

Detallierte Modellierung von Abgaskatalysatoren

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich - Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Daniel Chatterjee
aus Konstanz

Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Warnatz
Prof. Dr. Jürgen Wolfrum
Tag der mündlichen Prüfung: 13.06.2001

**Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen
Ruprecht - Karls - Universität Heidelberg
2001**

IN A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich - Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Physiker Daniel Chatterjee
aus Konstanz

Tag der mündlichen Prüfung: 13.06.2001

T h e m a

Detaillierte Modellierung von Abgaskatalysatoren

Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Warnatz
Prof. Dr. Jürgen Wolfrum

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Physikalisch-chemische Grundlagen	10
2.1	Erhaltungsgleichungen	10
2.1.1	Kontinuitätsgleichung	11
2.1.2	Bilanz für die Teilchenmassen	12
2.1.3	Impulserhaltung	12
2.1.4	Energieerhaltung	13
2.1.5	Zustandsgleichung	13
2.2	Erhaltungsgleichungen an der Phasengrenze	14
2.2.1	Massenströme an der Phasengrenze	15
2.2.2	Temperatur an der Phasengrenze	15
2.2.3	Oberflächenbedeckung	16
2.3	Transportprozesse in der Gasphase	17
2.3.1	Diffusion	17
2.3.2	Viskosität	19
2.3.3	Energietransport	19
2.4	Porendiffusion	20
2.4.1	Molekulare Diffusion	20
2.4.2	Knudsen-Diffusion	21
2.5	Thermodynamische Größen	21
2.5.1	Thermochemie in der Gasphase	21
2.5.2	Thermochemie an der Oberfläche	22
2.6	Reaktionskinetik	23
2.6.1	Elementarreaktionen	23
2.6.2	Reaktionen in der Gasphase	24

2.6.3	Heterogene Reaktionen	25
2.6.4	Reaktionsmechanismen an Oberflächen	27
3	Numerische Simulation	30
3.1	Hintergründe	30
3.2	Modellierung eines Monolithkanals	32
3.2.1	Reales Strömungsrohr (BL-Modell)	34
3.2.2	Ideales Strömungsrohr/Idealer Rührkessel (PFTR-Modell)	36
3.2.3	Massentransportkoeffizienten	39
3.3	Porendiffusionsmodelle	41
3.3.1	Reaktions-Diffusionsgleichung (detailliertes Washcoatmodell)	42
3.3.2	Effektivitätskoeffizienten (vereinfachtes Diffusionsmodell) .	43
3.3.3	Effektiver Diffusionskoeffizient	44
3.4	Lösungsverfahren	46
3.5	Sensitivitätsanalyse	46
3.6	Struktur der Programmpakete	47
4	HC-SCR auf Pt/Al₂O₃	50
4.1	Hintergrund	50
4.2	Reaktionsmechanismus	52
4.2.1	C ₃ H ₆ -Oxidation	53
4.2.2	NO-Oxidation	56
4.2.3	NO-Reduktion	57
4.3	Validierungsexperimente	59
4.4	NO-Oxidation	60
4.4.1	NO-Oxidation im Integralreaktor	61
4.4.2	Transporteinfluß auf die NO-Oxidation	63
4.4.3	Vergleich der Washcoatmodelle	64
4.5	C ₃ H ₆ -Oxidation	65
4.5.1	C ₃ H ₆ -Oxidation im Kreislaufreaktor	65
4.5.2	Sensitivitätsanalyse	67
4.5.3	C ₃ H ₆ -Oxidation im Integralreaktor	69
4.5.4	Transporteinfluß auf die C ₃ H ₆ -Oxidation	71
4.5.5	Vergleich der Transportmodelle	73
4.6	HC-SCR	75

4.6.1	HC-SCR im Kreislaufreaktor	75
4.6.2	Einfluß von NO auf die C ₃ H ₆ -Oxidation	77
4.6.3	HC-SCR im Integralreaktor	79
4.6.4	Transporteinfluß auf die HC-SCR	86
4.6.5	Vergleich der Transportmodelle	87
5	3-Wege-Katalysator	90
5.1	Hintergrund	90
5.2	Reaktionsmechanismus	92
5.3	Validierungsexperimente	94
5.4	Simulationsergebnisse	96
5.4.1	Umsatzverhalten	97
5.4.2	Kopplung zwischen Gasphase und Oberfläche	100
5.4.3	λ-Fenster	103
6	Zusammenfassung und Ausblick	105
A	Ermittlung kinetischer Daten aus TPD Experimenten	122
B	HC-SCR: Reaktionsmechanismen	124
B.1	Bildungsenthalpien	124
B.2	HC-SCR Mechanismus	126
C	3-Wege-Katalysator: Reaktionsmechanismen	129

Kapitel 1

Einleitung

Die Verbrennung fossiler Energieträger in Industrie, Haushalten und Verkehr ist heutzutage die Grundlage für Wohlstand und Mobilität. Nachteilig ist die damit verbundene Belastung der Umwelt durch Luftschadstoffe. Von besonderer Bedeutung für die Umweltbelastung sind Stickstoffoxide (NO , N_2O und NO_2), Kohlenmonoxid (CO), flüchtige organische Verbindungen (VOC), Schwefeldioxid (SO_2) und Rußpartikel. Diese Schadstoffe können insbesondere in Ballungszentren gesundheitsrelevante Größenordnungen erreichen. Im globalen Maßstab führt der zunehmende Ausstoß an Luftschadstoffen zu einer Veränderung der Zusammensetzung der Erdatmosphäre, was für die globale Erwärmung (Treibhauseffekt), den Abbau der Ozonschicht und die Zunahme der Konzentration von troposphärischem Ozon verantwortlich gemacht wird. Im Hinblick auf den Treibhauseffekt, erweist sich insbesondere die Kohlendioxidkonzentration (CO_2) als eine kritische Größe des atmosphärischen Strahlungsgleichgewichtes.

Die Wechselwirkungen der Schadstoffe in der Atmosphäre ist komplex. Beispielhaft hierfür ist in Abbildung 1.1 der schematische Überblick über die chemische Umsetzung der emittierten Stickoxide in der Atmosphäre gezeigt. Stickstoffmonoxid (NO) wird durch Ozon schnell zu Stickstoffdioxid (NO_2) umgesetzt. Die Reaktion mit anderen Radikalen (OH , HO_2) führt zur Bildung von HNO_2 oder HNO_3 und trägt somit zum sauren Regen bei. Die photolytische Zersetzung von Stickstoffdioxid produziert Sauerstoffradikale, die mit dem Luftsauerstoff sofort zu Ozon abreagieren. Das dabei entstehende Stickstoffmonoxid bildet in einer Folgereaktion mit dem Ozon bzw. Luftsauerstoff wieder Stickstoffdioxid. Das photostationäre Gleichgewicht zwischen NO , NO_2 und O_3 ist von der eingestrahlten

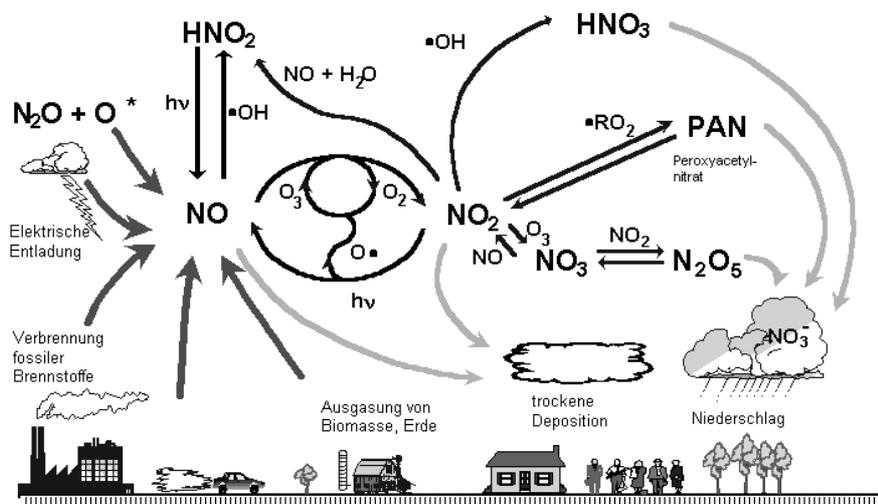


Abbildung 1.1: Chemische Umsetzung von NO_x in der Atmosphäre [1,2]

Lichtintensität und dem Verhältnis von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid abhängig. Dieser Prozess ist der Hintergrund für die in den letzten Jahren verstärkt beobachteten hohen bodennahen Ozongehalte im Sommer. Toxisch für Lebewesen ist der Reizstoff Peroxyacetylnitrat (PAN), welcher durch Reaktion des Stickstoffdioxids mit Peroxyradikalen gebildet wird [1,2]. Ein detaillierter Überblick über den Einfluss der Luftschadstoffe auf Umwelt und Gesundheit findet sich in [3] und [4].

Eine Hauptquelle der emittierten Schadstoffe ist der Straßenverkehr. Tabelle 1.1 zeigt die Emissionswerte in Europa und den Anteil des Straßenverkehrs daran. Um den Schadstoffausstoß des Straßenverkehrs zu reduzieren, begann 1970 der Gesetzgeber in den USA, Grenzwerte für den Ausstoß von Stickoxiden, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen (HC) festzulegen. Durch motorische Verbesserungen konnten diese Grenzwerte zunächst eingehalten werden. Die Verschärfung der Grenzwerte, insbesondere in Kalifornien, machte ab 1976 eine Abgasnachbehandlung durch Katalysatoren erforderlich [5]. In Europa wurden 1985 Abgasgrenzwerte [6] eingeführt, was auch innerhalb des europäischen Marktes die Ausstattung von Serienfahrzeugen mit Abgaskatalysatoren erforderte.

Stand der Technik für die Abgasnachbehandlung beim Otto-Motor ist der 3-Wege-Katalysator. Dieser Katalysator verwendet als katalytisch aktive Materialien Kombinationen aus Edelmetallen (Platin/Rhodium oder Palladium/Rhodium). Mit Hilfe dieses Katalysators ist es möglich, die Schadstoffe NO, CO und HC si-

	NO _x	CO	VOC	SO ₂
Gesamtemissionen [1000 Tonnen]	11932	40964	13807	9386
Anteil des Straßenverkehrs	40%	56%	31%	4%

Tabelle 1.1: Anteil des Straßenverkehrs an den Gesamtemissionen in Europa (1996) [7]

multan zu reduzieren. Damit die simultane Konversionseffizienz optimal ist, muß die Abgaszusammensetzung in einem schmalen „Fenster“ um den stöchiometrischen Punkt liegen. Das Einhalten dieses Arbeitsbereiches wird heutzutage durch einen Regelkreis, bestehend aus Lambdasensor und Motorelektronik, gewährleistet [8].

Dem Aufheizverhalten des Katalysators wird in letzter Zeit verstärkt Beachtung geschenkt. Der Hintergrund ist, daß der Katalysator erst ab einer Betriebstemperatur von ca. 570 K aktiv ist. Ein Großteil der Gesamtemissionen entsteht deshalb beim Kaltstart. In den neuen Testzyklen werden die Emissionen beim Kaltstart berücksichtigt [6], was eine Weiterentwicklung und Optimierung der verwendeten Abgasnachbehandlungssysteme erfordert.

Trotz der stetig verbesserten Abgasreinigungstechnik stellt die wachsende Fahrzeugflotte in Industrie- und Schwellenländern ein Problem dar. Deshalb ist zur Senkung der Rohemissionen (Emissionen vor der Abgasnachbehandlung) auch eine Verbrauchsreduzierung bzw. Effizienzsteigerung der verwendeten Verbrennungsmotoren erforderlich. Dieser Anspruch läßt sich am besten durch Mager- bzw. Diesel-Motoren verwirklichen. Ein Problem bereitet hierbei die Reduzierung der NO_x-Emissionen. Aufgrund des hohen Sauerstoffgehaltes der Abgase ist die herkömmliche Abgasreinigung mittels 3-Wege -Katalysator nicht anwendbar. Da motorische Maßnahmen (verbesserte Einspritzsysteme, Abgasrückführung) alleine nicht ausreichen werden, um die gesetzlichen Grenzwerte in Zukunft zu erfüllen, ist die Entwicklung eines Abgasnachbehandlungssystems zur NO_x-Reduktion (DeNOx) ein aktuelles Forschungsthema [2, 8].

Neben Ansätzen wie der NO_x-Reduktion mittels nicht-thermischer Plasmaentladung [9] basieren alle anderen derzeit untersuchten Konzepte auf der Verwendung von Katalysatoren. Der Mangel an Reduktionsmitteln in sauerstoffreichen Abgasen soll durch Zugabe desselben umgangen werden.

Bei dem sogenannten SCR-Verfahren (**S**elective **C**atalytic **R**eduction) wird Ammoniak (NH_3) als Reduktionsmittel verwendet. Eine technische Hürde stellt neben der Dosierungsstrategie die Bereitstellung des Ammoniaks dar. Da die Mitführung gasförmigen Ammoniaks in einem mobilen Fahrzeug nur schwer möglich ist, wird in vielen Forschungsvorhaben versucht, NH_3 in-situ zu generieren [10].

Ein eleganterer Weg wäre die Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel, welche aus dem Kraftstoff gewonnen werden sollen. Die Suche nach Katalysatoren für dieses sogenannte HC-SCR Verfahren ist Gegenstand der aktuellen Forschung. Die bis jetzt untersuchten Materialien (Edelmetalle, ionenaustauschte Zeolithe) haben allerdings mit geringer Produktselektivität bezüglich der N_2 -Bildung, oder mangelnder Stabilität zu kämpfen [2].

Für sogenannte Mager-Mix-Motoren existiert das Konzept des Speicherkatalysators. In der mageren Betriebsphase des Motors, wird NO_x im Katalysator eingespeichert. Zur Regeneration des Katalysators muß der Motor für einige Sekunden mit stöchiometrischem bzw. fettem Gemisch betrieben werden. Um den Verbrauchsvorteil, bei gleichzeitiger Einhaltung der Emissionsgrenzen zu erhalten, muß das Gesamtsystem aus Motorregelung und Speicherkatalysator betrachtet und optimiert werden.

Inhalt und Ziel der Arbeit

Die immer strenger werdenden Abgasnormen erfordern eine stetige Weiterentwicklung und Verbesserung der verwendeten Abgasnachbehandlungssysteme. Wie bereits angesprochen, stellt insbesondere die NO_x -Reduktion im mageren Abgas ein Problem dar. Die Entwicklung eines Abgaskatalysators ist ein komplexer Prozeß, bestehend aus der Optimierung der unterschiedlichen physikalischen und chemischen Parameter. Neben der Auswahl des katalytischen Materials beeinflussen bereits einfache Größen wie Länge, Zelldichte und Anströmung der verwendeten Monolithen oder die Beladung mit katalytisch aktivem Material das Verhalten des Katalysators.

