender Gasgeschwindigkeit zeigt sich vor allem in Abbildung 6.35 ein weiterer Effekt. Es kommt im Bereich mit 7 bis 12 mm Abstand zum Katalysatoreinlaß nach 12 bis 48 s Meßzeit zur Ausbildung eines sattelförmigen Verlaufs in den Temperaturprofilen, der der Reaktionszone im Eingangsbereich des Katalysators nachfolgt. Der Effekt könnte durch den erhöhten konvektiven Wärmetransport in der Gasphase beim gewählten Volumenstrom bewirkt werden.

8.4 Ergebnisse der Modellierung und Simulation

8.4.1 Simulation der Strömungsverhältnisse im Integralreaktor

Die Strömung innerhalb des mit einem Modellkatalysator beschickten Integralreaktors wird in Kapitel 7.2 durch ein 2D-Modell nachgebildet. Das Reaktorrohr mit einem Innendurchmesser von 21 mm wird durch eine rechteckige Geometrie repräsentiert. Der Modellkatalysator mit einer Länge von 30 mm wird durch für die Strömung undurchlässige Rechtecke in paralleler Anordnung modelliert. Bei Annahme isothermer Verhältnisse im gewählten Ausschnitt des Reaktorrohrs wird die Gasströmung mittels der Navier-Stokes Gleichungen 3.33 und 3.34 berechnet. Das Simulationsergebnis ist in den Abbildungen 7.6 und 7.7 dargestellt. Das Strömungsprofil wird vor dem Durchlaufen der Kanäle vergleichmäßig, so daß in guter Näherung an allen Kanälen die gleiche mittlere Gasgeschwindigkeit anliegt. In den Kanälen selbst liegt eine nahezu vollständig parabelförmiges Strömungsprofil vor, daß sich bereits kurz vor dem Einlaß der Kanäle ausbildet, wie die simulierten Strömungsverläufe in verschiedenen Abständen vom Eingang eines Kanals in Abbildung 7.8 verdeutlichen. Als Konsequenz kann die Strömung in der numerischen Simulation der Kapiteln 7.4.1 und 7.4.2 in guter Näherung mit einem durchgehend parabelförmigen Strömungsverlauf genähert werden. Die Simulationszeiten vermindern sich hierdurch um 2 Größenordnungen.

Es muß beachtet werden, daß die Simulation lediglich die Verhältnisse im verwendeten Integralreaktor wiedergibt. Bei industriell eingesetzten Monolithen kann das Abgas turbulent strömen, beziehungsweise bedingt durch die Bauform der Abgasanlage im Kraftfahrzeug schräg auf die Einlässe der Kanäle im Katalysator anströmen. In diesem Fall wären die Strömungsverhältnisse für die vorliegende Geometrie neu zu bestimmen. Läßt sich die Vereinfachung eines durchgehend parabelförmigen Strömungsprofils in den Kanälen von Fall zu Fall nicht rechtfertigen, muß in der Simulation mit den Navier-Stokes-Gleichungen gearbeitet werden. Die um zwei Größenordnungen höheren Rechenzeiten sind dabei in Kauf zu nehmen.

8.4.2 Modellierung der Kinetik

Die Modellierung der Geschwindigkeit der im des Reaktionsnetzwerk der Reduktion von NO_x mittels C_3H_6 in Anwesenheit von O_2 ablaufenden Reaktionen stützt sich auf die Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten der Mikrokinetik im Kreislaufreaktor (siehe Kapitel 6.5.3.1, 6.5.3.2 und 6.5.3.3). Die dort erzielten Ergebnisse sind in Kapitel 8.3.1 diskutiert worden. Die Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die Kinetik der Oxidation von C_3H_6 mit O_2 wird hauptsächlich durch die Sauerstoff-Konzentration im Modellabgas bestimmt. Bei gleicher Reaktionstemperatur beschleunigen hohe Sauerstoffanteile die Oxidation des C_3H_6 . Im Fall unvollständigen Abbaus des C_3H_6 sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der Reduktion von NO_x und der Oxidation von C_3H_6 miteinander korreliert. Mit steigendem Umsatz des C_3H_6 erhöht sich damit auch der Umsatz von NO_x . Bei vollständigem Abbau des C_3H_6 sinkt mit weiter steigenden Reaktionstemperaturen die Konversion von NO_x ab. Der maximale Umsatz von NO_x wird bei der Reaktionstemperatur erzielt, wo auch zuerst vollständiger Abbau des C_3H_6 erreicht wird. Die konkurrierende Adsorption der Edukte C_3H_6 und NO beeinflusst zudem die Reaktionsgeschwindigkeiten, so daß der Einfluß der Oberflächenbedeckung auf die Reaktionsgeschwindigkeiten nicht vernachlässigt werden kann.

Zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation von C_3H_6 $r(\text{C}_3\text{H}_6)$ und der Reduktion von NO_x $r(\text{NO})$ werden, basierend auf dem von Burch postulierten Mechanismus (Gleichungen 7.1 bis 7.7), drei Modellgleichungen 7.8, 7.9 und 7.10 vom Typ Langmuir-Hinshelwood entwickelt. Die beiden ersten Modellgleichungen beschreiben den Abbau des C_3H_6 und NO_x bei einer überwiegend von Kohlenwasserstoffspezies bedeckten Oberfläche, wie sie nach Chatterjee [16] bei unvollständigem Abbau des C_3H_6 vorliegt. Gleichung 7.10 modelliert die Minderung von NO_x bei überwiegender Bedeckung des Pt mit Sauerstoff, wie sie in der Simulation von Chatterjee (Abbildung 7.1) dargestellt ist. Ausgehend von der Oberflächenbedeckung wird im Adsorptionsterm der Gleichungen 7.8 und 7.9 lediglich die Adsorption von C_3H_6 und NO berücksichtigt. In 7.10 wird die Rückreaktion der reversiblen Dissoziation von NO nach Gleichung 7.4 im Nenner über die Adsorption des Sauerstoffs aus dem Modellabgas beschrieben.

Die Anpassung der in den Modellgleichungen enthaltenen kinetischen Parameter (Gleichgewichtskonstanten der Adsorption, präexponentielle Faktoren und Aktivierungsenergien) erfolgt durch ein eigens entwickeltes Programm, daß ein Parameterschätzverfahren über eine nichtlineare Regression (siehe Kapitel 3.4.7) implementiert. Es handelt sich hierbei um ein rein mathematisches Verfahren, so daß trotz statistischer Prüfung des Ergebnisses des Parameterschätzverfahrens keine definitive Aussage über die Richtigkeit des postulierten Mechanismus getroffen werden kann. So wie die in der Literatur diskutierten Mechanismen (siehe Kapitel 4) bislang bestätigt noch widerlegt werden konnten, so kann auch die Anpassung an experimentelle Werte keine endgültige Aussage über den ablaufenden Mechanismus erbringen. Das Schätzverfahren erbringt lediglich die Wahrscheinlichkeit, nach der das postulierte Reaktionsnetzwerk zutrifft. Für die Anpassung werden simultan alle experimentell im Kreislaufreaktor ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten aus Kapitel 6.12

verwendet. Ausgeklammert werden hingegen experimentelle Werte bei vollständigem Umsatz einer Komponente, da für diese nur die untere Grenze der Reaktionsgeschwindigkeit angegeben werden kann. Diese Vorgehensweise verhindert, daß kinetische Parameter unabhängig voneinander lediglich an einzelne Datensätze angepaßt werden.

In den Abbildungen 7.2 bis 7.4 sowie den Abbildungen C.1 und C.2 im Anhang C sind die experimentell ermittelten und modellierten Reaktionsgeschwindigkeiten im jeweils selben Diagramm aufgetragen. Die Meßwerte können durch die Langmuir-Hinshelwood-Modellgleichungen gut bis sehr gut vorhergesagt werden. Die Güte der Anpassung wird aus dem Paritätsdiagramm 7.5 ersichtlich. Die meisten Modellwerte liegen innerhalb der gewählten maximalen Fehlerbereiche von $\pm 20\%$, wobei die Werte ohne systematische Abweichung um die Diagonale streuen.