Die numerische Simulation ist ein hilfreiches Werkzeug zur Optimierung bestehender Verfahren durch Bestimmung geeigneter Prozeßparameter. Bei der Entwicklung neuer Verfahren helfen Simulationen bei der Auswahl und Interpretation von Versuchsergebnissen. Des weiteren führen Simulationen, wenn sie auf physikalisch und chemisch korrekten Grundmodellen basieren, zu einer verbesserten

Kenntnis der im System ablaufenden Prozesse und bieten damit die Möglichkeit, die Eigenschaften des Katalysators zielgerichtet zu verbessern.

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Entwicklung von Modellen und Computerprogrammen zur numerischen Simulation der Abgaskonversion in monolithischen Abgaskatalysatoren. Der Schwerpunkt liegt hierbei in der Entwicklung und Validierung eines Oberflächenreaktionsmechanismus des Reaktionssystems C_3H_6 , CO , CO_2 , NO , NO_2 , N_2O , N_2 , O_2 auf Pt/Al_2O_3 unter mageren Bedingungen (HC-SCR) und der Modellierung der Transportprozesse in einem Einzelkanal des Monolithen. Die Wahl des Katalysatorsystems Pt/Al_2O_3 ergibt sich aus der Tatsache, daß Platin in allen in der Einführung genannten Katalysatorkonzepten zur Abgasmachbehandlung verwendet wird. Außerdem ermöglicht die Verwendung von Pt/Al_2O_3 die vollständige Charakterisierung des Katalysators, im Gegensatz zur Verwendung kommerzieller Katalysatoren.

In einem zweiten Schritt wird der erstellte HC-SCR Reaktionsmechanismus um Oberflächenreaktionen von NO , CO und O_2 auf Rhodium erweitert. Dieser erweiterte Reaktionsmechanismus wird anhand der Simulation eines kommerziellen 3-Wege-Katalysators validiert. Hierdurch wird auch die Übertragbarkeit des Platin- Reaktionsmechanismus auf verschiedene Katalysatorsysteme und Reaktionsbedingungen getestet.

Simulationen mit prädiktivem Charakter erfordern die physikalisch und chemisch korrekte Modellierung aller beteiligten Prozesse. Ebenso erlaubt nur dieses Vorgehen eine Verknüpfung der grundlegenden Zusammenhänge mit globalen Größen wie z. B. dem Umsatzgrad. Zur Beschreibung der Vorgänge auf der katalytischen Oberfläche wurde deshalb ein elementarkinetischer Zugang gewählt. Dieser Ansatz wird bereits seit längerem zur Modellierung von Gasphasenreaktionen verwendet [11]. Die zunehmende Aufklärung von Oberflächenprozessen, z. B. durch SFG-Spektroskopie [12, 13] ermöglicht es, den elementarkinetischen Ansatz auch zur Beschreibung von Oberflächenreaktionen heranzuziehen [14, 15]. Der Stofftransport von und zu der Katalysatoroberfläche wird durch Modelle für den Transport im Kanal und im Washcoat berücksichtigt. Die Verwendung detaillierter Transportmodelle ermöglicht die Validierung der Reaktionsmechanismen ohne einschränkende Annahmen über den Stofftransport. Da die Reaktionsmechanismen nur vom katalytischen Material abhängig sind, kann anhand von Rechnungen mit und ohne Transportmodellen der Einfluß des Stofftransports

ermittelt werden. Rechnungen mit vereinfachten Transportmodellen zeigen deren Anwendbarkeit bzw. Einschränkungen auf.

Kapitel 2

Physikalisch-chemische Grundlagen

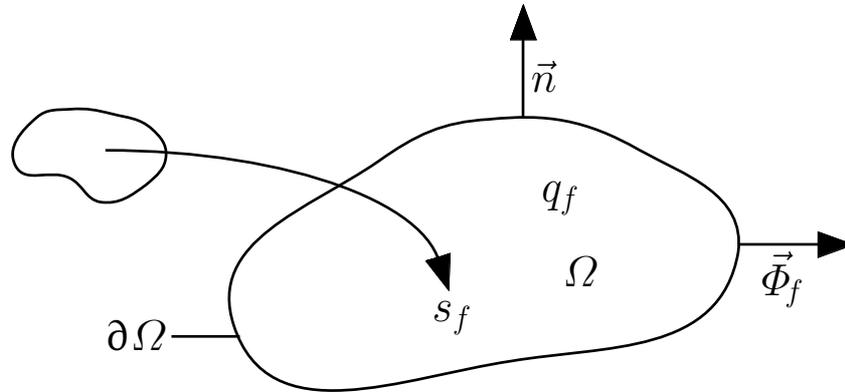
2.1 Erhaltungsgleichungen

Reaktive Strömungen können mathematisch durch ein System von Erhaltungsgleichungen beschrieben werden [11, 16]. Die Erhaltungsgleichungen entstehen durch die Bilanzierung von extensiven physikalischen Größen (z. B. Masse, Impuls, Energie) über ein Volumengebiet. Zur Herleitung des generellen Ansatzes für diese Gleichungen betrachtet man ein beliebiges Volumenelement Ω , das durch den Rand $\partial\Omega$ begrenzt wird (Abb. 2.1). Die Menge der extensiven Größe F im Volumenelement Ω läßt sich aus der zugehörigen Dichte $f(\vec{r}, t)$ durch Integration berechnen:

$$F(t) = \int_{\Omega} f(\vec{r}, t) dV. \quad (2.1)$$

Eine Änderung von F im Volumenelement Ω kann durch drei Prozesse erfolgen:

- Änderung durch einen Fluß $\vec{\Phi}_f \vec{n} dA$ durch die Oberfläche $\partial\Omega$. Dabei ist \vec{n} der Normalenvektor auf der Oberfläche des Volumenelements und dA ein differentielles Oberflächenelement,
- Änderung durch Produktion q_f im Inneren des Volumenelements Ω ,
- Änderung durch Fernwirkung s_f von außerhalb des Volumenelements Ω .

Abbildung 2.1: Änderung der extensiven Größe F im Volumenelement Ω .

Für die zeitliche Änderung von F ergibt sich damit:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial t} &= \int_{\Omega} \frac{\partial f}{\partial t} dV = - \int_{\partial\Omega} \vec{\Phi}_f \vec{n} dA + \int_{\Omega} q_f dV + \int_{\Omega} s_f dV \\ &= - \int_{\Omega} \operatorname{div} \vec{\Phi}_f dV + \int_{\Omega} q_f dV + \int_{\Omega} s_f dV. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Hierbei wurde der Gauß'sche Integralsatz verwendet. Die lokale Änderung von $f(r, t)$ ist dann gegeben durch:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{\Phi}_f + q_f + s_f. \quad (2.3)$$

Als Erhaltungsgrößen bezeichnet man solche Größen, bei denen keine Produktionssterme auftreten ($q_f = 0$).

2.1.1 Kontinuitätsgleichung

Die Gesamtmasse m ist eine Erhaltungsgröße, so daß der Quellterm q in Gleichung (2.3) wegfällt. Die Massenstromdichte $\vec{\Phi}_m = \rho \vec{v}$ ergibt sich aus dem Produkt der Massendichte ρ und der lokalen Strömungsgeschwindigkeit \vec{v} . Fernwirkungsterme treten nicht auf. Man erhält so aus Gleichung (2.3) die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0. \quad (2.4)$$

2.1.2 Bilanz für die Teilchenmassen

Die Einzelmassen m_i der im Reaktionssystem vorhandenen Spezies i sind keine Erhaltungsgrößen, da aufgrund chemischer Reaktionen eine Umwandlung von Spezies auftritt. Der chemische Quellterm $q_{m_i} = \dot{\omega}_i M_i$ setzt sich aus der molaren Bildungsgeschwindigkeit $\dot{\omega}_i$ und der molaren Masse M_i der Teilchensorte i zusammen. Die Massendichte der Teilchensorte i mit dem Massenbruch Y_i ist gegeben durch $\rho_i = \rho Y_i$.

Die lokale Strömungsgeschwindigkeit \vec{v}_i läßt sich in die Strömungsgeschwindigkeit des Massenschwerpunktes \vec{v} (Konvektion) und die Diffusionsgeschwindigkeit \vec{V}_i der Spezies i zerlegen. Somit kann die Gesamtstromdichte als $\vec{\Phi}_{m_i} = \rho Y_i (\vec{v} + \vec{V}_i)$ geschrieben werden. Ein Fernwirkungsterm tritt nicht auf. Mit $\vec{j}_i = \rho_i \vec{V}_i$ als Diffusionsstromdichte folgt mit Gleichung (2.3)

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_i \vec{v}) + \operatorname{div} \vec{j}_i = \dot{\omega}_i M_i. \quad (2.5)$$

2.1.3 Impulserhaltung

Der Impuls $m\vec{v}$ mit der zugehörigen Impulsdichte ρv ist eine Erhaltungsgröße. Die Gravitation verursacht einen Fernwirkungsterm, der durch $s_{m\vec{v}} = \rho \vec{g}$ gegeben ist, mit \vec{g} als Fallbeschleunigung. Die Impulsstromdichte $\vec{\Phi}_{m\vec{v}}$ besteht aus einem konvektiven Anteil $\rho \vec{v} \otimes \vec{v}$ und aus einem durch Druck- und Reibungskräfte verursachten Anteil $\bar{\bar{p}}$ [11, 16]:

$$\vec{\Phi}_{m\vec{v}} = \rho \vec{v} \otimes \vec{v} + \bar{\bar{p}}. \quad (2.6)$$

Dabei ist $\vec{v} \otimes \vec{v}$ als dyadisches Produkt zweier Vektoren zu verstehen. Der Drucktensor $\bar{\bar{p}}$ läßt sich in zwei Anteile zerlegen, in einen für den hydrostatischen Druck p und in einen viskosen Anteil $\bar{\bar{\Pi}}$, der den Impulsfluß von einem Ort höherer zu einem Ort niedrigerer Geschwindigkeit aufgrund der Zähigkeit des Fluids beschreibt:

$$\bar{\bar{p}} = p \bar{\bar{E}} + \bar{\bar{\Pi}} \quad (2.7)$$

mit $\bar{\bar{E}}$ als Einheitstensor. Mit Gleichung (2.3) folgt dann die Impulserhaltungsgleichung

$$\frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v} \otimes \vec{v}) + \operatorname{div} \bar{\bar{p}} = \rho \vec{g}. \quad (2.8)$$

2.1.4 Energieerhaltung

Die Gesamtenergie E des Systems setzt sich aus innerer, kinetischer und potentieller Energie zusammen und ist ebenfalls eine Erhaltungsgröße. Mit e als spezifischer Gesamtenergie ergibt sich die Gesamtenergiedichte zu

$$\rho e = \rho u + \frac{1}{2}\rho|\vec{v}|^2 + \rho G \quad (2.9)$$

mit u als spezifischer innerer Energie und G als Gravitationspotential. Die Gesamtenergiestromdichte $\vec{\Phi}_E$ setzt sich aus einem konvektiven Term $\rho e\vec{v}$, einem dissipativen Term $\bar{p}\vec{v}$ und der Wärmestromdichte \vec{j}_q zusammen:

$$\vec{\Phi}_E = \rho e\vec{v} + \bar{p}\vec{v} + \vec{j}_q. \quad (2.10)$$

Da die Energie eine Erhaltungsgröße ist, treten keine Produktionsterme auf. Aufgrund von Strahlung q_r kann es zur Änderung der Gesamtenergie im Volumenelement kommen. Aus 2.3 folgt die Erhaltungsgleichung für die innere Energie,

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \text{div}(\rho u\vec{v} + \vec{j}_q) + \bar{p} : \text{grad } \vec{v} = q_r, \quad (2.11)$$

wobei das Symbol ":" die doppelte Verjüngung zweier Tensoren bedeutet. Mit der Beziehung $\rho h = \rho u + p$ kann Gleichung (2.11) in eine Gleichung für die spezifische Enthalpie h umgeformt werden [11]:

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} + \text{div}(\rho\vec{v}h + \vec{j}_q) + \bar{p} : \text{grad } \vec{v} - \text{div}(\bar{p}\vec{v}) = q_r. \quad (2.12)$$

2.1.5 Zustandsgleichung

Um das System aus Erhaltungsgleichungen zu schließen, benötigt man eine Beziehung zwischen den Zustandsgrößen Druck p , Dichte ρ und Temperatur T . Im Rahmen dieser Arbeit kann hierzu in guter Näherung das ideale Gasgesetz verwendet werden:

$$p = \rho \frac{R}{\bar{M}} T. \quad (2.13)$$

Dabei ist R die universelle Gaskonstante und \bar{M} die mittlere molare Masse der Mischung ($\bar{M} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{N_g} \frac{Y_i}{M_i}}$ mit N_g als Anzahl verschiedener Spezies).

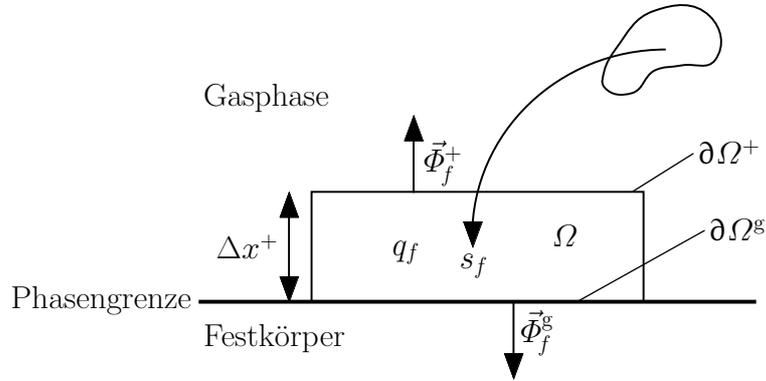


Abbildung 2.2: Änderung der extensiven Größe F im Volumenelement Ω .

2.2 Erhaltungsgleichungen an der Phasengrenze

Um katalytische Prozesse Oberflächen in die Modellierung einzubeziehen, muß die Wechselwirkung der Oberflächenprozesse mit der Gasphase mathematisch beschrieben werden. Bei der Grenzfläche zwischen der katalytischen Oberfläche und der Gasphase handelt es sich um eine Phasengrenze. Die Kopplung beider Phasen erfolgt analog zur Gasphase mittels Erhaltungsgleichungen [14].

Dazu wird ein kleines, an der Festkörperoberfläche anliegendes Volumenelement Ω betrachtet. Der Rand von Ω wird in zwei Teile zerlegt, die Phasengrenze Gas-Festkörper $\partial\Omega^g$ des Volumenelements und den Rand $\partial\Omega^+$ von Ω bezüglich der Gasphase. Die Bilanzgleichung (2.2) für Ω läßt sich damit folgendermaßen schreiben:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \int_{\Omega} \frac{\partial f}{\partial t} dV = - \int_{\partial\Omega^+} \vec{\Phi}_f^+ \cdot \vec{n} dA - \int_{\partial\Omega^g} \vec{\Phi}_f^g \cdot \vec{n} dA + \int_{\Omega} q_f dV + \int_{\Omega} s_f dV, \quad (2.14)$$

wobei $\vec{\Phi}_f^+$ den Fluß durch die Oberfläche $\partial\Omega^+$ und $\vec{\Phi}_f^g$ als Fluß durch die Phasengrenze $\partial\Omega^g$ darstellt.

2.2.1 Massenströme an der Phasengrenze

Auf einer katalytisch aktiven Oberfläche kommt es zur chemischen Umwandlung von Spezies, was zu Massenströmen zwischen der Gasphase und der Oberfläche führt. Die Gleichung, welche die Oberfläche mit der Gasphase koppelt, ergibt sich aus der allgemeinen Bilanzgleichung (2.14):

$$\int_{\Omega} \rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} dV = - \int_{\partial\Omega^+} (\vec{j}_i + \rho \vec{u} Y_i) \vec{n} dA + \int_{\partial\Omega^g} \dot{s}_i M_i dA + \int_{\Omega} \dot{\omega}_i M_i dV. \quad (2.15)$$

Der Term $(\vec{j}_i + \rho Y_i \vec{u})$ bezeichnet die Diffusions- und Konvektionsströme in der Gasphase, $\dot{s}_i M_i \vec{n}$ ist der Massenfluß der Spezies i an der Phasengrenze aufgrund von Adsorption und Desorption, und $\dot{\omega}_i M_i$ ist der chemische Quellterm aufgrund von Gasphasenreaktionen. Verhält sich das System an der Phasengrenze stationär und führt man in (2.15) den Grenzübergang $\Delta x^+ \rightarrow 0$ durch, so gelangt man zu

$$(\vec{j}_i + \rho \vec{u} Y_i) \vec{n} = \dot{s}_i M_i. \quad (2.16)$$

Dieser Grenzübergang läßt sich auch für instationäre Prozesse durchführen, allerdings nur unter der Voraussetzung, daß Diffusionsprozesse einerseits und Adsorptions- und Desorptionsprozesse andererseits gleiche Zeitskalen besitzen. Summiert man Gleichung (2.16) über alle N_g Gasphasenspezies, so erhält man

$$\vec{n} \vec{u} = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^{N_g} \dot{s}_i M_i. \quad (2.17)$$

Diese normal zur Oberfläche gerichtete Strömungsgeschwindigkeit \vec{u} bezeichnet man als Stefan-Geschwindigkeit. Sie wird durch den von Adsorption und Desorption verursachten Netto-Massenstrom induziert.

2.2.2 Temperatur an der Phasengrenze

Bei den in dieser Arbeit simulierten Systemen befinden sich die katalytische Oberfläche und die Gasphase im thermischen Gleichgewicht, bzw. es handelt sich um Systeme, bei denen eine konstante Gasphasen- und Oberflächentemperatur vorliegt. Die Temperatur an der Phasengrenze wird als bekannt vorausgesetzt oder

aus der Energiegleichung für die Gasphase bestimmt. Der Vollständigkeit wegen soll hier aber auch die Bestimmungsgleichung für die Temperatur angegeben werden [14]:

$$\vec{j}_q \vec{n} - \sum_{i=1}^{N_g} h_i \vec{j}_i \vec{n} + \vec{j}_{\text{rad}} + \sum_{i=1}^{N_g+N_s} \dot{s}_i M_i h_i - \dot{Q}_{\text{ext}} - \vec{j}_1 \vec{n} = 0. \quad (2.18)$$

Dabei ist \vec{j}_q der Wärmefluß in der Gasphase, \vec{j}_{rad} stellt den Wärmestrom aufgrund von thermischer Strahlung der Oberfläche dar, h_i bezeichnet die Enthalpie einer Spezies i , \dot{Q}_{ext} bezeichnet den Quellterm durch äußere Energiequellen, und \vec{j}_1 ist ein weiterer Energieverlustterm, der zur Beschreibung der Wärmeleitung ins Festkörperinnere dient. Zur Berechnung der Temperatur im Falle instationärer Prozesse, bei denen die sich die Temperatur an der Phasengrenze kontinuierlich ändert, sei auf die Dissertation von Deutschmann verwiesen [14].

2.2.3 Oberflächenbedeckung

Die reaktive Oberfläche wird durch die Oberflächenplatzdichte Γ charakterisiert. Sie gibt die Anzahl der zur Adsorption zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze pro Fläche an. Die Oberflächenplatzdichte ist vom betrachteten Material abhängig und variiert in Abhängigkeit der Struktur der Oberfläche (Stufen, Kanten, kristallographische Orientierung etc.). Für die Platin- und Rhodiumoberfläche wird in dieser Arbeit ein Wert von $2.72 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ [14] verwendet.

Werden die Oberflächenplätze durch Adsorption belegt, entstehen sogenannte Oberflächenspezies, wobei auch freie Plätze als Oberflächenspezies definiert werden. Im Rahmen der nulldimensionalen Modellierung (mean field approximation) der Oberfläche läßt sich jeder Oberflächenspezies i ein Bedeckungsgrad Θ_i zuordnen, der angibt, welcher Anteil der Oberfläche mit dieser Spezies bedeckt ist. Der chemische Zustand der Oberfläche ist durch das Ensemble der Bedeckungsgrade Θ_i gegeben. Offensichtlich muss immer die Bedingung

$$\sum_{i=1}^{N_s} \Theta_i = 1 \quad (2.19)$$

erfüllt sein mit N_s als Anzahl der Oberflächenspezies.

Die zeitliche Änderung der Bedeckungsgrade ist gegeben durch

$$\frac{\partial \Theta_i}{\partial t} = \frac{\dot{s}_i \sigma_i}{\Gamma}. \quad (2.20)$$

Hierbei ist \dot{s}_i die molare Bildungsgeschwindigkeit der Spezies i , und σ_i bezeichnet die Anzahl der Oberflächenplätze, die die Spezies i belegt. Dadurch wird berücksichtigt, daß eine Spezies auf der Oberfläche mehr als einen Platz belegen kann.

2.3 Transportprozesse in der Gasphase

Zur Schließung der Erhaltungsgleichungen (2.4–2.12) müssen die Transportgrößen \vec{j}_i , \vec{H} und \vec{j}_q als Funktionen der abhängigen Variablen ausgedrückt werden. Hierzu werden empirische Gesetze (Ficksches Diffusionsgesetz, Newtonsches Schubspannungsgesetz und Fouriersches Wärmeleitungsgesetz) verwendet, wobei die zugehörigen Transportkoeffizienten mittels der kinetischen Gastheorie aus molekularen Daten abgeleitet werden.

2.3.1 Diffusion

Gradienten physikalischer Größen, wie Konzentration und Temperatur, verursachen Diffusionsprozesse. Der Massentransport infolge von Konzentrationsgradienten wird durch das Ficksche Diffusionsgesetz beschrieben [11]. Dieses ist ausreichend, wenn eine konstante Temperatur bzw. ein kleiner Temperaturgradient vorliegt. Die Diffusionstromdichte der Spezies i lautet mit dem Fickschen Diffusionsgesetz

$$\vec{j}_i^d = -\frac{\rho M_i}{M^2} \sum_{j \neq i} D_{ij}^P M_j \text{grad } X_j, \quad (2.21)$$

$$(2.22)$$

wobei $X_j = \bar{M} Y_j / M_j$ der Molenbruch der Spezies j ist. Die polynären Diffusionskoeffizienten D_{ij}^P können aus den binären Diffusionskoeffizienten D_{ij} berechnet werden, was jedoch numerisch sehr aufwendig ist. Deshalb wird eine Nahrungs-

formel zur Berechnung von \vec{j}_i^d verwendet [17]:

$$\vec{j}_i^d = -\rho \frac{Y_i}{X_i} D_i^M \text{grad } X_i \quad (2.23)$$

mit den effektiven Diffusionskoeffizienten D_i^M von Spezies i in der Gasmischung, die sich aus der Zusammensetzung und den binären Diffusionskoeffizienten berechnen lassen [17] als

$$D_i^M = \frac{1 - Y_i}{\sum_{j \neq i} X_j / D_{ij}}. \quad (2.24)$$

Mit dieser Näherung muß die Summe der Diffusionsströme nicht mehr notwendigerweise verschwinden (Massenerhaltung), so daß eine Korrekturterm notwendig ist:

$$\vec{j}_{\text{corr}} = - \sum_i \vec{j}_i.$$

Zur Berechnung der binären Diffusionskoeffizienten D_{ij} wird die Theorie verdünnter Gase von *Chapman* und *Enskog* [16, 17] verwendet, die die Transportkoeffizienten in Abhängigkeit von intermolekularen Potentialen $\Phi(r)$ beschreibt. Als Näherung von $\Phi(r)$ werden *Lennard-Jones*-(6-12)-Potentiale verwendet.

Die von *Chapman* und *Enskog* entwickelte Näherungslösung der Boltzmann-Gleichung zeigt die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Temperatur und Druck. Der Diffusionskoeffizient einer binären Mischung aus den Spezies i und j lautet [11]

$$D_{ij} = 2,662 \cdot 10^9 \frac{\sqrt{T^3 \cdot \frac{1}{2} \frac{M_i + M_j}{M_i \cdot M_j}} \text{ m}^2}{p \sigma_{ij}^2 \Omega^{(1,1)*}(T_{ij}^*)} \text{ s} \quad (2.25)$$

mit dem Druck p in bar, der Temperatur T in K, dem molekularen Radius σ in nm und der molaren Masse M in g. Des Weiteren sind die reduzierten Stoßintegrale $\Omega^{(l,s)*}(T_{ij}^*)$ enthalten, welche aus dem zwischenmolekularen Wechselwirkungspotential berechnet werden. Die Integrale sind eine Funktion der sogenannten reduzierten Temperatur $T_{ij}^* = T \cdot k / \epsilon_{ij}$ mit der Boltzmannkonstanten k und dem mittleren Potentialparameter $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$, welcher die Tiefe des Potentials wiedergibt.

2.3.2 Viskosität

Ein Impulsaustausch aufgrund von Geschwindigkeitsgradienten bewirkt Reibungskräfte. Die dazugehörige Impulstromdichte ist nach dem Newtonschen Schubspannungsgesetz zum Geschwindigkeitsgradienten proportional. Der viskose Drucktensor $\overline{\overline{\Pi}}$ beschreibt diesen Impulstransport und läßt sich mit der kinetischen Gasttheorie schreiben [16] als

$$\overline{\overline{\Pi}} = -\mu \left[(\text{grad } \vec{v}) + (\text{grad } \vec{v})^T - \frac{2}{3}(\text{div } \vec{v})\overline{\overline{\mathbf{E}}} \right], \quad (2.26)$$

wobei μ die mittlere dynamische Viskosität der Mischung und $(\text{grad } \vec{v})^T$ die zu $(\text{grad } \vec{v})$ transponierte Matrix bezeichnet. Die Viskositätskoeffizienten μ_i der einzelnen Spezies werden mit der *Chapman-Enskog*-Theorie aus den intermolekularen Potentialen berechnet. Der mittlere Viskositätskoeffizient μ der Gasmischung ergibt sich aus der empirischen Näherung

$$\mu = \frac{1}{2} \left[\sum_i X_i \mu_i + \left(\sum_i \frac{X_i}{\mu_i} \right)^{-1} \right]. \quad (2.27)$$

2.3.3 Energietransport

Analog der Massendiffusion verursachen Temperaturgradienten (Fouriersche Wärmeleitung) und Konzentrationsgradienten (Dufour-Effekt) einen Energietransport. Zusätzlich kann Energie durch die Diffusion von Teilchen mit verschiedener spezifischer Enthalpie transportiert werden. Vernachlässigt man den Dufour-Effekt setzt sich die Wärmestromdichte \vec{j}_q aus zwei Anteilen zusammen,

$$\vec{j}_q = -\lambda \text{grad } T + \sum_i h_i \vec{j}_i, \quad (2.28)$$

wobei $(-\lambda \text{grad } T)$ die *Fouriersche* Wärmeleitung und $(\sum_i h_i \vec{j}_i)$ die Diffusion von Teilchen unterschiedlicher Enthalpie beschreibt. Die Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemisches wird analog zur Viskosität mit der empirischen Formel

$$\lambda = \frac{1}{2} \left[\sum_i X_i \lambda_i + \left(\sum_i \frac{X_i}{\lambda_i} \right)^{-1} \right] \quad (2.29)$$

bestimmt. Die Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten λ_i der einzelnen Spezies werden aus der *Chapman-Enskog*-Theorie aus den intermolekularen Potentialen berechnet.

2.4 Porendiffusion

Bei vielen industriell verwendeten Katalysatoren befindet sich das katalytisch aktive Material nicht direkt an der Phasengrenze Gas-Festkörper, sondern in den Poren des sogenannten Trägers oder Washcoats. Makroskopisch betrachtet verhält sich die Grenzfläche zwischen Träger und Gasphase wie eine katalytisch aktive Oberfläche. Die zu dieser Grenzfläche gehörenden Reaktionsgeschwindigkeiten s_i^b können von den Reaktionsgeschwindigkeiten auf dem katalytisch aktivem Material \dot{s}_i abweichen, falls der Transport durch Porendiffusion im Washcoat langsamer ist als die chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten. Soll der Transport durch Porendiffusion im Washcoat in der Modellierung berücksichtigt werden, so ist in der Randbedingungsgleichung 2.16 \dot{s}_i durch s_i^b zu ersetzen.

Bei der Diffusion in porösen Medien ist zu unterscheiden, ob in den Poren molekulare oder Knudsen-Diffusion vorliegt [18]. Bei großen Druckgradienten entlang der Pore kann der molekularen oder Knudsen-Diffusion ein Transport aufgrund einer Poiseulle-Strömung überlagert sein. Dieses kann aber für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme vernachlässigt werden, da nur stationäre Prozesse untersucht wurden, bei denen die reaktiven Spezies stark verdünnt vorlagen.

In Abhängigkeit des Porendurchmessers werden die Poren in verschiedene Klassen eingeteilt [19]:

	Porendurchmesser
Mikroporen:	$< 20 \text{ \AA}$
Mesoporen:	$20 - 500 \text{ \AA}$
Makroporen:	$> 500 \text{ \AA}$

Meist faßt man jedoch Meso- und Mikroporen unter dem Begriff Mikroporen zusammen.