Der Vorteil der gewählten Modellgleichungen 7.8 bis 7.10 vom Typ Langmuir-Hinshelwood liegt im geringen Aufwand zur Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten für einen gegebenen Satz von Eingangsgrößen. Daher können im Gegensatz zur aufwendigen numerischen Integration eines Netzwerkes von Elementarreaktionen Reaktionsgeschwindigkeiten unter Berücksichtigung von Oberflächenbedeckungsgraden sehr schnell prognostiziert werden. Die erforderlichen Rechenzeiten sinken in der numerischen Simulation (siehe folgendes Kapitel) um etwa eine Größenordnung ab. Ein Nachteil der Modellgleichungen 7.8 bis 7.10 ist in den einschränkenden Randbedingungen des Konzepts globaler Reaktionsgeschwindigkeitsansätze zu sehen. Eine bestimmte Modellgleichung dieses Typs geht immer von gewissen Grundvoraussetzungen am Katalysator aus. Wird aber beispielsweise bei veränderter Reaktionstemperatur eine andere als die gewählte Einzelreaktion zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, oder ändert sich die Oberflächenbedeckung wie im Fall der NO_x -Minderung mittels C_3H_6 an Pt grundlegend, sind mehrere Modellgleichungen für die Modellierung über den gesamten Temperaturbereich notwendig. Der wesentliche Nachteil der verwendeten Langmuir-Hinshelwood-Modellgleichungen der Reduktion von NO_x (Gleichungen 7.9 und 7.10) ist daher in der separierten Beschreibung jeweils für eine überwiegend mit Kohlenwasserstoffspezies oder mit Sauerstoff bedeckten Pt-Oberfläche zu sehen. Da die resultierende Unstetigkeitsstelle beim Wechsel von kohlenwasserstoff- zu einer sauerstoffbedeckten Oberfläche in der numerischen Simulation (siehe nachfolgendes Kapitel) die Konvergenz der Lösungsalgorithmen verhindert, werden beide Gleichungen durch die lediglich *formale* Modellgleichung 7.11 approximiert. Für die Simulation müssen die kinetischen Parameter, obwohl die meisten Werte aus den Gleichungen 7.9 und 7.10 übernommen werden können, an die im Integralreaktor ermittelten Umsätze von NO_x angepaßt werden. Es sind daher bei der Anwendung der Modellgleichung 7.11 auf weitere Pt/ Al_2O_3 -basierte Katalysatoren die kinetischen Parameter gegebenenfalls neu zu bestimmen.

8.4.3 Diskussion des 2D-Modells eines katalytisch aktiven Kanals

Die in dieser Arbeit durchgeführte Berechnung der allgemeinen Stoff- und Wärmebilanzen getrennt für Gas- und Feststoffphase in zwei Dimensionen erfordert moderne Berechnungsmethoden wie das Finite-Elemente-Verfahren für die Lösung der resultierenden Gleichungs-

systeme. Die extrem unterschiedlichen Zeitskalen von einigen Millisekunden für chemisch-physikalische Oberflächenprozesse bis zu mehreren Minuten für die Einstellung einer stationären Wärmeverteilung im Substrat des Wabenkanals ergeben extrem steife Gleichungssysteme, die hohe Anforderungen an die numerischen Lösungsverfahren stellen [25]. In dieser Arbeit müssen daher teilweise Kompromisse bei der Berechnung der kinetischen Terme eingegangen werden, da sonst die verwendeten Lösungsverfahren trotz durchgeführter Skalierung der Gleichungen nicht konvergieren. Zum einen ist hierbei die numerische Approximation der Reduktion von NO_x (Gleichung 7.11 in Kapitel 7.1) zu nennen, um aus den getrennten Ansätzen für die beiden kinetischen Regime (Gleichungen 7.9 und 7.10) einen differenzierbaren Ausdruck zu gewinnen. Zum anderen muß in der Simulation auf die Einführung eines detaillierten Porendiffusionsmodells verzichtet werden, da entsprechende Ansätze aufgrund der Komplexität der enthaltenen Reaktionsgeschwindigkeitsansätze vom Typ Langmuir-Hinshelwood eine Konvergenz der Lösungsverfahren verhindern. Im Modell wird lediglich die Diffusionsgeschwindigkeit der Spezies im Substrat aufgrund von Knudsen-Diffusion berücksichtigt. Der Verzicht auf ein Modell der Porendiffusion führt im Fall sehr hoher Reaktionsgeschwindigkeiten zur Berechnung etwas zu hoher Vorhersagewerte, da die Absenkung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Transportlimitierung nicht berücksichtigt wird.

Die Lösung der Gleichungssysteme mit der Simulationssoftware FEMLAB erfordert auf einem Arbeitsplatzrechner mit einer Taktfrequenz von 1 GHz Rechenzeiten in einer Größenordnung von einigen 10 Sekunden für stationäre Probleme bis zu mehreren Stunden für zeitlich hochaufgelöste instationäre Berechnungen, sowie einen Speicherbedarf von einigen hundert Megabyte Hauptspeicher. Sie sind somit auf nahezu jedem modernen Arbeitsplatzrechner durchführbar. Das in Kapitel 3.4.5 entwickelte Modell eines katalytisch aktiven Einzelkanals enthält drei separate Berechnungsdomänen, die die Gasphase beziehungsweise die katalytisch aktive Feststoffphase und den keramischen Träger nachbilden. Das Modell nutzt zur Reduktion der notwendigen Computer-Ressourcen eine angenommene Rotationssymmetrie des Wabenkanals, so daß die eigentlich dreidimensionale Geometrie eines beschichteten katalytisch aktiven Kanals durch einen zweidimensionalen halbierten axialen Querschnitt des Kanals repräsentiert wird. Die Domäne Ω_G entspricht der Gasphase, in der Konvektion und reine Gasphasendiffusion sowie Wärmeleitung in zwei Dimensionen ablaufen. Die Domäne Ω_G beginnt einige Millimeter vor den Berechnungsdomänen der Feststoffphasen, um Rückkopplung durch Diffusion und Wärmeleitung zu berücksichtigen. Chemische Reaktionen in der Gasphase brauchen im Modell nicht berücksichtigt werden, da bei der Blindmessung im Integralreaktor in Kapitel 6.1.1.1 im untersuchten Temperaturbereich von 150 bis 500°C keine nichtkatalysierten Reaktionen entdeckt werden konnten. An die Gasphase schließen sich zwei Bereiche der Feststoffphase an. Die innere Domäne Ω_K repräsentiert den Bereich des katalytisch aktiven Substrats $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, wobei der Stofftransport im Beschichtungsmaterial durch Porendiffusion erfolgt. Da das Reaktionssystem aufgrund der beteiligten Oxidation von C_3H_6 stark exotherm ist, wird der Wärmetransport in zwei Dimensionen berücksichtigt. Die Domäne Ω_T schließlich repräsentiert den katalytisch inaktiven keramischen Träger und geht lediglich über die Wärmekapazität in

das Modell ein. Ihr Sinn liegt in der Beschreibung des zusätzlichen Wärmespeichervermögens des Trägermaterials. Chemische Spezies sollen sich in dieser Domäne nicht aufhalten; lediglich die Wärmeleitung ist analog zur Gasphase in zwei Dimensionen berücksichtigt.