2.4.1 Molekulare Diffusion

Ist die mittlere freie Weglänge der Teilchen im Gas kleiner als der Porendurchmesser, so wird der Transport in der Pore durch Molekül-Molekül-Stöße bestimmt. Der Diffusionsmechanismus folgt damit dem Fickschen Gesetz, und der Diffusionskoeffizient für den Transport der Spezies i im porösen Medium $D_{\text{mol},i}$ ist gleich

dem in Abschnitt 2.3.1 angegebenen Diffusionskoeffizienten

$$D_{\text{mol},i} = D_i^{\text{M}}.$$

2.4.2 Knudsen-Diffusion

Bei kleineren Porendurchmessern oder kleineren Gasdrücken kann die mittlere freie Weglänge der Teilchen im Gas größer als der Porendurchmesser werden. Die diffundierenden Moleküle stoßen dann weit häufiger gegen die Porenwand als gegeneinander. Dieses bezeichnet man als Knudsen-Diffusion. Der Knudsen-Diffusionsstrom der Spezies i durch eine zylindrische Pore führt mit der kinetischen Gastheorie und dem idealen Gasgesetz zu einem dem Fickschen Diffusions Gesetz analogen Ausdruck [18]. Der Diffusionskoeffizient der Knudsen-Diffusion $D_{\text{knud},i}$ ergibt sich dabei zu:

$$D_{\text{knud},i} = \frac{d_{\text{P}}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}. \quad (2.30)$$

Dabei bezeichnet d_{P} den Porendurchmesser, und der Wurzelausdruck entspricht der mittleren Molekülgeschwindigkeit. Die Bedingung für Knudsen-Diffusion bei 298K läßt sich näherungsweise wie folgt abschätzen [18]:

d_{P} [nm]	< 1000	< 100	< 10	< 2
p [bar]	0.1	1	10	50

2.5 Thermodynamische Größen

2.5.1 Thermochemie in der Gasphase

Die spezifische Enthalpie h und die spezifische Entropie s einer Gasmischung sind durch

$$h = \sum_i h_i Y_i, \quad s = \sum_i s_i Y_i \quad (2.31)$$

gegeben. Sind die Werte der spezifischen Enthalpie und Entropie bei den Standardbedingungen ($T^0 = 298,15\text{K}$, $p^0 = 10^5\text{Pa}$) bekannt, dann lassen sich Abso-

lutwerte dieser Größen berechnen:

$$h_i(T) = h_{i,T^0}^0 + \int_{T^0}^T c_{p,i}(T') dT', \quad (2.32)$$

$$s_i(T, p_i) = s_{i,T^0}^0 + \int_{T^0}^T \frac{c_{p,i}(T')}{T'} dT' - \frac{R}{M_i} \ln \left(\frac{p_i}{p^0} \right). \quad (2.33)$$

Dabei bezeichnet p_i den Partialdruck der Spezies i im Gasgemisch. Zur numerischen Berechnung der thermodynamischen Größen werden experimentelle Daten aus den JANAF-Tabellen [20] oder abgeschätzte Werte [21] durch Polynomansätze genähert. Es ist zu beachten, daß die verwendeten Polynomansätze nicht für die spezifischen, sondern für die entsprechenden molaren Größen $C_{p,i}$, H_i , S_i gelten:

$$C_{p,i}(T) = R (a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^4 + a_5 T^5), \quad (2.34)$$

$$H_i(T) = RT \left(a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T} \right), \quad (2.35)$$

$$S_i^0(T) = R \left(a_1 \ln(T) + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7 \right). \quad (2.36)$$

Die Koeffizienten a_1 bis a_5 , die Standardbildungsenthalpie H_{i,T^0}^0 und die Standardentropie S_{i,T^0}^0 bestimmen die zwei restlichen Koeffizienten a_6 und a_7 :

$$a_6 = \frac{H_{i,T^0}^0}{R} - a_1 T^0 - \frac{a_2}{2} T^{0^2} - \frac{a_3}{3} T^{0^3} - \frac{a_4}{4} T^{0^4} - \frac{a_5}{5} T^{0^5}, \quad (2.37)$$

$$a_7 = \frac{S_{i,T^0}^0}{R} - a_1 \ln(T^0) - a_2 T^0 - \frac{a_3}{2} T^{0^2} - \frac{a_4}{3} T^{0^3} - \frac{a_5}{4} T^{0^4}. \quad (2.38)$$

Größere Temperaturbereiche werden in zwei Temperaturintervalle mit jeweils unterschiedlichen Koeffizienten eingeteilt, so daß man 14 thermodynamische Koeffizienten pro Spezies benötigt.

2.5.2 Thermochemie an der Oberfläche

Zur Berechnung der thermodynamischen Größen der Adsorbate kann prinzipiell der gleiche Formalismus wie in der Gasphase angewendet werden. Hierzu müssen jedoch die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen und die Standardbildungsenthalpien sowie Standard-Entropien der Adsorbate bekannt sein. Bisher

wurden die thermodynamischen Eigenschaften von Adsorbaten im Gegensatz zu den Gasphasenspezies nur für wenige ausgewählte Systeme untersucht [22].

Die Ermittlung thermodynamischer Größen mit den Methoden der statistischen Thermodynamik erfordert die Berechnung von Zustandssummen [15, 23]. Die hierzu notwendigen Daten, wie die Geometrie der Oberflächenspezies (Bindungsabstand, Bindungswinkel etc.), Schwingungsfrequenzen und Boxlängen für den Translationsbeitrag lassen sich insbesondere für komplexe Adsorbate meist nicht finden. Ein Problem ist, daß es keine einheitliche Regel für die Wahl der Boxlänge gibt, was zu Variationen bei der Entropie der Oberflächenspezies führt. Außerdem ist meist unbekannt, inwieweit die unterschiedlichen Oberflächenspezies mobil sind und wie sie sich in ihrer Mobilität unterscheiden. [15]

Oft können nur Standardbildungsenthalpien von adsorbierten Spezies ermittelt werden, da sich diese aus der bei der Desorption freiwerdenden Wärmemenge berechnen lassen oder bei nicht aktivierter Desorption aus der Aktivierungsenergie des Desorptionsprozesses. Auch finden sich oft quantenchemisch berechnete Werte. In den wenigen Fällen, in denen weder experimentell bestimmte noch berechnete Adsorptionseenthalpien dokumentiert sind, werden die Adsorptionseenthalpien mit Hilfe des „Prinzips der Additivität von Bindungen“ nach Benson [21] abgeschätzt.

Aufgrund des Mangels an thermodynamischen Daten für Adsorbate werden die Geschwindigkeitskoeffizienten für Hin- und Rückreaktion der meisten Oberflächenreaktionen explizit angegeben, anstatt die Rückreaktionen wie in der Gasphase aus der Gleichgewichtskonstanten zu berechnen.

2.6 Reaktionskinetik

2.6.1 Elementarreaktionen

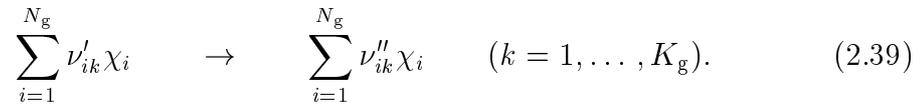
Die Modellierung der chemischen Vorgänge basiert auf der Verwendung von Elementarreaktionen. Unter einer Elementarreaktion versteht man eine Reaktion, die auf molekularer Ebene genau so abläuft, wie es die Reaktionsgleichung beschreibt. Der Vorteil dieses Ansatzes ist, daß die Reaktionsordnung unabhängig von den Versuchsbedingungen der Reaktionsmolekularität entspricht und sich die Zeitgesetze leicht ableiten lassen. Dagegen besitzen globale Reaktionen i. a. ei-

ne nicht-ganzzahlige Reaktionsordnung und komplizierte Zeitgesetze, die sich auf Bereiche, in denen keine Messungen vorliegen, nur unzuverlässig extrapolieren lassen. Auch eine Verknüpfung globaler Ergebnisse mit Parametern auf molekularer Ebene ist mit globalen Reaktionen nicht möglich. Die Verwendung von Elementarreaktionen erfordert jedoch die Kenntnis der Geschwindigkeitskoeffizienten für jede einzelne Reaktion. Des weiteren steigt der numerische Aufwand durch die Vielzahl der Reaktionen erheblich. Dies macht die Verwendung spezieller effizienter Löser für die betrachteten Differentialgleichungs-Systeme notwendig.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen können Gasphasenreaktionen vernachlässigt werden. Die erstellten Programmpakete erlauben jedoch die Verwendung von Gasphasenreaktionen (wichtig bei hohen Temperaturen und Drücken). Deshalb wird der Vollständigkeit wegen im folgenden auch auf homogene Reaktionen eingegangen.

2.6.2 Reaktionen in der Gasphase

Allgemein läßt sich der Reaktionsmechanismus in der folgenden Form angeben:



Es sind ν'_{ik} und ν''_{ik} die stöchiometrischen Koeffizienten der Spezies i in der Reaktion k , χ_i die Teilchensymbole, N_g die Zahl der Gasphasenspezies und K_g die Gesamtzahl der Elementarreaktionen in der Gasphase. Die Geschwindigkeit, mit der eine Elementarreaktion abläuft, wird durch den Geschwindigkeitskoeffizienten k_{fk} bestimmt. Die Bildungsgeschwindigkeit $\dot{\omega}_i$ der Spezies i ergibt sich dann zu

$$\dot{\omega}_i = \sum_{k=1}^{K_g} \nu_{ik} k_{fk} \prod_{j=1}^{N_g} [\chi_j]^{\nu'_{jk}} \quad (2.40)$$

mit $\nu_{ik} = \nu''_{ik} - \nu'_{ik}$ und $[\chi_i]$ als Konzentration der Spezies i . Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_{fk} sind temperaturabhängig und können durch ein modifiziertes Arrheniusgesetz beschrieben werden [11]:

$$k_{fk} = A_k T^{\beta_k} \exp \left[-\frac{E_{ak}}{RT} \right]. \quad (2.41)$$

Dabei bezeichnet A_k den präexponentiellen Faktor, β_k den Temperaturexponenten und E_{ak} die Aktivierungsenergie der Reaktion k .

Aufgrund der mikroskopischen Reversibilität existiert zu jeder Elementarreaktion eine Rückreaktion, deren Geschwindigkeitskoeffizient k_{rk} sich aus dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_{fk} der Hinreaktion und aus der Gleichgewichtskonstanten K_{ck} berechnen läßt:

$$k_{rk}(T) = \frac{k_{fk}}{K_{ck}}. \quad (2.42)$$

Die Gleichgewichtskonstante K_{ck} wird bestimmt aus der molaren freien Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}G_k^0$ bei einem Druck von $p^0 = 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$:

$$K_{ck} = \left(\frac{p^0}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^{N_{\text{g}}} \nu_{ik}} \exp \left[-\frac{\Delta_{\text{R}}G_k^0}{RT} \right]. \quad (2.43)$$

2.6.3 Heterogene Reaktionen

Ebenso wie in der Gasphase läßt sich der Oberflächenreaktionsmechanismus in der folgenden Form schreiben:



Es ist N_{s} die Zahl der Oberflächenspezies, N_{g} die Anzahl der Gasphasenspezies und K_{s} die Gesamtzahl der Oberflächenreaktionen einschließlich Adsorption und Desorption; ν'_{ik} und ν''_{ik} sind die dazugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten. Die chemischen Symbole χ_i stehen jetzt sowohl für Gasphasenspezies (z. B. NO), als auch für Adsorbate (z. B. NO(s)) und die freien Plätze des Adsorbens (z. B. Pt(s)). Adsorbate können einen oder mehrere Oberflächenplätze belegen. Unter der Annahme, daß die Oberflächenplatzdichte Γ konstant ist und alle Oberflächenspezies mit bis zu maximal einer Monolage adsorbiert werden, muß in jeder der K_{s} Reaktionsgleichungen die Anzahl der Oberflächenplätze (bedeckte und unbedeckte) wegen (2.19) konstant bleiben:

$$\sum_{i=N_{\text{g}}+1}^{N_{\text{g}}+N_{\text{s}}} \nu_{ik} \sigma_i = 0 \quad (l = 1, \dots, K_{\text{s}}). \quad (2.45)$$

Analog zur Gleichung 2.40 für die Gasphase sind die Bildungsgeschwindigkeiten \dot{s}_i der Spezies i durch folgendes Gleichungssystem gegeben:

$$\dot{s}_i = \sum_{k=1}^{K_s} \nu_{ik} k_{f_k} \prod_{j=1}^{N_g+N_s} [X_j]^{\nu'_{jk}} \quad (i = 1, \dots, N_g + N_s). \quad (2.46)$$

Die Konzentrationen der Gasphasenspezies sind z.B. in $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ gegeben, die der Oberflächenspezies in $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$. Die Oberflächenkonzentration $[X_i]$ einer Spezies i berechnet sich aus der Oberflächenbedeckung der Spezies i multipliziert mit der Oberflächenplatzdichte Γ_i/σ_i , wobei σ_i angibt, wieviel Oberflächenplätze von der Spezies i eingenommen werden (siehe Gleichung 2.20). Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Oberflächenreaktionen k_{f_k} werden durch ein modifiziertes Arrheniusgesetz beschrieben [14]:

$$k_{f_k} = A_k T^{\beta_k} \exp\left[\frac{-E_{a_k}}{RT}\right] g_k(\Theta_1, \dots, \Theta_{N_s}). \quad (2.47)$$

Der Faktor $g_k(\Theta_1, \dots, \Theta_{N_s})$ berücksichtigt, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten auch noch von dem Bedeckungszustand der Oberfläche abhängen können. So können Adsorbat-Adsorbat- Wechselwirkungen zur Enthalpieänderung der adsorbierten Spezies führen. Dies bewirkt bei repulsiver (attraktiver) Wechselwirkung i. allg. eine Verringerung (Vergrößerung) der Desorptionsenergie. Zur Modellierung der Bedeckungsabhängigkeiten wird die folgende funktionale Form gewählt:

$$g_k(\Theta_1, \dots, \Theta_{N_s}) = \prod_{i=1}^{N_s} \Theta_i^{\mu_{i_k}} \exp\left[\frac{\epsilon_{i_k} \Theta_i}{RT}\right]. \quad (2.48)$$

In diesem Ausdruck dient μ_{i_k} als Parameter für veränderte Reaktionsordnungen bezogen auf die Spezies i und ϵ_{i_k} zur Beschreibung bedeckungsabhängiger Aktivierungsenergien. ϵ_{i_k} ist der Wert, um den sich die Aktivierungsenergie E_{a_k} bei vollständiger Bedeckung mit Spezies i ändert. In den in dieser Arbeit verwendeten Mechanismen sind die Parameter μ_{i_k} , ϵ_{i_k} und β_k , wenn nicht anders angegeben, gleich Null.

Der Geschwindigkeitskoeffizient für die Rückreaktion wird entweder direkt in der Form von Gleichung (2.47) angegeben oder aus der Gleichgewichtskonstanten berechnet. Die Gleichgewichtskonstante K_{c_k} leitet sich aus der Änderung der

molaren freien Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}G_k^0$ und den belegten Oberflächenplätzen σ_i ab [14]:

$$K_{c_k} = \exp \left[\frac{\Delta_{\text{R}}G_k^0}{RT} \right] \left(\frac{p^0}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^{N_{\text{g}}} \nu_{ik}} \prod_{i=1}^{N_{\text{g}}+N_{\text{s}}} \Gamma^{\sum_{i=N_{\text{g}}+1}^{N_{\text{g}}+N_{\text{s}}} \nu_{ik}} \prod_{i=N_{\text{g}}+1}^{N_{\text{g}}+N_{\text{s}}} \frac{\sigma_i^{\nu'_{ik}}}{\sigma_i^{\nu''_{ik}}}. \quad (2.49)$$

Adsorptionsprozesse werden häufig durch Haftkoeffizienten S_k beschrieben. Sie geben die Wahrscheinlichkeit ($0 \leq S_k \leq 1$) an, mit der ein Teilchen, das mit der Oberfläche kollidiert, adsorbiert wird. Haftkoeffizienten sind i. allg. temperatur- und bedeckungsabhängig. Den Haftkoeffizienten bei völlig unbedeckter Oberfläche bezeichnet man als Anfangshaftkoeffizienten S_k^0 . Die einfachste Form der Bedeckungsabhängigkeit des Adsorptionskoeffizienten ist die sogenannte Langmuir-sche [24]:

$$S_k = S_k^0 \Theta_{\text{frei}}^{\zeta}. \quad (2.50)$$

Hier ist Θ_{frei} der Anteil der freien Plätze auf der Oberfläche und ζ die Anzahl der bei der Adsorption belegten Oberflächenplätze,

$$\zeta = \sum_{i=N_{\text{g}}+1}^{N_{\text{g}}+N_{\text{s}}} \nu_{ik}'' \sigma_i. \quad (2.51)$$

Der Haftkoeffizient kann mit Hilfe der kinetischen Gastheorie in einen Geschwindigkeitskoeffizienten transformiert werden [24]:

$$k_{f_k}^{\text{ads}} = S^0 \frac{1}{\Gamma_i^{\zeta}} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}} \exp \left[\frac{-E_{a_k}}{RT} \right]. \quad (2.52)$$

2.6.4 Reaktionsmechanismen an Oberflächen

Reaktionen auf katalytischen Oberflächen lassen sich in in drei Klassen einteilen: Adsorption, Desorption und Reaktionen mit oder zwischen Adsorbaten.

Adsorption: Bei der Adsorption chemischer Spezies auf Oberflächen unterscheidet man zwischen Physisorption und Chemisorption.

Beide Prozesse unterscheiden sich durch die Art der Wechselwirkung mit der Oberfläche. Bei der Physisorption bleibt das adsorbierte Molekül als solches erhalten; die Adsorption kommt lediglich durch die schwachen aber weitreichenden

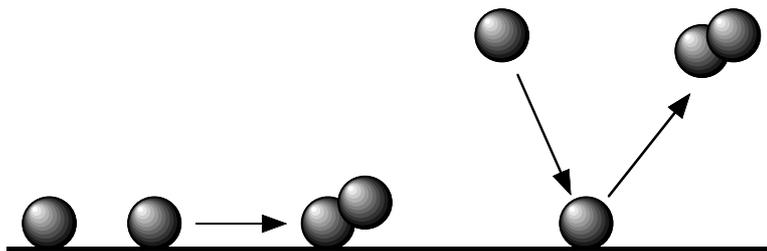


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (links) und des Eley-Rideal-Mechanismus (rechts)

Van-der-Waals-Kräfte zustande. Dementsprechend sind die Adsorptionseenthalpien gering (8-30 kJ/mol), weshalb man physisorbierte Spezies nur bei tiefen Temperaturen (< 200 K) beobachtet.

Bei der Chemisorption kommt es zur chemischen Bindung (meist kovalent) zwischen adsorbiertem Molekül und Adsorbens. Aufgrund der hohen Adsorptionseenthalpien (40-800 kJ/mol) kann es zur Bindungsspaltung im adsorbierten Molekül kommen (z. B. Adsorption von O_2 auf Platin). In diesem Fall spricht man von dissoziativer Adsorption. Konkurrieren chemisch verschiedenartige Spezies um die gleichen freien Adsorptionsplätze, spricht man von konkurrierender Adsorption.

Adsorptionsprozesse besitzen meist eine geringe Aktivierungsenergie, so daß sie näherungsweise als unaktiviert betrachtet werden können. Die Haftkoeffizienten können sich, je nach adsorbiertem Molekül und Adsorbens, um mehrere Größenordnungen unterscheiden [24].

Langmuir-Hinshelwood- und Eley-Rideal-Mechanismus: Bei Reaktionen mit den Adsorbaten unterscheidet man zwei Reaktionstypen (Abb. 2.3). Reaktionen, bei denen nur adsorbierte Teilchen miteinander reagieren, bezeichnet man als Langmuir-Hinshelwood-Reaktionen. Reagiert ein Teilchen aus der Gasphase mit einem auf der Oberfläche adsorbierten Teilchen, spricht man von einer Eley-Rideal-Reaktion. Das bei der letztgenannten Reaktion entstehende Produkt verläßt dabei häufig die Oberfläche unmittelbar.

Desorption: Bei der Desorption wird zwischen assoziativer und einfacher Desorption unterschieden (Abb. 2.4). Bei der einfachen thermisch aktivierten Desorption kann der präexponentielle Faktor A_k in grober Näherung als Schwingungsfrequenz des adsorbierten Teilchens gegen den Festkörper gedeutet werden



Abbildung 2.4: Vergleich von einfacher (links) und assoziativer (rechts) Desorption

und liegt damit bei 10^{13}s^{-1} . Ist für die Adsorption keine Aktivierung notwendig, so ist aufgrund der Mikroreversibilität die Aktivierungsenergie für die Desorption genau gleich der häufig experimentell bestimmten Desorptionsenergie.

Die assoziative Desorption ist die Rückreaktion der dissoziativen Adsorption. Die obige grobe Näherung für den präexponentiellen Faktor führt zu dem Wert $A_k=10^{13}\text{s}^{-1}/\Gamma$, der für Platin bei $3.7\cdot 10^{21}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ liegt. Unter Vernachlässigung eines intermediären Adsorptionszustandes des rekombinierten Moleküls kann die Aktivierungsenergie aus der Desorptionsenergie und der Aktivierungsenergie der Adsorption bestimmt werden.

Eine ausführliche Übersicht über die experimentellen Untersuchungsmethoden zur Bestimmung elementarkinetischer Daten und zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen findet sich in [24].

Kapitel 3

Numerische Simulation

3.1 Hintergründe

Die in der heterogenen Katalyse eingesetzten Katalysatoren existieren in einer Vielzahl verschiedener Formen und Geometrien. In der katalysierten Abgasnachbehandlung wird die Bauform durch zwei wesentliche Punkte bestimmt:

- Das Volumen des Katalysators muß möglichst gering ausfallen, da der zum Einbau zur Verfügung stehende Platz sehr begrenzt ist. Trotzdem besteht die Notwendigkeit einer sehr hohen Oberfläche des Katalysators.
- Der Druckverlust im Abgasstrom muß minimiert werden, da sonst die Motorleistung gesenkt und damit der Kraftstoffverbrauch unnötig erhöht werden.

Wabenkatalysatoren erfüllen in idealer Weise die beiden vorgenannten Bedingungen. Wabenkatalysatoren selbst können entweder aus der katalytisch aktiven Komponente bestehen (diese werden dann als Vollkatalysatoren bezeichnet), oder sie bestehen aus einem inaktiven Träger, der mit der aktiven Katalysatormasse beschichtet wird.

Abbildung 3.1 zeigt den Aufbau eines Abgaskatalysators, wie er zur Abgasreinigung im Automobilbereich eingesetzt wird. Unter dem Begriff Abgaskatalysator versteht man das Gesamtsystem, bestehend aus den Wabenkatalysatoren, den Quellmatten und dem Gehäuse. Die in diesen Systemen eingesetzten Wabenkatalysatoren bestehen aus Cordierit und enthalten typischerweise 62 Kanäle/cm² [6].

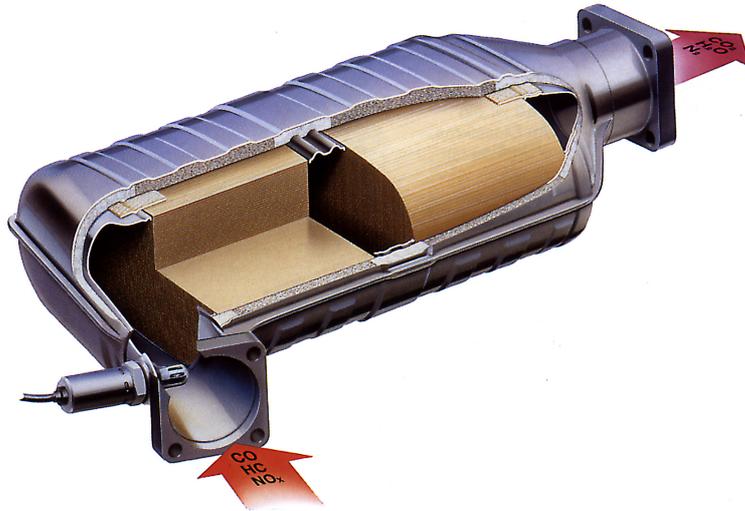


Abbildung 3.1: Aufbau eines Abgaskatalysators (J. Eberspächer GmbH & Co.)

Durch die Beschichtung mit einer Trägermatrix (Washcoat) wird die ursprünglich quadratische Form der Kanäle annähernd kreisförmig (Abb. 3.2), denn das Trägermaterial lagert sich bevorzugt in den Kanälecken an. Dadurch erhält man schließlich zylindrische Kanäle mit annähernd 1 mm Durchmesser.

Das eigentliche aktive Substrat (bei der Abgaskatalyse handelt es sich im wesentlichen um Platin, Rhodium und Palladium) sitzt in den Poren des Washcoats in Form kleiner Partikel.

Bei der Simulation von Wabenkatalysatoren zur Abgasnachbehandlung wurde bislang eine Vielzahl von Ansätzen verwendet. Die Spanne reicht von zweidimensionalen Einkanalmodellen [25], eindimensionalen Einkanalmodellen [26–29] bis hin zu auf Einkanalmodellen basierenden Modellen für den gesamten Wabenkörper [30]. Diese Modelle verwenden globalkinetische Ansätze zur Beschreibung der katalytischen Prozesse. Globalkinetischen Daten finden sich z. B. in den Arbeiten von Volz et al. [31] oder Montreuil et al. [32], oder das globalkinetische Modell wird an experimentelle Daten angefüttet. Der Nachteil dieses Ansatzes ist, dass er nicht physikalisch und chemisch fundiert ist und somit zuverlässige Extrapolationen nicht möglich sind. Außerdem können Vereinfachungen in der Beschreibung des Massentransports in den Kanälen oder die Vernachlässigung des Washcoats zu einer „Vermischung“ von Transport und kinetischen Größen in den globalkinetischen Parametern führen. Letzteres schränkt den Einsatzbereich

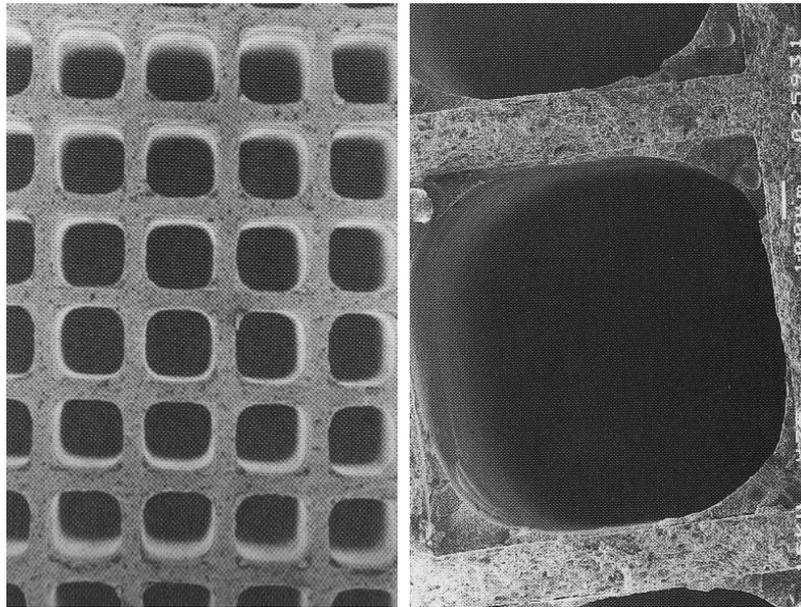


Abbildung 3.2: Aufsicht auf die Kanäle eines unbeschichteten Wabenkatalysators (links) nach [6] und TEM-Ansicht eines beschichteten Einzelkanals (rechts) nach [19]

der globalkinetischen Modelle ein, da es beim Abgaskatalysator zu Betriebszuständen kommen kann, bei denen der Umsatz kinetisch, durch Porendiffusion oder durch den Massentransport in der Gasphase limitiert ist [6, 33]. In letzter Zeit wird deshalb versucht, die chemischen Prozesse in Abgaskatalysatoren durch Elementarschritte oder „quasi“-Elementarschritte darzustellen [34–36].

Der detaillierte Ansatz, bei denen die Einzelprozesse des Transports und der Chemie getrennt und mit physikalisch und chemisch fundierten Modellen beschrieben werden, wurde auch bereits zur Simulation anderer heterogen katalysierter Prozesse [14, 15, 37, 38] eingesetzt.

Im folgenden werden die in Kapitel 2 vorgestellten physikalisch-chemischen Grundlagen auf das konkrete System eines Wabenkatalysator-Kanals angewandt.

3.2 Modellierung eines Monolithkanals

Die Modellierung des Wabenkörpers erfolgt in dieser Arbeit durch Betrachtung eines Einzelkanals (Abb. 3.3). Dieses Vorgehen ist dann gerechtfertigt, wenn keine radialen Konzentrations-, Geschwindigkeits- oder Temperaturgradienten am Ein-

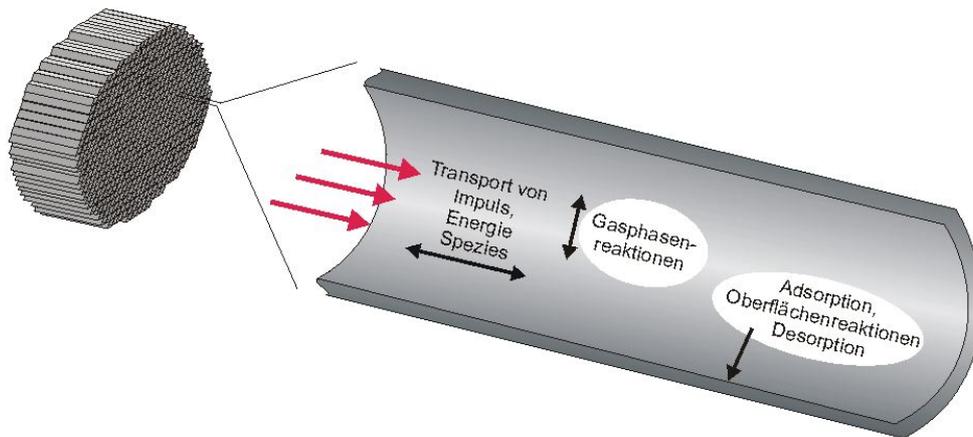


Abbildung 3.3: Modellierung des Monolithen durch Betrachtung eines Einzelkanals

gang des Wabenkörpers vorliegen und adiabatische Randbedingungen am Wabenkörpermantel (keine Wärmeverluste) vorliegen. Des weiteren ist ein Einzelkanalmodell der zentrale Bestandteil einer Modellierung des gesamten Wabenkörpers bzw. Abgaskatalysators unter Bedingungen, wie sie bei der Kaltstartphase oder variierenden Einströmbedingungen vorliegen [30].