Die Annahme einer einheitlichen Schichtdicke des katalytisch aktiven Substrats stellt lediglich eine Näherung für das zweidimensionale Modell dar (siehe auch Kapitel 6.3.3). Ein für die Beschreibung der unterschiedlichen Beschichtungsdicke eigentlich notwendiges dreidimensionales Modell würde die zur Verfügung stehenden Ressourcen eines Arbeitsplatzrechners aufgrund der Größe des Rechengitters überfordern. Die Dichte der Diskretisierungsstellen darf speziell in der Feststoffphase Ω_K nicht zu grob gewählt werden, da je nach Reaktionstemperatur sehr hohe Konzentrationsgradienten im Substrat auftreten können. Das Finite-Elemente-Gitter kann durch adaptive Algorithmen bei numerischer Lösung an die auftretenden Gradienten angepaßt werden. Im vorliegenden Fall zeigt es sich aber, daß ein manuell angepaßtes Gitter den hohen Gradienten im Einlaßbereich des Modellkatalysators besser gerecht wird. Die Näherung der realen Strömung in der Gasphase über eine Parabel nach Gleichung 3.39 anstatt der Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen 3.33 und 3.34 reduziert die notwendigen Rechenzeiten um zwei Größenordnungen. Die letztgenannte Näherung verfälscht das Modell nicht, wie in Kapitel 7.2 durch die Simulation der realen Strömung gezeigt werden kann.

8.4.4 Simulation des stationären Zustands

Das im vorigen Kapitel diskutierte Modell des katalytisch aktiven Kanals wird zur Simulation der im Integralreaktor ermittelten Umsatz/Temperatur-Profile (Kapitel 6.5.3.2) und der Temperaturprofile (Kapitel 6.7.2) bei jeweils stationärem Betrieb des Modellkatalysators eingesetzt. Der stationäre Betriebszustand des Wabenkatalysators bei konstantem Volumenstrom (Abbildungen 7.11 und 7.12) kann mit dem eingesetzten Modell zufriedenstellend beschrieben werden. Die Umsätze von C_3H_6 (Abbildung 7.11) stimmen sehr gut mit den bei Anwesenheit von 0,5, 2 und 10 Vol.-% Sauerstoff gemessenen Werten überein. Die simulierten Umsätze von NO_x (Abbildung 7.12) folgen den Meßwerten zufriedenstellend, allerdings wird das Absinken des maximalen Umsatzes bei niedrigeren Sauerstoffkonzentrationen aufgrund der numerischen Approximation der Geschwindigkeit der Reduktion von NO_x nach Gleichung 7.11 nur bedingt richtig wiedergegeben (siehe hierzu auch die Diskussion in Kapitel 8.4.2). Die Linien gleicher Konzentration von NO in der 2D-Geometrie als Lösung des stationären Modells bei zwei ausgewählten Temperaturen am Einlaß des simulierten Kanals von 523 und 553 K (Abbildungen 7.9 und 7.10) zeigen, daß sich der genutzte Bereich im katalytisch aktiven Feststoff mit steigender Temperatur immer weiter verkleinert. Somit sinkt der Nutzungsgrad des Substrats ab. Bei sehr hohen Temperaturen nimmt nur noch der am nächsten an der Gasphase und am Katalysatoreinlaß gelegene Bereich des Feststoffs an der chemischen Reaktion teil. Die Simulationsergebnisse könnten zur Optimierung der Beschichtungsdicke des Substrats und damit zu einem vermindertem Verbrauch an Chemikalien bei der industriellen Herstellung genutzt werden.

In Abbildung 7.14 sind die simulierten Temperaturprofile in den Kanälen des Modellka-

talysators im stationären Zustand bei gewählten Volumenströmen von 4,5, 6 und 9 l/min und einer Temperatur am Katalysatoreinlaß von 523 K aufgetragen. Im Vergleich zu den experimentell ermittelten Temperaturverläufen in Abbildung 6.31 zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung, die auch die Temperaturerhöhung der Gasphase am Katalysatoreinlaß (durch der Konvektion entgegengerichtete Wärmeleitung im Modellabgas) korrekt wiedergibt. Bei $\dot{V} = 4,5$ l beträgt beispielsweise die Temperaturdifferenz zwischen der Gasphase am Eingang des Einzelkanals und dem Hauptgasstrom im Reaktorrohr sowohl im Experiment als auch in der Simulation 10 K. Die gemessenen Temperaturprofile belegen, daß das entwickelte Modell die Reaktionsgeschwindigkeit zumindest des Abbaus von C_3H_6 als Ursache der Reaktionswärme richtig voraussagt. Die simulierten Reaktionsgeschwindigkeiten der Reduktion von NO_x sind hingegen mit den Temperaturprofilen nicht verifizierbar. Die Reaktionsenthalpien der an der Konversion von NO_x beteiligten Reaktionen sind wesentlich kleiner als die Warmenentwicklung beim Abbau des C_3H_6 , so daß die Temperaturprofile völlig von der C_3H_6 -Konversion beherrscht werden. Eine in situ-Messung der Konzentrationen von NO_x ist aufgrund der geringen Volumenströme und der engen Geometrie eines Kanals nicht möglich, so daß nur auf die integralen Meßdaten zurückgegriffen werden kann.

8.4.5 Simulation des instationären Zustands

Das instationäre Modell (siehe Kapitel 3.4.6) erweitert die Stoff- und Energiebilanzen des stationären Modells um zeitabhängige Terme. Die Energiebilanz nach den Gleichungen 3.54 und 3.56 enthält im instationären Term das Produkt aus Wärmekapazität und Dichte, weswegen sich zumindest in der Feststoffphase aufgrund der hohen Wärmekapazität von Al_2O_3 beziehungsweise des keramischen Trägers der stationäre Zustand nur sehr langsam (in der Größenordnung von einigen Minuten) einstellt.

Die Simulationsrechnungen bei ausgewählten Volumenströmen von 4,5, 6 und 9 l/min (Abbildungen C.3, 7.16 und 7.17) ergeben im Vergleich zu den instationären Temperaturprofilen aus Kapitel 6.7.3, die als Verifikationsmessungen dienen, eine gute Übereinstimmung. Der für die Messungen charakteristische wellenförmige Verlauf wird durch die Simulationsergebnisse sehr gut wiedergegeben. Ebenso wird der kürzere Zeitraum bis zum Erreichen des stationären Zustands bei erhöhtem Volumenstrom aufgrund des vermehrten Stoffstroms prognostiziert. Allerdings zeigen die Simulationen auch, daß gegenüber dem realen Katalysator in etwa die doppelte Zeit bis zum Erreichen des stationären Zustands benötigt wird. So wird beispielsweise in der Simulation bei einem Volumenstrom von 6 l/min (Abbildung 7.16) der stationäre Zustand nach etwa 316 s erwartet, während das Experiment unter gleichen Randbedingungen (Abbildung 6.34 nach etwa 152 s keine wesentliche anderung im Temperaturprofil mehr zeigt. Dies ist zum einen auf die Näherung einer einheitlichen mittleren Beschichtungsdicke des Katalysatorfeststoffs im zweidimensionalen Modell zurückzuführen, die die Wärmekapazität des Feststoffs nicht korrekt wiedergeben kann. Abhilfe ist entweder durch Verringerung der angenommenen Wärmekapazität des Feststoffs im Modell zu schaffen, oder es wird für die Berechnung eine detaillierte dreidimensionale Geometrie des katalytisch aktiven Kanals benutzt. Ein Nachteil der instationären Simula-

tion sind die trotz Einsatz des effizienten Lösungsalgorithmus DASPK 2.0 von Petzold et al. [26] sehr hohen Rechenzeiten, die sich je nach Anzahl der Berechnungsschritte der Simulationszeit in der Größenordnung von etwa 1 bis 3 Stunden bewegen. Um die Konvergenz des Lösungsalgorithmus sicherzustellen, muß zudem in den Modellgleichungen der Reaktionsgeschwindigkeit 7.8 und 7.11 der Adsorptionsterm als konstant angenommen werden, was ebenso für die verlängerten Simulationszeiten verantwortlich sein könnte.