Aufgrund der Auskleidung der Ecken der Wabenkanäle mit Washcoat kann von einem zylindersymmetrischen Strömungsfeld ausgegangen werden. Die Strömung in den Kanälen eines Abgaskatalysators ist laminar [6] (allerdings existiert im realen Einsatz am Eingang ein Übergangsbereich von turbulenter zu laminarer Strömung). In dieser Arbeit werden nur stationäre Prozesse betrachtet. Reaktionstechnisch entspricht der Einzelkanal einem Strömungsrohr. Ein einfaches Modell ist das *ideale Strömungsrohr*. In diesem Modell wird die axiale Diffusion vernachlässigt, die radiale Diffusion als unendlich schnell angenommen und ein rechteckiges Strömungsprofil (Propfenströmung) im Kanal vorausgesetzt. Dieses Modell ist eine Vereinfachung des in der Realität vorkommenden Strömungsfeldes in einem Monolithkanal, welches ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil aufweist. Die Annahme des unendlich schnellen radialen Massentransports ist erfüllt, wenn die Oberflächenreaktionen sehr langsam sind; dann spricht man auch von kinetisch kontrolliertem Verhalten.

Das einfache Modell des idealen Strömungsrohres ist für die Modellierung eines Monolithen in einem Abgaskonverter nicht immer ausreichend, da je nach Betriebszustand (Temperatur, Eingangsgeschwindigkeit, Katalysatorlänge etc.) auch Zustände erreicht werden, bei denen Massentransportlimitierungen vorliegen. Massentransporteffekte können mit dem wesentlich detaillierteren, aber auch komplexeren Modell des *realen Strömungsrohres* erfaßt werden. Dieses Modell beschreibt durch die Navier-Stokes-Gleichungen [11] und einem Multikomponenten-Transportmodell detailliert die Transport- und Strömungsprozesse in einem Monolithkanal. Eine Vereinfachung ist möglich, wenn die axiale Diffusion vernachlässigt werden kann. In diesem Fall läßt sich anstelle der Navier-Stokes-Gleichungen der sogenannte Grenzschicht (engl. Boundary-Layer) -Ansatz [39] verwenden.

Wird der Monolith in einem Kreislaufreaktor plaziert, so kann das Modell des *kontinuierlich betriebenen idealen Rührkessels* eingesetzt werden. In diesem Modell wird aufgrund der Gradientenfreiheit von einer völlig homogenen Temperatur- und Konzentrationsverteilung ausgegangen. Das Modell des *kontinuierlich betriebenen idealen Rührkessels* kann als Spezialfall des *idealen Strömungsrohres* betrachtet werden, weshalb es zusammen mit diesem in Abschnitt 3.2.2 vorgestellt wird.

Die angesprochenen Modelle sind in Form von Computerprogrammen implementiert worden. Das Modell des realen Strömungsrohres ermöglicht die Simulation von kinetisch- und Massentransport-kontrollierten Betriebszuständen. Durch Vergleich zwischen realem und idealem Strömungsrohr kann ermittelt werden, wie stark der Einfluß des Massentransports bzw. der Kinetik auf das Umsatzverhalten des Monolithkanals ist. Um die Massentransport-Limitierung durch Porendiffusion zu berücksichtigen, enthalten die Programme zusätzlich Porendiffusionsmodelle.

3.2.1 Reales Strömungsrohr (BL-Modell)

In einem Abgaskatalysator bewegen sich die axialen Strömungsgeschwindigkeiten typischerweise in einem Bereich von 0.5 bis 25 m/s [6]. Die Diffusionskoeffizienten im Abgas liegen in der Größenordnung von 10^{-5} m²/s. Dies führt auf Peclet-Zahlen von 50 bis 2500. Es ist somit gerechtfertigt, den axialen diffusiven Transport gegenüber dem konvektiven Transport zu vernachlässigen. Unter diesen Umständen kann zur Modellierung des *realen Strömungsrohres* der Grenz-

schicht Ansatz (engl. **B**oundary-**L**ayer, deshalb BL-Modell) verwendet [39] werden. In den Navier-Stokes-Gleichungen fallen dann alle zweiten Ableitungen in axialer Richtung weg, und die Erhaltungsgleichung für den radialen Impuls reduziert sich zu der einfachen Aussage, daß der Druck in radialer Richtung konstant ist. Mathematisch wird aus einem System von elliptischen Differentialgleichungen ein System von parabolischen Differentialgleichungen, was eine schnellere Berechnung der Lösung erlaubt [40]. In Zylinderkoordinaten formuliert ergeben sich die folgenden Differentialgleichungen für Masse, Impuls, Spezies und Temperatur:

Massenerhaltung:

$$\frac{\partial \rho u}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial (r \rho v)}{\partial r} = 0, \quad (3.1)$$

Axiale Impulserhaltung:

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial z} + \rho v \frac{\partial u}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\mu r \frac{\partial u}{\partial r} \right), \quad (3.2)$$

Radiale Impulserhaltung:

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial r}, \quad (3.3)$$

Spezies:

$$\rho u \frac{\partial Y_i}{\partial z} + \rho v \frac{\partial Y_i}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial (r j_{i,r})}{\partial r} + \dot{\omega}_i M_i \quad (i = 1, N_g) \quad (3.4)$$

mit der Diffusionsstromdichte:

$$j_{i,r} = -\rho D_i^M \frac{\partial Y_i}{\partial r}, \quad (3.5)$$

Energieerhaltung:

$$\rho c_p \left(u \frac{\partial T}{\partial z} + v \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \sum_{i=1}^{N_g} c_{pi} j_{i,r} \frac{\partial T}{\partial r} - \sum_{i=1}^{N_g} h_i \dot{\omega}_i M_i. \quad (3.6)$$

Hierbei ist ρ = Dichte, r = radiale Koordinate, z = axiale Koordinate, u = axiale Geschwindigkeit, v = radiale Geschwindigkeit, p = Druck, Y_i = Massenbruch der Spezies i , $\dot{\omega}_i$ = Bildungsgeschwindigkeit von Spezies i in der Gasphase, M_i = molare Masse von Spezies i , D_i^M = Diffusionskoeffizient von Spezies i in der Mischung, T = Temperatur, h_i = Enthalpie von Spezies i , $c_p = \sum_{i=1}^{N_g} Y_i \left(\frac{\partial h_i}{\partial T} \right)$. Die

Dichte wird über das ideale Gasgesetz berechnet. Die Viskosität μ , die thermische Leitfähigkeit λ der Mischung und der Diffusionskoeffizient D_i^M hängen von der lokalen Zusammensetzung und der Temperatur ab. Die Berechnung erfolgt, wie in Kapitel 2 beschrieben, mit Hilfe der kinetischen Theorie.

Die Ankopplung der Oberflächenreaktionen an die Gasphase wird durch die Randbedingungen an der Kanalwand erreicht. Die Randbedingung besagt, daß der durch die Oberflächenreaktionen erzeugte Spezies-Massenfluß in die Gasphase gleich dem diffusiven Massenfluß auf die Oberfläche ist,

$$\dot{s}_i M_i F = j_{i,r} + \rho Y_i v_{st} \quad (i = 1, N_g). \quad (3.7)$$

Der Faktor F ist das Verhältnis aus katalytisch aktiver Oberfläche zu geometrischer Oberfläche. Die anderen Randbedingungen an der Kanalwand sind $u = 0$ und $T = \text{Wandtemperatur}$.

Implementierung: Die Umsetzung des Modells des *realen Strömungsrohres* in ein Computerprogramm stellt das Programmpaket DETCHEMS^{channel} [41] dar, welches in der Arbeitsgruppe Reaktive Strömung am IWR entwickelt worden ist. Die in Abschnitt 2.6 vorgestellten Modelle für die Beschreibung der heterogenen bzw. homogenen Reaktionen sind separat in den Modulen DETCHEMS bzw. DETCHEMG [41] zusammengefaßt. Diese Module können auch unabhängig von DETCHEMS^{channel} verwendet werden.

3.2.2 Ideales Strömungsrohr/Idealer Rührkessel (PFTR-Modell)

Beim *idealen Strömungsrohr* wird angenommen, daß Konzentration, Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur über den gesamten Reaktorquerschnitt konstant sind, also keine radialen Gradienten auftreten. Man spricht in diesem Fall von einer Propfenströmung bzw. von einem PFTR-Modell (**P**lug-**F**low-**T**ubular-**R**eactor). Massentransporteffekte werden mit diesem Modell nicht berücksichtigt. Die Annahmen des PFTR-Modells führen zu einer erheblichen Vereinfachung der Erhaltungsgleichungen (3.1 – 3.6):

Massenerhaltung:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} = 0, \quad (3.8)$$

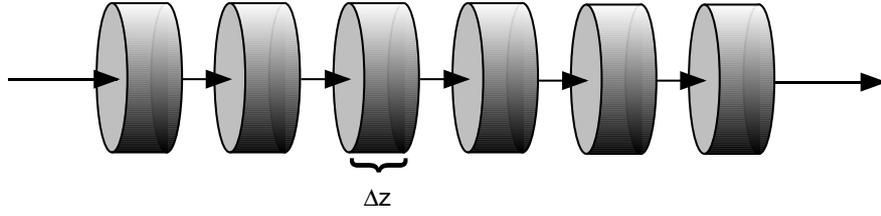


Abbildung 3.4: Aufteilung des Strömungsrohres in mehrere kontinuierlich betriebene ideale Rührkessel

Spezies:

$$\rho u A_c \frac{\partial Y_i}{\partial z} = -Y_i A_s \sum_{j=1}^{N_g} \dot{s}_j M_j + M_i (A_s \dot{s}_i + A_c \dot{\omega}_i) \quad (i = 1, N_g), \quad (3.9)$$

Energie:

$$\rho u A_c \frac{\partial (c_p T)}{\partial z} = - \sum_{i=1}^{N_g} \dot{\omega}_i h_i M_i A_c - \sum_{i=1}^{N_g} \dot{s}_i h_i M_i A_s + k_w (T_w - T) A_s. \quad (3.10)$$

Hierbei ist A_c = Querschnittsfläche des Kanals, A_s = die Kanaloberfläche pro Einheitslänge, k_w = Wärmedurchgangskoeffizient durch die Kanalwand und T_w = Wandtemperatur. Für die Wände müssen keine separaten Randbedingungen spezifiziert werden, da sie im Bilanzraum enthalten sind. Ersetzt man die Terme auf der linken Seite von Gleichung 3.8-3.10 durch die Differenz der jeweiligen in den Kanal ein- und austretenden Flüsse, so ergeben sich die Gleichungen des *idealen Rührkessels*. Das ideale Strömungsrohr kann somit als eine Hintereinanderschaltung vieler infinitesimal kleiner kontinuierlich betriebener idealer Rührkessel betrachtet werden. Die Gleichung 3.9 lässt sich auch für die Spezieskonzentrationen c_i formulieren, wenn man $\rho Y_i = M_i c_i$ einsetzt.

Implementierung: Die Umsetzung des PFTR-Modells in dem in dieser Arbeit erstellten Computerprogramm erfolgt, wie in Abbildung 3.4 gezeigt, durch die Aufteilung des Strömungsrohres in viele kontinuierlich betriebene ideale Rührkessel. Die Erhaltungsgleichungen eines idealen Rührkessels lauten:

Spezies:

$$\rho V_{\Delta z} \frac{\partial Y_i}{\partial t} = \dot{m}^0 (Y_i^0 - Y_i) - Y_i A_{\Delta z} \sum_{j=1}^{N_g} \dot{s}_j M_j \quad (3.11)$$

$$+ M_i (A_{\Delta z} \dot{s}_i + V_{\Delta z} \dot{\omega}_i) \quad (i = 1, N_g),$$

Energie:

$$\rho V_{\Delta z} c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \dot{m}^0 \sum_{i=1}^{N_g} Y_i^0 (h_i^0 - h_i) - \sum_{i=1}^{N_g} \dot{\omega}_i h_i M_i V_{\Delta z} \quad (3.12)$$

$$- \sum_{i=1}^{N_g} \dot{s}_i h_i M_i A_{\Delta z} + k_w (T_w - T) A_{\Delta z}.$$

Hier ist \dot{m}^0 = einströmender Massenfluß, h_i^0 = spezifische Enthalpie der Spezies i im einströmenden Gemisch, Y_i^0 = Massenbruch der Spezies i im einströmenden Gemisch, $V_{\Delta z}$ = Volumen des Rührkessellements, und $A_{\Delta z}$ = Oberfläche des Rührkessellements.

Obwohl nur stationäre Zustände simuliert werden, sind die Gleichungen 3.11 – 3.12 aus numerischen Gründen in zeitabhängiger Form formuliert. Nachdem eine stationäre Lösung für ein Rührkessellement gefunden wurde, wird das Ausgangsgemisch als Eingangsgemisch für das nächste Rührkessellement verwendet. Da nur isotherme Zustände betrachtet werden, wurde zunächst auf die Implementierung der Energiegleichung verzichtet. Es ist sicherzustellen, daß das Strömungsrohr in genügend viele Rührkessel unterteilt ist, um Fehler durch eine zu grobe Unterteilung zu vermeiden. Das erstellte Programm erlaubt es, auch nur einen einzelnen kontinuierlich betriebenen Rührkessel zu simulieren, und damit auch Kreislaufreaktoren zu berechnen.

Zur Modellierung der heterogenen Reaktionen wird das Programmpaket DETCHEMS [41] verwendet. Dabei wurde zunächst eine Programmversion erstellt, bei der DETCHEMS extern an die Gleichungen 3.11 - 3.12 angekoppelt ist. Dies bedeutet, daß zunächst die Bilanzgleichungen der Gasphase gelöst werden. An DETCHEMS werden dann die sich ergebenden Spezieskonzentrationen und die Temperatur übergeben. Anschließend berechnet DETCHEMS den dazugehörigen stationären Zustand der katalytischen Oberfläche. Mit den sich ergebenden Oberflächen-Reaktionsgeschwindigkeiten \dot{s}_i werden dann die entsprechenden

Konzentrationen in der Gasphase korrigiert. Der Vorteil dieser Kopplung ist, das DETCHEMS als "Black Box" verwendet werden kann, was eine einfache Pflege des Programmcodes ermöglicht. Die Lösungsgeschwindigkeit läßt sich jedoch beträchtlich steigern, wenn Gleichungen 3.11 – 3.12 simultan mit den Gleichungen für die Bedeckungsgrade 2.20 gelöst werden. Dies wurde als weitere Programmversion unter Verwendung der notwendigen DETCHEMS Routinen realisiert und ist letztendlich die Programmversion, mit der die PFTR-Rechnungen in dieser Arbeit erstellt wurden.