8.4.6 Simulation des Kaltstartverhaltens

In einer abschließenden Simulation wird in Kapitel 7.6 die Eignung des instationären Modells zur Berechnung des sogenannten Kaltstartverhalten in einem Kraftfahrzeug nachgewiesen. Derartige Untersuchungen sind für die Luftreinhaltung relevant, denn auch bei effizient arbeitenden Systemen wie dem 3-Wege-Katalysator gelangen beim Kaltstart von Fahrzeugen vor Erreichen einer ausreichenden Betriebstemperatur überproportional hohe Schadgasemissionen in die Umwelt. Hier können Simulationsrechnungen einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung von Gegenmaßnahmen leisten. Allerdings kann in dieser Arbeit nicht auf experimentelle Befunde zurückgegriffen werden, da ein Laborreaktor, der sehr rasche Temperaturänderungen des Modellabgases bewirken kann, nicht zur Verfügung steht. Im Prinzip könnte aber das Verfahren der in situ-Temperaturmessungen, das in dieser Arbeit für die Ermittlung von Verifikationsdaten genutzt wird (siehe Diskussion der beiden vorigen Kapitel), in den katalytisch aktiven Kanälen auch in einem solchen Reaktor angewandt werden.

In der angenommenen Situation trifft heißes Modellabgas mit einer konstanten Temperatur von 523 K auf einen Katalysator, der zum Startzeitpunkt der Simulation die Umgebungstemperatur (293 K) aufweist. Die Simulation (Abbildung 7.18) prognostiziert, daß in einer relativ kurzen Zeitspanne von etwa 244 s der stationäre Zustand erreicht wird. Der größte Teil der benötigten Wärmemenge wird durch den konvektiven Transport des heißen Modellabgases und nicht durch die chemische Reaktion zugeführt. In Abbildung 7.19 ist die vorhergesagte Abnahme der Konzentration von C_3H_6 am Katalysatorausgang dargestellt. Nach etwa 100 s Simulationszeit wird vollständiger Abbaus des C_3H_6 erwartet. Natürlich hängt die Dauer bis zum Einsetzen der katalytischen Aktivität vom Volumenstrom, der Wärmekapazität des Katalysators und der Temperatur der Abgasstroms ab. Die Annahme einer konstanten Abgastemperatur in der Simulation wird im Fall eines realen Kraftfahrzeugs nur bedingt gelten, da sich hier das Abgas parallel zum Temperaturanstieg im Motorblock und der Abgaszuleitung zum Katalysator kontinuierlich erwärmt. Trotzdem kann mit derartigen Simulationen die Auslegung von Zusatzheizungen im Abgasstrang oder am Monolithen abgeschätzt werden, so daß die Emission von unerwünschten Nebenprodukten reduziert wird. In weiteren Arbeiten sollte aber auch die Simulation mit instationären Randbedingungen im Modell untersucht werden.

9 Ausblick

Die Reduktion von NO_x mit C_3H_6 an integral betriebenen Pt/ Al_2O_3 -haltigen Wabenkatalysatoren wird sowohl im stationären als auch im instationären Zustand durch ein zweidimensionales Modell zufriedenstellend beschrieben. Allerdings sind derartige Modelle aufgrund der notwendigen Rechenzeit für die industrielle Praxis momentan nur bedingt einsetzbar. Daher sollte das entwickelte Modell in weiteren Arbeiten in sinnvoller Weise vereinfacht werden, damit auch die Rechenleistung verfügbarer Mikroprozessoren in Kraftfahrzeugen für eine quasi-echtzeitfähige Anwendung ausreicht. Als vernachlässigbare Größen kommen die detaillierte Beschreibung der Strömung und die 2D-Modellierung des Substrats in Frage. Dadurch läßt sich das mathematische Problem auf ein System von gewöhnlichen Differentialgleichungen zurückführen, das sich sehr viel schneller integrieren läßt, als dies mit einem komplexen System von partiellen Differentialgleichungen möglich ist. Diese Näherung wird für das Anwendungsziel einer verbesserten Abgasminderung im Fahrzeug ausreichen, während das in dieser Untersuchung entwickelte Modell auch für Optimierungsstrategien in der Katalysatorentwicklung geeignet erscheint. Darüberhinaus könnte durch Erweiterung des Modells um Ensemble-Berechnungen einer Vielzahl von katalytisch aktiven Kanälen eines ganzen Monolithen im Prinzip der kostenintensive Einsatz von Motorprüfstandsversuchen reduziert werden, da die genormten Abgastestzyklen bei der Erprobung von Katalysatorsystemen durch die Simulation ersetzbar erscheinen.

Literaturverzeichnis

- [1] B. R. Doos. *Greenhouse gases and climate change*. Global Environ., **1** (1997) 319–351
- [2] E. S. Lox, B. H. Engler. *Environmental Catalysis*. Handbook of Heterogeneous Catalysis, Volume 4. Wiley-VCH, Weinheim (1997)
- [3] C. Bowman. *Pollutants from combustion: gas-phase reaction mechanisms for nitrogen oxide formation and removal in combustion*. Kluwer Academic Press, Dordrecht, Norwell, New York, London (2000)
- [4] G. Poulet. *Pollutants from combustion: general description of atmospheric chemistry*. Kluwer Academic Press, Dordrecht, Norwell, New York, London (2000)
- [5] W. J. Moxim, H. Levy, P. S. Kasibhatla. *Simulated global tropospheric PAN: Its transport and impact on NO_x*. J. Geophys. Res., **101** D7 (1996) 12621–12638
- [6] R. Wunsch. *Entwicklung eines Katalysator-Reduktionsmittel-Systems zur Stickoxid-Minderung in Abgasen aus Dieselmotoren*. Dissertation, Universität Karlsruhe (1996)
- [7] C. Walz. *NO_x-Minderung nach dem SCR-Verfahren: Untersuchungen zum Einfluß des NO₂-Anteils*. Dissertation, Universität Karlsruhe (2000)
- [8] D. Stieger, W. Weisweiler. *Verfahrenstechnische Optimierung eines Ammoniak-Generators zur Bereitstellung von NH₃ für die katalysierte Stickoxid-Minderung in Diesel- Motorabgasen*. 15. Statuskolloquium des PEF im Mai 1999 am Forschungszentrum Karlsruhe, Projekt Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung. FZKA-BWPLUS, 16
- [9] I. Yenetakis, M. Konsolakis, R. Lambert, N. Macleod, L. Nalbantian. *Extraordinarily effective promotion by sodium in emission control catalysis: NO reduction by propene over Na-promoted Pt/Al₂O₃*. Applied Catalysis B: Environmental, **22** 2 (1999) 123
- [10] H. Lörch. *Katalysierte NO_x-Entfernung aus Abgasen von Diesel- und Otto-DI-Motoren mittels HC-SCR und NO_x-Speicher-Reduktions-Katalysatoren*. Dissertation, Universität Karlsruhe (1998)

- [11] M. Schneider, W. Weisweiler. *NO_x-Speicher-Reduktions-Katalysatoren zur katalysierten Reinigung von Abgasen mager betriebener Verbrennungsmotoren*. Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim (1999)
- [12] W. Weisweiler, S. Kureti. *Reinigung von Diesellabgasen nach dem C-SCR-Verfahren: Katalysatormuster für die Simultanersetzung von Stickstoffoxiden mit Ruß zu Stickstoff und Kohlendioxid*. 4. Dresdner Motorenkolloquium: Berichte und Informationen, **29** (2001) 314–320
- [13] R. Heck, R. Farrauto. *Catalytic Air Pollution Control*. Van Nostrand Reinhold, 115 Fith Avenue, New York (1995)
- [14] *Amtsblatt der EU (98/69/EG)* (1998)
- [15] V. F. Balakirev. *Cordierite: A promising ceramic material*. Inorg. Mater., **37** 8 (2001) 868–869
- [16] D. Chatterjee. *Detaillierte Modellierung von Abgaskatalysatoren*. Dissertation, Universität Heidelberg (2001)
- [17] E. U. Condon, H. Odishaw. *Handbook of physics*. McGraw-Hill, New York, Toronto, London (1958)
- [18] M. G. Lagally, G.-C. Wang, T.-M. Lu. *Chemistry and physics of solid surfaces: adsorption: island formation and adatom interactions*, Bd. 2. CRC Press, Boca Raton, Florida (1979)
- [19] L. K. Doraiswamy, M. M. Sharma. *Heterogeneous reactions: analysis, examples, and reactor design*, Bd. 1. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapur (1984)
- [20] M. Boudart, G. Djega-Mariadassou. *Kinetics of heterogenous catalytic reactions*. Princeton University Press, Princeton N.J. (1985)
- [21] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken. *Chemische Reaktionstechnik*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2. Aufl. (1992)
- [22] C. Rieckmann. *Lösung des Problems der Diffusion und Reaktion in dreidimensionalen Porennetzwerken für allgemeine Kinetiken*. Dissertation, Universität Hamburg (1997)
- [23] E. Fitzer, W. Fritz. *Technische Chemie*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong (1989)
- [24] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim (1990)
- [25] P. Knaber, L. Angermann. *Numerik partieller Differentialgleichungen*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1. Aufl. (2000)