3.2.3 Massentransportkoeffizienten

Die Verwendung von Massentransportkoeffizienten ermöglicht die Berücksichtigung des radialen Transports auch im idealen Strömungsrohr (PFTR-Modell). Die Definition der Massentransportkoeffizienten h_i lautet

$$h_i = \frac{j_{i,r}}{\rho_s Y_{i,s} - \bar{\rho} \bar{Y}_i}. \quad (3.13)$$

In dieser Gleichung bezeichnet $j_{i,r}$ die radiale Massenflußdichte an der Kanalwand, ρ_s ist die Massendichte an der Kanaloberfläche und $Y_{i,s}$ ist der Massenbruch der Spezies i an der Kanaloberfläche. Die mittlere Massendichte $\bar{\rho}$ und der mittlere Massenbruch \bar{Y}_i sind über die folgenden Ausdrücke definiert:

$$\bar{\rho} = \frac{\int_0^{r_0} \rho r dr}{\int_0^{r_0} r dr}, \quad (3.14)$$

$$\bar{Y}_i = \frac{\int_0^{r_0} \rho u Y_i r dr}{\int_0^{r_0} \rho u r dr}. \quad (3.15)$$

Die Einbeziehung der Massentransportkoeffizienten in das PFTR-Modell erfolgt durch die Ersetzung des mittleren Massenbruchs Y_i durch $Y_{i,s}$ bei der Bestimmung der Oberflächenreaktionsgeschwindigkeiten \dot{s}_i . Die Massenbrüche an der Oberfläche $Y_{i,s}$ werden durch das folgende Gleichungssystem bestimmt:

$$h_i (\rho_s Y_{i,s} - \bar{\rho} \bar{Y}_i) = \dot{s}_i M_i.$$

Die Massentransferkoeffizienten können durch die Sherwood-Zahl Sh_i in dimensionsloser Form dargestellt werden (d ist der Kanaldurchmesser):

$$Sh_i = \frac{h_i d}{D_i^M}.$$

Ein allgemeingültiger Ausdruck für die Sherwood-Zahlen Sh_i läßt sich bei chemisch reagierenden Strömungen nicht angeben. Deshalb werden meist Korrelationen verwendet, die für nicht reagierende Strömungen in kreisförmigen Kanälen entwickelt worden sind. Diese Korrelationen können für inkompressible laminare Strömungen mit konstanter Gasphasenzusammensetzung an der Wand oder für konstante Speziesflußdichte an der Wand angegeben werden. Die in den erstellten Programmen implementierten Korrelationen wurden aus [19, 42] entnommen und lauten für den Fall der konstanten Gasphasenzusammensetzung an der Oberfläche

$$Sh_i = 3.657 + 8.827 \left(\frac{1000}{Gz} \right)^{-0.545} \exp \left(-\frac{41.0}{Gz} \right)$$

und für konstante Reaktionsgeschwindigkeit:

$$Sh_i = 4.364 + 13.18 \left(\frac{1000}{Gz} \right)^{-0.524} \exp \left(-\frac{60.2}{Gz} \right). \quad (3.16)$$

In diesen Ausdrücken bezeichnet Gz die von der axialen Kanalposition z und der Kanalgeschwindigkeit u abhängige dimensionslose Graetz-Zahl:

$$Gz_i = \frac{z D_i^M}{d^2 u}.$$

Die Randbedingungen, unter denen die Korrelationen abgeleitet sind, werden in einen katalytischen Kanal nicht exakt eingehalten. Asymptotisch nähert man sich jedoch für sehr schnelle Reaktionsgeschwindigkeiten den konstanten Konzentrationen an der Kanalwand und für sehr langsame Reaktionen den konstanten Speziesflußdichten an der Kanalwand [42]. Die Anwendbarkeit der Massentransferkoeffizienten ist deshalb bei chemisch reagierenden Strömungen jeweils genau zu überprüfen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Überprüfung durch den Vergleich mit BL-Rechnungen ermöglicht. Die beste Übereinstimmung wurde unter Verwendung von Gleichung (3.16) erzielt, weshalb in allen Rechnungen mit Massentransferkoeffizienten dieser Ausdruck verwendet wurde.

Im allgemeinen ist bei der Anwendung von Massentransportkoeffizienten Vorsicht geboten, wenn innerhalb des Kanals starke Änderungen der physikalischen Eigenschaften des Mediums (Dichte, Viskosität, Temperatur) oder der Wandtemperatur auftreten. Ebenso ist dieser Ansatz nicht für transiente Kanalsimulationen geeignet.

3.3 Porendiffusionsmodelle

Sollen Washcoat-Katalysatoren modelliert werden, kann für einen quantitativen Vergleich zwischen Experiment und Simulation auf die Einbeziehung der Porendiffusion in das Gesamtmodell oft nicht verzichtet werden. Die verschiedenen Ansätze zur Modellierung der Porendiffusion im Washcoat unterscheiden sich in ihrer Komplexität und damit im Rechenzeitbedarf. Ein sehr detaillierter Ansatz findet sich bei Keil et al. [43,44]. In diesen Arbeiten wird der Washcoat durch ein zufälliges, dreidimensionales Porennetzwerk repräsentiert und ein Multikomponenten-Diffusionsmodell zur Beschreibung des Massentransportes in den Poren verwendet. Der Vorteil bei diesem Modell ist, daß jede beliebige Porengrößenverteilung verwendet werden kann und der Verzweigungsgrad zwischen Makro- und Mikroporen berücksichtigt wird. Dafür sind allerdings die Rechenzeiten sehr lang.

Ein weiterer Ansatz ist die Lösung einer Reaktions-Diffusionsgleichung [19] im Washcoat. Bei diesem Ansatz sind die Washcoatparameter (Porösität, Porendurchmesser, etc.) in den verwendeten Diffusionskoeffizienten enthalten. In diesem Modell lassen sich Verzweigungsgrad und beliebige Porengrößenverteilungen nicht mehr ohne weiteres berücksichtigen, jedoch sind die Rechenzeiten dieses einfacheren Modelles wesentlich kürzer.

Werden weitere vereinfachende Annahmen (z. B. feste globale Reaktionsordnung) gemacht, läßt sich eine analytische Lösung der Reaktions-Diffusionsgleichung finden. Dies führt auf das Konzept der Effektivitätskoeffizienten [18, 19]. Dieser Ansatz erfordert im Vergleich zu den oben genannten Modellen fast keine zusätzliche Rechenzeit. Der Gültigkeitsbereich ist aufgrund der vereinfachenden Annahmen aber eingeschränkt.

In dieser Arbeit werden zur Modellierung der Porendiffusion das Effektivitätskoeffizienten- und Reaktions-Diffusionsgleichungs-Modell verwendet. Das Porennetzwerkmodell ist zu rechenzeitaufwendig, um es in das Gesamtmodell eines idealen bzw. realen Strömungsrohres zu implementieren. Außerdem standen die notwendigen Daten, wie z. B. Konnektivität, bei den untersuchten Katalysatoren nicht zur Verfügung

3.3.1 Reaktions-Diffusionsgleichung (detailliertes Washcoatmodell)

Durch die Diffusion und die chemischen Reaktionen kommt es zu Konzentrationsgradienten im porösen Medium. Die räumliche Konzentrationsvariation bewirkt eine lokale Variation der Bildungsgeschwindigkeit \dot{s}_i . Die Konzentrationsgradienten weisen im Washcoat an den Kanalwänden im wesentlichen in radiale Richtung, so daß man das Problem eindimensional behandeln kann. Zur Bestimmung der Konzentrationsprofile und Reaktionsgeschwindigkeiten im Washcoat wird für jede Spezies i eine Reaktions-Diffusionsgleichung gelöst:

$$\frac{\partial j_{r,i}^{\text{W}}}{\partial r} - \gamma \dot{s}_i = 0, \quad (3.17)$$

$$j_{r,i}^{\text{W}} = -D_{\text{eff},i} \frac{\partial c_{i,\text{w}}}{\partial r}. \quad (3.18)$$

Hier bezeichnet $j_{r,i}^{\text{W}}$ die diffusive Flußdichte im Washcoat in radialer Richtung, $c_{i,\text{w}}$ die Konzentration der Spezies i im Washcoat, γ das Verhältnis aus katalytisch aktiver Oberfläche und Washcoatvolumen und $D_{\text{eff},i}$ den effektiven Diffusionskoeffizienten der Spezies i (siehe Abschnitt 3.3.3).

Implementierung: Zur Lösung von Gleichung (3.17) wird eine eindimensionale Ortsdiskretisierung im Washcoat durchgeführt und gemäß der *Methode der finiten Differenzen* n Stützstellen eingeführt. Der Abstand der Stützstellen muß nicht äquidistant sein. Damit lassen sich Bereiche im Washcoat, an denen starke Gradienten auftreten, rechnerisch besser auflösen. Die Lösung der Differentialgleichung wird danach durch die Lösung des diskreten Problems genähert. Für die Differenzenapproximation der Ableitung wird ein parabolischer Ansatz verwendet, so daß an der Stützstelle l nur die Werte am Punkt l und die unmittelbar benachbarten Punkte $(l - 1)$ und $(l + 1)$ eingehen.

Zusammen mit Gleichung (3.17) werden die Bestimmungsgleichungen der Bedeckungsgrade nach Gleichung (2.20) gelöst. Die Reaktionsgeschwindigkeit an der Kanalwand \dot{s}_i^{b} entspricht der Diffusionsstromdichte aus dem Washcoat in die Gasphase.

Das Washcoatmodell basierend auf der Lösung der Reaktions-Diffusionsgleichung wird im folgenden als *detailliertes Washcoatmodell* bezeichnet.

3.3.2 Effektivitätskoeffizienten (vereinfachtes Diffusionsmodell)

Das einfachere Porendiffusionsmodell basiert auf dem Konzept der Effektivitätskoeffizienten η_i [19]. Berechnet man die über das poröse Medium gemittelten Bildungsgeschwindigkeiten $\overline{\dot{s}}_i$, so sind die Effektivitätskoeffizienten η_i definiert durch

$$\eta_i = \frac{\overline{\dot{s}}_i}{\dot{s}_i}. \quad (3.19)$$

Unter der Annahme eines homogenen porösen Mediums, zeitlich konstanter Konzentrationsverhältnisse und einem Bildungsgeschwindigkeitsgesetz erster Ordnung läßt sich der Effektivitätskoeffizient analytisch berechnen [19]:

$$\eta_i = \frac{\tan(\Phi_i)}{\Phi_i}. \quad (3.20)$$

Der Effektivitätskoeffizient hängt dabei nur vom Thiele-Modul

$$\Phi_i = L \sqrt{\frac{\dot{s}_i \gamma}{D_{\text{eff},i} c_{i,0}}} \quad (3.21)$$

ab. Dabei ist L = Dicke des porösen Mediums (Washcoat), γ = Verhältnis aus katalytisch aktiver Oberfläche und Volumen des Washcoats, $c_{i,0}$ = Spezieskonzentration an der Oberfläche und $D_{\text{eff},i}$ = effektiver Diffusionskoeffizient. Der Thiele-Modul ist eine dimensionslose Größe. Unter der Wurzel in Gleichung (3.21) steht das Verhältnis aus der intrinsischen Bildungsgeschwindigkeit zum diffusiven Stofftransport im porösen Medium.

Implementierung: Bei Verwendung des Porendiffusionsmodells im PFTR-Programm oder im Programmpaket DETCHEMS^{channel} erfolgt bei jeder Iteration eine Berechnung der Effektivitätskoeffizienten. Die Reaktionsgeschwindigkeiten an der Kanalwand \dot{s}_i^b ergeben sich aus den intrinsischen Bildungsgeschwindigkeit \dot{s}_i mit dem folgenden Ausdruck:

$$\dot{s}_i^b = \eta \dot{s}_i. \quad (3.22)$$

Aufgrund der Massenerhaltung muss für alle Bildungsgeschwindigkeiten der gleiche Effektivitätskoeffizient verwendet werden. D. h., dieses Modell ist nur für Reaktionssysteme bzw. Bedingungen anwendbar, bei denen eine Bildungs- bzw. Abbaugeschwindigkeit das gesamte Reaktionsgeschehen bestimmt. Darüber hinaus

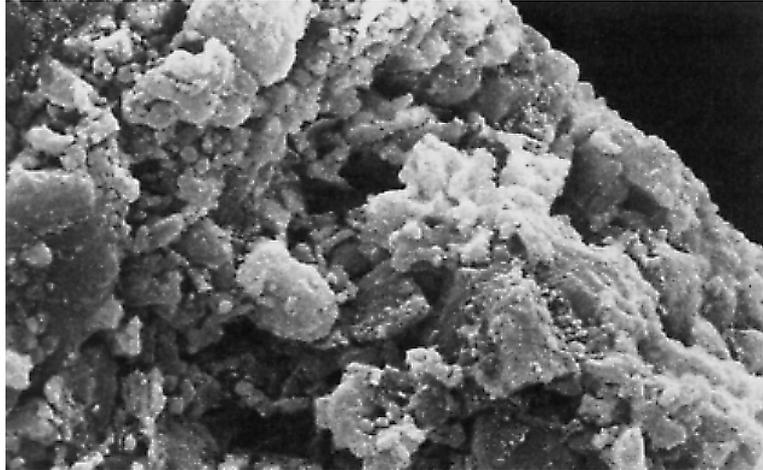


Abbildung 3.5: Vergrößerte Ansicht der Washcoatschicht an der Kanalwand [6]

wird die unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit der einzelnen Spezies nicht berücksichtigt.

3.3.3 Effektiver Diffusionskoeffizient

Abbildung 3.5 zeigt eine vergrößerte Abbildung der Washcoatschicht eines Abgaskatalysators. Als Washcoat wird hauptsächlich Al_2O_3 verwendet. Bei 3-Wege-Katalysatoren enthält der Washcoat zusätzlich Cerium- und Zirkoniumoxid als Sauerstoffspeicherkomponenten. Die als aktive Materialien verwendeten Edelmetalle befinden sich in der porösen Struktur des Washcoats. Die den Washcoat im Modell charakterisierenden Parameter sind die Porösität ε_P als das Verhältnis aus Washcoatleerraum zu Washcoatgesamtvolumen (inkl. Leerraum) und der Porendurchmesser d_P . Diese Größen müssen durch Messungen ermittelt werden. Ein weiterer Parameter ist der Tortuositätsfaktor τ . Der Tortuositätsfaktor ist eine empirische Größe, welche die Abweichung der Porengeometrie von der idealen Zylinderform und die labyrinthartige Verknüpfung der Poren untereinander berücksichtigt. Aufgrund der im allgemeinen sehr komplexen Porenstruktur, ist es nicht möglich τ a priori zu berechnen, so daß dieser Wert aus der Messung des effektiven Diffusionskoeffizienten bestimmt werden muß. Soweit nicht experimentell bestimmt, wird üblicherweise ein Wert von 3 oder 4 als Näherung verwendet [18], was mit den Literaturangaben für Al_2O_3 übereinstimmt [45].