- [26] *FEMLAB 2.1: Reference manual*. Fa. Mathworks, Stockholm (2000)
- [27] M. Griegel, T. Dornseifer, T. Neunhoeffler. *Numerische Simulation in der Strömungsmechanik*. Vieweg Verlag, Braunschweig, Wiesbaden (1995)
- [28] E. Müller-Erwein. *Computeranwendungen in der Chemischen Reaktionstechnik*. Verlag Chemie, Weinheim, New York, Basel, Cambridge (1991)
- [29] M. Iwamoto, H. Takeda. *Pulse study on reactivity of ethene adsorbed on Cu-MFI with nitrogen oxides and oxygen*. *Catalysis Today*, **27** (1996) 71
- [30] W. Held, A. Koenig, T. Richter, L. Puppe. *Catalytic NO_x reduction in net oxidizing exhaust gas*. SAE Paper 900496,
- [31] M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Yu-u, S. Shundo, N. Mizuno. *Selective reduction of NO by lower hydrocarbons in the presence of O₂ and SO₂ over copper ion-exchanged zeolites*. *Shokubai*, **32 6** (1990) 430–433
- [32] R. Burch, Millington. *Selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons under lean-burn conditions using supported platinum group metal catalysts*. *Catalysis Today*, **26** (1995) 185
- [33] R. Burch, D. Ottery. *The selective reduction of nitrogen oxides by higher hydrocarbons on Pt catalysts under lean-burn conditions*. *Applied Catalysis B: Environmental*, **13 2** (1997) 105
- [34] M. Amiridis. *The selective catalytic reduction of nitric oxide by propylene over Pt/SiO₂*. *Catalysis Today*, **42** (1998) 93
- [35] W. Weisweiler, H. Lörch. *N₂O-Entfernung bei der edelmetallkatalysierten NO_x-Reduktion aus sauerstoffhaltigen Motorabgasen*. *Chemie Ingenieur Technik*, **69 9** (1997) 1181–1183
- [36] R. Burch, T. Waitling. *The effect of promoters on Pt/Al₂O₃ catalysts for the reduction of NO by C₃H₆ under lean-burn conditions*. *Applied Catalysis B: Environmental*, **11 2** (1997) 207
- [37] S. Naito, T. Tanimoto. *The role of oxygen in the reduction of nitric oxide with propene over rhodium/alumina in an oxidizing atmosphere*. *Chemistry Letters*, **11** (1993) 1935–1938
- [38] M. Konsolakis, I. Yentekakis, A. Palermo, R. Lambert. *Optimal promotion by rubidium of the CO+NO reaction over Pt/Al₂O₃ catalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental*, **33** (2001) 293–203
- [39] M. Ikeda, S. Takemisha, T. Tago, M. Kishida, K. Wakabayashi. *Preparation of size-controlled Pt catalysts supported on alumina*. *Catalysis Letters*, **58** (1999) 4

- [40] F. Jayat, C. Lembacher, U. Schubert, J. Martens. *Catalytic NO_x reduction in lean burn exhaust over Pt/silica catalysts with controlled Pt particle size*. Applied Catalysis B: Environmental, **21** 3 (1999) 221
- [41] T. Nakatsuji, R. Yasukawa, K. Tabata, K. Ueda, M. Niwa. *A highly durable catalytic NO_x reduction in the presence of SO_x using periodic two steps, an operation in oxidizing conditions and a relatively short operation in reducing conditions*. Applied Catalysis B: Environmental, **21** 2 (1999) 121
- [42] K. Bethke, D. Alt, M. Kung. *NO reduction by hydrocarbons in an oxidizing atmosphere over transition metal-zirconium mixed oxides*. Catalysis Letters, **25** (1994) 37
- [43] X. Feng, W. K. Hall. *FeZSM-5: A durable SCR catalyst for NO_x removal from combustion streams*. Journal of Catalysis, **166** (1997) 368–376
- [44] H.-Y. Chen, W. M. H. Sachtler. *Promoted Fe/ZSM-5 catalysts prepared by sublimation: de- NO_x activity and durability in H_2O -rich streams*. Catalysis Letters, **50** (1998) 125–130
- [45] R. Burch, P. Millington, A. Walker. *Mechanism of the selective reduction of nitrogen monoxide on platinum-based catalysts in the presence of excess oxygen*. Applied Catalysis B: Environmental, **4** (1994) 65
- [46] B. Engler, J. Leyrer, E. Lox, K. Ostgathe. *Catalytic reduction of nitrogen oxide in diesel exhaust gas*. CAPoC (Catalysis and Automotive Pollution Control), **3**
- [47] G. Bamwenda, A. Ogata, A. Obuchi, J. Oi, K. Mizuno, J. Skrzypek. *Selective reduction of nitric oxide with propene over platinum-group based catalysts: studies of surface species and catalytic activity*. Applied Catalysis B: Environmental, **6** 4 (1995) 311
- [48] Y. Tanaka. *Intermediacy of organonitro and nitrite surface species in selective reduction of nitrogen monoxide by propene in the presence of excess oxygen over silica-supported platinum*. Applied Catalysis B: Environmental, **4** 1 (1994) 65
- [49] V. I. Savchenko, N. I. Efremova. *On the kinetics of oxygen adsorption over stepped Pt surface*. React. Kinet. Catal. Lett., **56** 1 (1995) 97–105
- [50] R. Burch, P. Foenaserio, T. Watling. *Kinetics and mechanism of the reduction of NO by n -octane over Pt/Al_2O_3 under lean-burn conditions*. Journal of Catalysis, **176** (1998) 204
- [51] R. Burch, J. Sullivan, T. Watling. *Mechanistic considerations for the reduction of NO_x over Pt/Al_2O_3 and Al_2O_3 catalysts under lean-burn conditions*. Catalysis Today, **42** (1998) 13–23
- [52] R. Burch. *Mechanistic considerations for the reduction of NO_x over Pt/Al_2O_3 and Al_2O_3 catalysts under lean-burn conditions*. Catalysis Today, **42**(1998) 13

- [53] T. Okuhara, Y. Hasada, M. Misono. *In situ diffuse reflectance IR of catalytic reduction of nitrogen oxides by propene in the presence of oxygen over silica-supported platinum*. Catalysis Today, **35** 1–2 (1997) 83
- [54] M. Amiridis. *Kinetic and in-situ FTIR studies of the selective catalytic reduction of NO by propylene over supported Pt Catalysts*. Symposium on reduction of NO_x and SO_x from combustion sources presented before the Division of Petroleum Chemistry, incl. 214th national meeting of the American Society, Las Vegas, NV, 7.-11. Sep. 1997
- [55] C. Rottländer, R. Andorf, C. Plog, B. Krutzsch, M. Baerns. *Selective NO reduction by propane and propene over a Pt/ZSM-5 catalyst: A transient study of the reaction mechanism*. Applied Catalysis B: Environmental, **11** 1 (1997) 49
- [56] F. Garin, P. Girard, S. Ringler, G. Maire, N. Davias. *Mechanistic studies of NO_x reduction reactions under oxidative atmosphere on alumina supported 1 wt% Pt and 1 wt% Zn catalysts (Part I)*. Applied Catalysis B: Environmental, **20** (1999) 205
- [57] F. Garin, P. Girard, S. Ringler, G. Maire, N. Davias. *Mechanistic studies of NO_x reduction reactions under oxidative atmosphere on alumina supported 0.2 wt% Pt catalyst treated under microwave (Part II)*. Applied Catalysis B: Environmental, **20** (1999) 219
- [58] T. Hagen. *Technische Katalyse*. Verlag Chemie, Weinheim, 1. Aufl. (1996)
- [59] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. *Surface area and pore texture of catalysts*. Catalysis Today, **41** 1–3 (1998) 207–219
- [60] J. Seifert, G. Emig. *Mikrostrukturuntersuchungen an porösen Feststoffen durch Physisorptionsmessungen*. Chem.-Ing.-Tech., **59** 6 (1987) 475–484
- [61] P. N. Clough, B. A. Thrush. *Mechanism of chemiluminescent reaction between nitric oxide and ozone*. Trans. Faraday Soc., **63** 4 (1967) 915–925
- [62] M. Ascherfeld, W. Fabinski, R. Vogt. *Erweiterte Möglichkeiten und Anwendungen mit dem NDIR-Fotometer Uras 10E*. Technisches Messen, **57** (1990) 1
- [63] R. M. A. Kocache. *The measurement of oxygen by its paramagnetic property*. Tech. Mech. Gas Sens., **1** (1991) 198–216
- [64] M. Baerns, M. Hofmann, A. Renken. *Chemische Reaktionstechnik*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2. Aufl. (1992)
- [65] M. Schneider. *Katalysierte Schadstoffminderung in Abgasen moderner Verbrennungsmotoren mittels NO_x-Speicher-Reduktions-Katalysatoren*. Dissertation, Universität Karlsruhe (1999)

-
- [66] F. Zaera, D. Chrysostomo. *Propylene on Pt(111). Part 1. Characterization of surface species by infrared spectroscopy*. Surf. Sci., **457** 1–2 (2000) 71–88
- [67] A. M. Gabelnick, J. L. Gland. *Propylene deep oxidation on the Pt(111) surface: temperature programmed studies over extended coverage ranges*. Surf. Sci., **440** 3 (1999) 340–350
- [68] D. Dahlgren, J. C. Hemminger. *Decomposition of nitrogen dioxide to nitrogen monoxide and oxygen on platinum(111)*. Surf. Sci., **123** 2–3 (1982) L739–L742
- [69] C. N. Satterfield. *Mass transfer in heterogenous catalysis*. M.I.T. Press, Cambridge (1981)
- [70] J. Millat, J. Dymond, C. A. Nieto de Castro. *Transport properties of fluids*. Cambridge University Press, Cambridge (1996)
- [71] *VDI-Wärmeatlas*. 7. VDI-Verlag, Düsseldorf (1994)
- [72] S. Kureti. *Synthese und Charakterisierung von oberflächenreichem Aluminiumoxid-Xerogel*. Dissertation, Universität Karlsruhe (2000)
- [73] J. Taylor. *Fehleranalyse*. 1. Verlag Chemie, Weinheim (1988)
- [74] W. Vauck, H. Müller. *Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik*. 10. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1994)

A Abkürzungen, Formelzeichen und Indizes

A.1 Abkürzungen

BET	Brunauer-Emmett-Teller
CLD	Chemilumineszenz-Detektor
CPU	(engl.) Central Processing Unit, Mikroprozessor
ECE	(engl.) Economic Comission of Europe
NDIR	nichtdispersive Infrarotspektroskopie
NO _x	abkürzende Bezeichnung für die Stickstoffoxide NO + NO ₂
PAN	Peroxyacetylnitrat
RG / SV	Raumgeschwindigkeit / (engl.) Space Velocity
SAE	(engl.) Society of Automotive Engineering
HC-SCR	(engl.) Hydrocarbon Selective Catalytic Reduction

A.2 Formelzeichen

A_{Kat}	aktive Oberfläche des Pt	[m ²]
$A(i)$	Ausbeute der Spezies i	
B_{Kat}	Beladung mit Substrat	[%]
c	Konzentration in der Gasphase	[mol/l]
c_p, c_p^s	spezifische Wärme der Gasphase und des Substrats	[kJ/(kg K)]
D_{eff}, D_{eff}^s	effektiver Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
D_g	binärer Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
d_K	Durchmesser eines Wabenkanals	[m]
d_p	mittlerer Porendurchmesser	[m]
H	Hesse-Matrix	
H_R	Wärmeproduktionstherm	[kJ/(m ³ s)]
J	Jacobi-Matrix	
k	Geschwindigkeitskonstante	[mol/(m ² _{Kat} s)]

L	Katalysatorlänge	[m]
m	Masse	[kg]
n	Stoffmenge	[mol]
p	Druck	[Pa]
Q	Wärmefluß	[J/s]
R	Gaskonstante	[J/(K mol)]
r	Radius	
$r(i)$	Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich der Komponente i	[mol/(m ² _{Pt} s)]
$S_{\text{BET},i}$	BET-Oberfläche der Katalysatorprobe i	[m ² /g]
$S(i)$	Produktselektivität der Komponente i	
T	Temperatur der Gasphase	[°C,K]
t	Zeit	[s]
$U(i)$	Umsatz der Komponente i	
u_{ein}	mittlere Strömungsgeschwindigkeit	[m/s]
\dot{V}	Volumenstrom	[l/min]
X	Jacobimatrix beim Parameterschätzverfahren	
$x(i)$	Molenbruch der Spezies i	
y_i	Reaktionsgeschwindigkeit beim Parameterschätzverfahren	[mol/(g _{Kat} s)]
z	axiale Katalysatorkoordinante	[m]
β	Aufheizgeschwindigkeit	[K/min]
η	dynamische Viskosität	[Pa·s]
ε_p	Relatives Porenvolumen des Katalysators	
ε	Kraftkonstante	[N/m]
λ_g	Wärmeleitkoeffizient in der Gasphase	[kJ/(m s K)]
λ_{eff}	effektiver Wärmeleitkoeffizient in der Feststoffphase	[kJ/(m s K)]
τ	mittlere Verweilzeit	[s]
θ_i	Oberflächenbelegungsgrad der Spezies i	
ρ, ρ^s	Dichte	[kg/m ³]
σ	Modellvarianz	

A.3 Indizes

0	Grundzustand
a	Aktivierung
ads	Adsorption
aus	nach Katalysator/Reaktor
des	Desorption
ein	vor Katalysator/Reaktor

<i>ges</i>	gesamt
<i>i, k</i>	Komponenten
<i>Kat</i>	Katalysator
<i>Subs</i>	Substrat
<i>Por</i>	Porosität

B Berechnungen und Tabellen

B.1 Fehlerbetrachtung der Gasanalytik

Der Gesamtfehler $|\sigma_y^2|$ einer Funktion $y = f(x_1, \dots, x_n)$ läßt sich mit dem Fehlerfortpflanzungsgesetz nach Gleichung B.1 beschreiben [73].

$$|\sigma_y^2| = \sum_{i=1}^n |\sigma_{x_i}^2| \cdot \left| \frac{\partial f(x_i)}{\partial x_i} \right| \quad (\text{B.1})$$

Für die in dieser Untersuchung angewandte Berechnung des Umsatzes U_i der Gaskomponenten NO_x beziehungsweise C_3H_6 nach den Gleichungen 3.25 und 3.26 errechnet sich der absolute Fehler des Umsatzes U_i mit Gleichung B.2, die analog auch für den Umsatz des Propens $U_{\text{C}_3\text{H}_6}$ gilt.

$$|\sigma_{U_{\text{NO}_x}}^2| = |\sigma_{c_{\text{NO}_x, \text{ein}}}^2| \cdot \left| \frac{c_{\text{NO}_x, \text{aus}}}{c_{\text{NO}_x, \text{ein}}^2} \right| + |\sigma_{c_{\text{NO}_x, \text{aus}}}^2| \cdot \left| \frac{-1}{c_{\text{NO}_x, \text{ein}}} \right| \quad (\text{B.2})$$

Für die berechnete Reaktionsgeschwindigkeit nach Gleichung 3.32 ergibt sich der absolute Fehler nach Gleichung B.3, wobei die absoluten Fehler der Katalysatormasse $|\sigma_{m_{\text{Kat}}}^2|$, des Volumenstroms $|\sigma_{\dot{V}}^2|$ und der Fehler der Gasdosierung $|\sigma_{c_{\text{NO}_x, \text{ein}}}^2|$ gegenüber der Ungenauigkeit der Analytik in guter Näherung vernachlässigt werden können.

Mit dem absoluten Fehler $|\sigma_{c_{\text{NO}_x, \text{aus}}}^2| = 5 \text{ ppm}$ für die Analytik (Herstellerangabe) ergibt der relative Fehler $\sigma_{U_{\text{NO}_x}, r} = 100 \cdot \frac{\sigma_{U_{\text{NO}_x}}}{U_{\text{NO}_x}}$ die Fehlerkurve in Abbildung B.1. Man erkennt, daß nur bei Umsätzen größer 10% der Fehler unter 5% liegt.

$$|\sigma_{r_{\text{NO}}}^2| = |\sigma_{c_{\text{NO}_x, \text{ein}}}^2| \cdot \left| -\frac{\dot{V} \cdot c_{\text{NO}_x, \text{ein}} - 2 c_{\text{NO}_x, \text{aus}}}{m_{\text{Kat}}} \right| + |\sigma_{c_{\text{NO}_x, \text{aus}}}^2| \cdot \left| -\frac{\dot{V} \cdot c_{\text{NO}_x, \text{ein}}}{m_{\text{Kat}}} \right| \quad (\text{B.3})$$

Für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit ist der relative Fehler nach Gleichung B.3 in Abbildung B.2 aufgetragen.

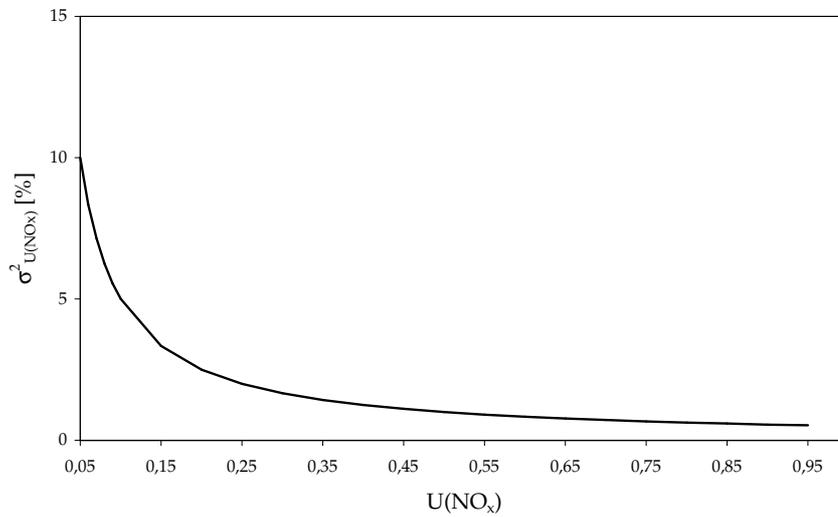


Abb. B.1: Relativer Fehler bei der Berechnung des Umsatzes von NO_x in Abhängigkeit vom NO_x-Umsatz

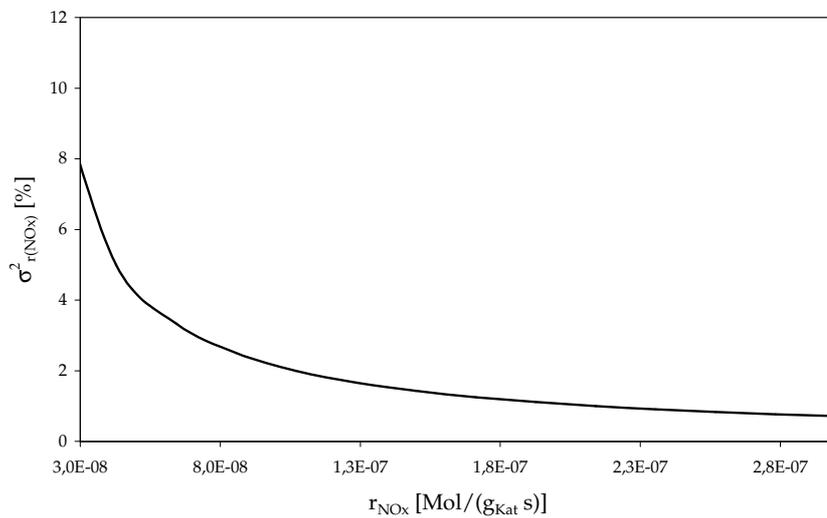


Abb. B.2: Relativer Fehler bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit r_{NO} in Abhängigkeit von r_{NO}

B.2 Berechnung der Reynolds-Zahl

Die Reynoldszahl ist als dimensionslose Kenngröße ein Maß für das Strömungsverhalten von Fluiden. Sie ist definiert nach Gleichung B.4.

$$Re = \frac{u \cdot l}{\nu} \quad (\text{B.4})$$

ν bezeichnet die kinematische Viskosität des Fluids, die mit $\eta = \nu \cdot \rho$ auch durch die dynamische Viskosität η ersetzt werden kann. In guter Näherung kann für die verwendeten Modellabgase als Stickstoff/Luft-Gemischen mit den Daten für Luft bei $T = 293 \text{ K}$ gerechnet werden ($\nu = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $\rho = 1,361 \text{ kg/m}^3$, $\eta = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) [74]. Sowohl die Rohrreaktoren aus Quarzglas als auch die Kanäle im Wabenkörper der Modellkatalysatoren sind nahezu kreisförmige Rohre, so daß Ihr Innendurchmesser die charakteristische Länge l vorgibt.

B.3 Kinetische Parameter des approximierten Reaktionsgeschwindigkeitsansatzes der Reduktion von NO_x

Tab. B.1: Formale kinetische Parameter für den approximierten Reaktionsgeschwindigkeitsansatz nach Gleichung 7.11

kin. Parameter	Wert	Standardabweichung	Einheit
k'_{diss}	$9,2 \cdot 10^5$	$\pm 1 \cdot 10^5$	$[\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}]$
$E_{a,ox}$	183	± 10	$[\text{kJ}/\text{mol}]$
K_{NO}	$3,5 \cdot 10^5$	$\pm 0,7 \cdot 10^5$	$[\text{l}/\text{mol}]$
$K_{C_3H_6}$	$6,3 \cdot 10^5$	$\pm 1,1 \cdot 10^5$	$[\text{l}/\text{mol}]$
K_{O_2}	$3,6 \cdot 10^5$	$\pm 1,0 \cdot 10^5$	$[\text{l}/\text{mol}]$
k'_{O_2}	$7,2 \cdot 10^7$	$\pm 1 \cdot 10^7$	$[-]$
E_{a,O_2}	100	± 3	$[\text{kJ}/\text{mol}]$
x	4	$\pm 0,24$	$[-]$
n	3	$\pm 0,11$	$[-]$
σ^2	$4,3 \cdot 10^{-8}$		

C Abbildungen

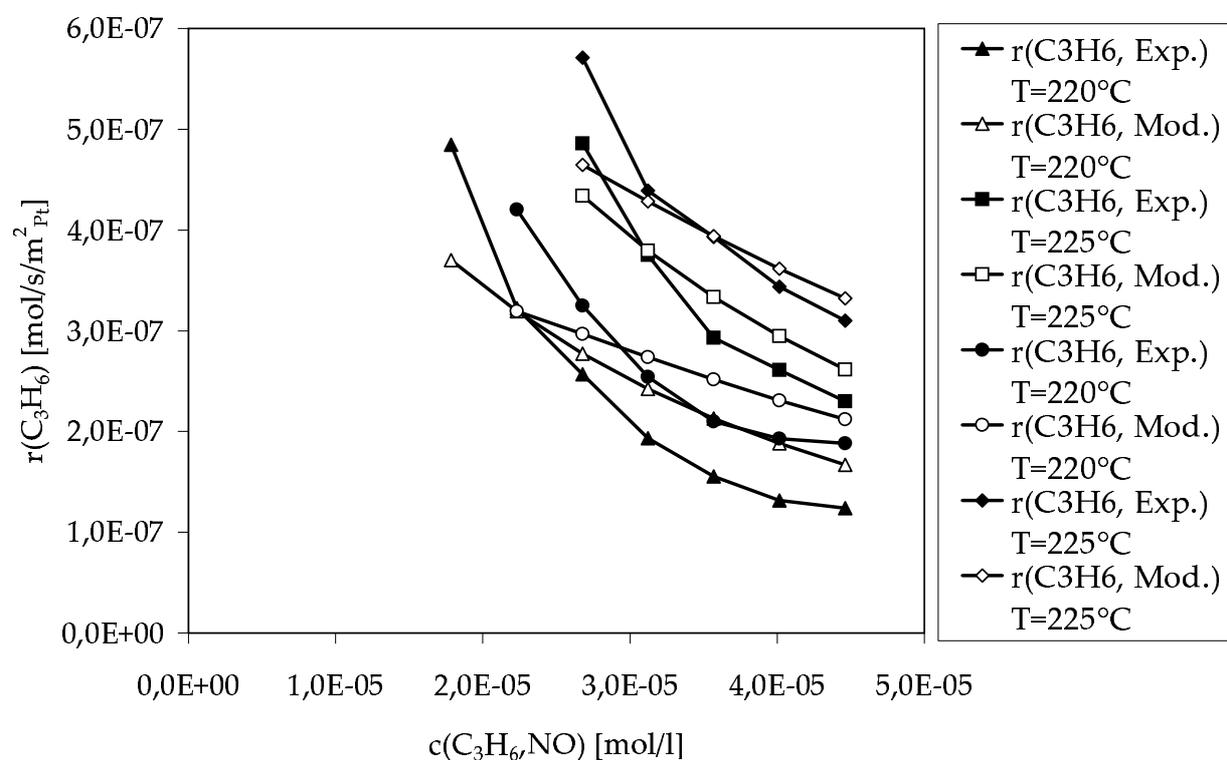


Abb. C.1: Vergleich der experimentell ermittelten mit den modellierten Reaktionsgeschwindigkeiten der Konversion von C_3H_6 in Abhängigkeit von der Konzentration von NO - und C_3H_6 bei der Reduktion von NO_x mittels C_3H_6 im Kreislaufreaktor

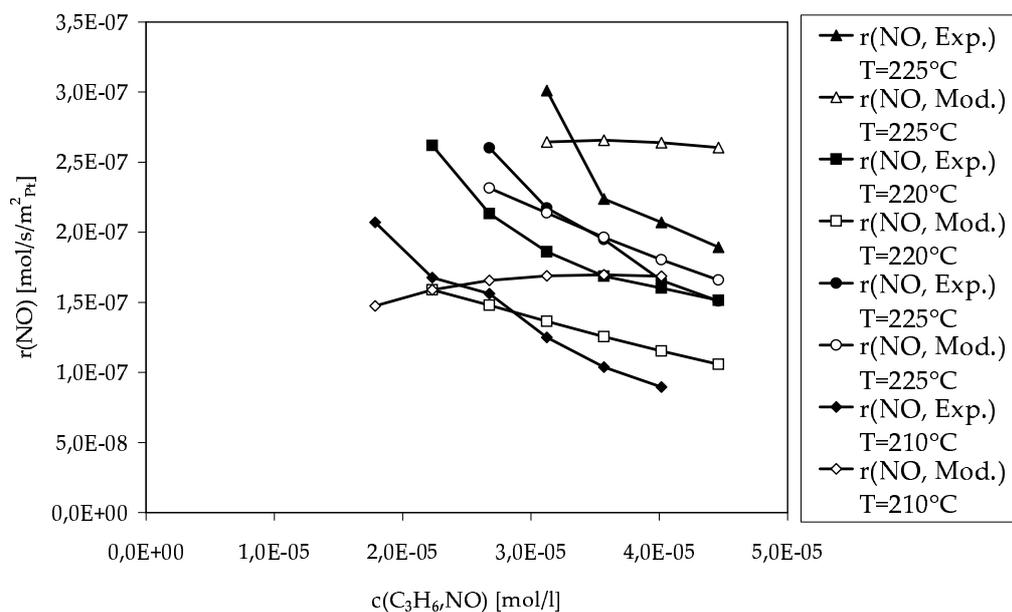


Abb. C.2: Vergleich der experimentell ermittelten mit den modellierten Reaktionsgeschwindigkeiten der Konversion von NO_x in Abhängigkeit von der Konzentration von NO - und C_3H_6 bei der Reduktion von NO_x mittels C_3H_6 im Kreislaufreaktor

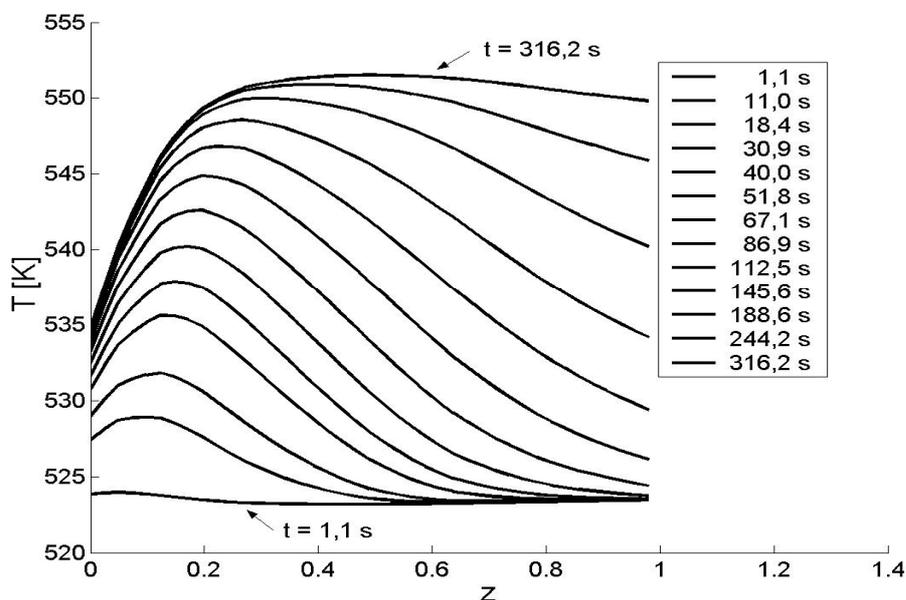


Abb. C.3: Simulierte Temperaturprofile entlang der zentralen Achse in der Gasphase zu ausgewählten Simulationszeiten t [s] mit dem instationären 2D-Modell bei $\dot{V} = 4,5 \text{ l/min}$ und $T_{\text{ein}} = 523 \text{ K}$

Lebenslauf

Persönliche Angaben	Name	Erik Frank
	Geboren am	21.09.1968 in Pforzheim
	Familienstand	ledig
Schulausbildung	06/1975-07/1979	Grundschule Pforzheim
	08/1979-06/1988	Reuchlin-Gymnasium Pforzheim
Wehrdienst	07/1988-09/1989	Topographiebatterie Ulm
Studium	10/1989-09/1990	2 Fachsemester Informatik
	10/1990-12/1997	Studium der Chemie Schwerpunkt: Technische Chemie Abschluß: Diplom-Chemiker
Promotion	01/1998-04/2002	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für chemische Technik der Universität Karlsruhe