Wie in Kapitel 2.4 diskutiert, hängt der Diffusionsmechanismus vom Poren-

durchmesser ab. Liegt molekulare Diffusion in den Poren vor, so berechnet sich der effektive Diffusionskoeffizient nach dem Ausdruck

$$D_{\text{eff},i} = \frac{\varepsilon_P}{\tau} D_i^M. \quad (3.23)$$

Im Falle von Knudsen-Diffusion ergibt sich mit Gleichung 2.30 der Ausdruck zur Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten als

$$D_{\text{eff},i} = \frac{\varepsilon_P d_P}{\tau} \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}. \quad (3.24)$$

Um beide Diffusionsvorgänge zu berücksichtigen, kann mit der Bosanquet-Formel [19, 46] ein kombinierter Diffusionskoeffizient \overline{D}_i berechnet werden:

$$\frac{1}{\overline{D}_i} = \frac{1}{D_{\text{mol},i}} + \frac{1}{D_{\text{knud},i}}. \quad (3.25)$$

Analog zu den obigen Ausdrücken ist der effektive Diffusionskoeffizient dann

$$D_{\text{eff},i} = \frac{\varepsilon_P}{\tau} \overline{D}_i. \quad (3.26)$$

Bei der Bestimmung des Porendurchmessers d_P ist zu beachten, daß der Washcoat im allgemeinen eine Porenradienverteilung besitzt. Ist die Porenradienverteilung nicht zu breit, kann ein mittlerer Porenradius verwendet werden.

Oft zerfällt die Porenradienverteilung in zwei Regionen. Es kann dann, getrennt für die Makroporen und die Meso- bzw. Mikroporen, ein mittlerer Porendurchmesser und eine Porosität ermittelt werden. Um solche bidispersen Washcoats zu beschreiben, haben Wakao und Smith [47] das sogenannte *Random-Pore-Modell* entwickelt. In diesem Modell wird der effektive Diffusionskoeffizient aus den jeweiligen Diffusionskoeffizienten der Makroporen (Porosität $\varepsilon_{P,\text{macro}}$) und Mikroporen (Porosität $\varepsilon_{P,\text{micro}}$) berechnet,

$$D_{\text{eff},i} = \overline{D}_{\text{macro},i} \varepsilon_{P,\text{macro}}^2 + \frac{\varepsilon_{P,\text{micro}}^2 (1 + 3\varepsilon_{P,\text{macro}})}{1 - \varepsilon_{P,\text{macro}}} \overline{D}_{\text{micro},i}. \quad (3.27)$$

Die kombinierten Diffusionskoeffizienten werden gemäß der Bosanquet-Formel (3.25) bestimmt:

Makroporen:

$$\frac{1}{\overline{D}_{\text{macro},i}} = \frac{1}{D_{\text{mol},i}} + \frac{1}{(D_{\text{knud},i})_{\text{macro}}}, \quad (3.28)$$

Mikroporen:

$$\frac{1}{\overline{D}_{\text{micro},i}} = \frac{1}{D_{\text{mol},i}} + \frac{1}{(D_{\text{knud},i})_{\text{micro}}}. \quad (3.29)$$

Das Besondere des Wakao-Smith-Modells besteht darin, daß kein anpaßbarer Parameter benutzt werden muß.

Die Wahl des jeweiligen Modells zur Simulation des Washcoats hängt von den experimentell ermittelten Washcoatparametern ab. Eine Unsicherheit besteht bezüglich der Vernetzung des Porennetzwerkes, da diese häufig nicht bestimmt wird. So kann es sein, daß trotz genügend vieler Makroporen die Mikroporen diffusionslimitierend sind. Dies ist der Fall, wenn die Makroporen nur ungenügend vernetzt sind, so daß die Spezies immer wieder durch Mikroporen diffundieren müssen, um in alle Bereiche des Washcoats vorzudringen. Diese Diffusionslimitierung durch die Mikroporen kann unabhängig davon auftreten ob sich in den Mikroporen katalytisch aktives Material befindet oder nicht; letzteres tritt bei sehr kleinen Mikroporendurchmessern auf.

3.4 Lösungsverfahren

Die numerische Lösung der nach der Diskretisierung erhaltenen Systeme aus gewöhnlichen Differentialgleichungen und algebraischen Gleichungen erfolgt mit einem *semi-impliziten Extrapolationsverfahren*, das von Deuffhardt, Hairer, Nowak und Zugk entwickelt und im Programmpaket LIMEX realisiert wurde [48], siehe auch [41].

3.5 Sensitivitätsanalyse

Ein wichtiges Hilfsmittel bei der Untersuchung chemischer Reaktionssysteme ist die Sensitivitätsanalyse [11]. Bei einer Sensitivitätsanalyse wird die Abhängigkeit der Lösung eines Differentialgleichungssystems von den verwendeten Parametern untersucht. Dies ist insbesondere dann von Interesse, wenn das System Parameter enthält, die nicht genau bekannt sind, oder wenn ermittelt werden soll, welches die bestimmenden Parameter sind.

Reaktionsmechanismen können eine Vielzahl von Reaktionen enthalten. In Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen sind aber meist nur eine geringe Anzahl

von Reaktionen geschwindigkeitsbestimmend. Die Untersuchung der Sensitivität der Konzentrationen auf Änderungen der Geschwindigkeitskoeffizienten ermöglicht das Auffinden der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritte. Diese Information kann einerseits zur Verbesserung des Reaktionsmechanismus verwendet werden und ist andererseits auch ein Hinweis darauf, welche die umsatzlimitierenden Reaktionsschritte sind.

Die Geschwindigkeitsgleichungen zur Bildung der Spezies i , lassen sich in der folgenden Form angeben:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = F_i(c_1, \dots, c_{N_g+N_s}, k_1, \dots, k_{K_g+K_s}) \quad i = 1, 2, 3, \dots, N_g + N_s. \quad (3.30)$$

In diesem Gleichungssystem sind die Spezieskonzentrationen c_i die abhängige Variablen und die Geschwindigkeitskoeffizienten k_r sind die Parameter des Systems. Als Maß für die Sensitivität der Spezieskonzentration c_i bezüglich des Geschwindigkeitskoeffizienten k_r wird der sogenannte Sensitivitätskoeffizient $S_{i,r}$ oder der relative Sensitivitätskoeffizient $S_{i,r}^{\text{rel}}$ angegeben:

$$S_{i,r} = \frac{\partial c_i}{\partial k_r}, \quad S_{i,r}^{\text{rel}} = \frac{k_r}{c_i} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial k_r}. \quad (3.31)$$

Die Bestimmungsgleichungen der Sensitivitätskoeffizienten erhält man durch partielle Differentiation von Gleichung (3.30) nach den Geschwindigkeitskoeffizienten k_r ,

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{i,r} = \frac{\partial F_i}{\partial k_r} + \sum_{j=1}^S \frac{\partial F_i}{\partial c_j} S_{j,r}. \quad (3.32)$$

Die in dieser Gleichung auftretende Jacobi-Matrix $\frac{\partial F_i}{\partial c_j}$ wird bereits bei der Lösung von Gleichung (3.30) benötigt, so daß Gleichung (3.32) mit einem vertretbaren zusätzlichen Rechenaufwand gelöst werden kann. Die Sensitivitätsanalysen in dieser Arbeit wurden mit einer erweiterten Version des in der Arbeitsgruppe reaktive Strömung entwickelten Programm SIMPL [49] durchgeführt.

3.6 Struktur der Programmpakete

Die Grundstruktur der Programmpakete ist in Abbildung 3.6 schematisch wiedergegeben. Der verwendete Reaktionsmechanismus wird zusammen mit den mo-

lekularen Parametern und den thermodynamischen Daten in ein Pre-Processing-Programm eingelesen. Das Programm prüft die Daten auf Vollständigkeit und Konsistenz. Falls notwendig, werden die Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktionen und die Polynomfits für die Transportkoeffizienten berechnet. Es gibt jeweils ein Pre-Processing-Programm für die Gasphase und für die Oberfläche. Jedes Programm erzeugt eine Zwischendatei.

Die Zwischendateien werden zusammen mit den notwendigen Eingabedaten (z. B. Kanallänge, Durchmesser etc.) vom eigentlichen Berechnungsprogramm eingelesen. Wird der Washcoat berücksichtigt, muß zusätzlich eine Eingabedatei mit den notwendigen Parametern eingelesen werden. Die Ergebnisse werden in Dateien geschrieben und können mit üblichen Plotprogrammen (KaleidagraphTM, ExcelTM, TecplotTM) ausgewertet werden.

Alle Programme sind in Fortran77 geschrieben. Die Rechenzeiten hängen stark von der Modellkomplexität und der Größe des Reaktionsmechanismus ab. Eine typische Berechnung der HC-SCR auf Pt/Al₂O₃ (66 Oberflächenreaktionen, 24 Oberflächenspezies) benötigt bei der Verwendung des PFTR-Modells zusammen mit dem detaillierten Washcoatmodell auf einer SGI Workstation (R12000, 270Mhz) einige Minuten. Die Rechenzeiten des BL-Modells mit dem detaillierten Washcoatmodell liegen bei ca. 4-6 Stunden. Wesentlich kürzere Rechenzeiten ergeben sich bei Verwendung von Effektivitätskoeffizienten oder bei der Vernachlässigung des Washcoats. Die Rechenzeiten liegen dann im Bereich einiger Sekunden.

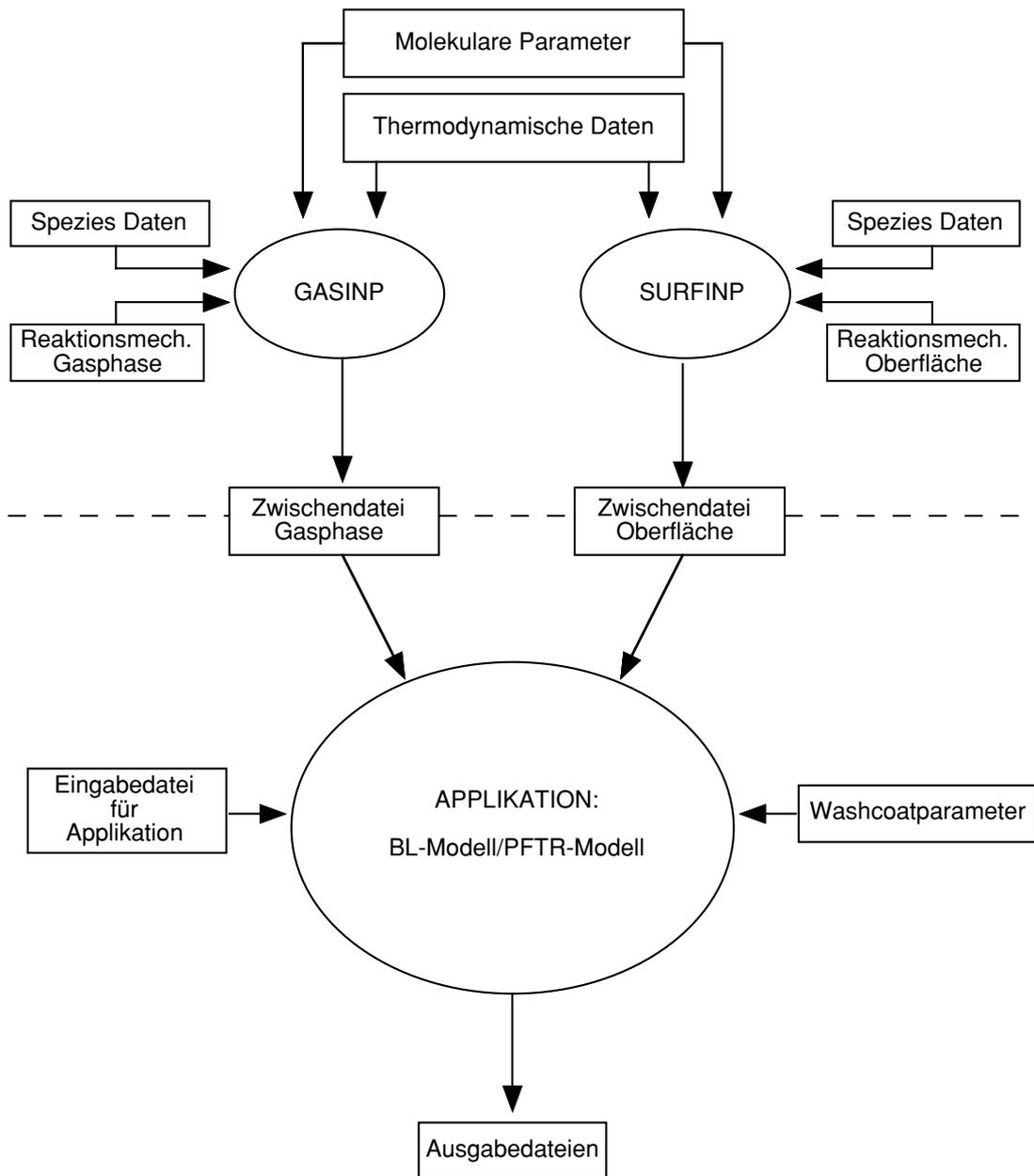


Abbildung 3.6: Struktur der Programmpakete

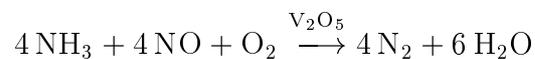
Kapitel 4

HC-SCR auf Pt/Al₂O₃

4.1 Hintergrund

Der hohe Sauerstoffgehalt im Abgas mager betriebener Benzin- oder Dieselmotoren stellt besondere Anforderungen an das Abgasnachbehandlungssystem zur Reduktion von NO_x (NO+NO₂). Die bei konventionellen Otto-Motoren erfolgreiche Abgasreinigungstechnik mittels Drei-Wege-Katalysatoren läßt sich nicht auf sauerstoffreiche Abgase übertragen, da die Reduktionsmittel CO und HC (Kohlenwasserstoffe) im sauerstoffreichen Abgas nicht mehr ausreichend zur Verfügung stehen. In der Konsequenz muß das Reduktionsmittel für eine katalytische Reduktion von NO_x hinzugegeben werden. Dieses bezeichnet man als selektive katalytische Reduktion bzw. SCR (**S**elective **C**atalytic **R**eduction).

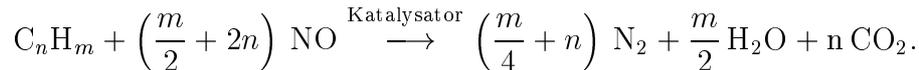
Ein Verfahren, welches bereits in stationären Verbrennungsanlagen eingesetzt wird, ist die selektive Reduktion mit Ammoniak auf V₂O₅-Katalysatoren (NH₃-SCR):



Allerdings stellt hier die technische Realisierung in einem mobilen Fahrzeug eine große Hürde dar. Aus Sicherheitsgründen ist es nicht möglich, gasförmiges Ammoniak mitzuführen. Daher wird in vielen Ansätzen versucht, das Ammoniak in-situ zu generieren, z. B. aus Harnstofflösung [10]. Zur Erhöhung des NO_x-Umsatzes kann dabei das Prinzip „Oxidation vor Reduktion“ angewendet werden, d. h. vor der Reduktion wird NO in einem platinhaltigen Katalysator zu NO₂ oxidiert. Ein weiteres Problem betrifft die Dosierungsstrategie, bei der es einerseits gilt, eine

große NO_x -Konversionsrate zu erzielen, und andererseits verhindert werden muß, daß überschüssiges NH_3 in die Umwelt gelangt.

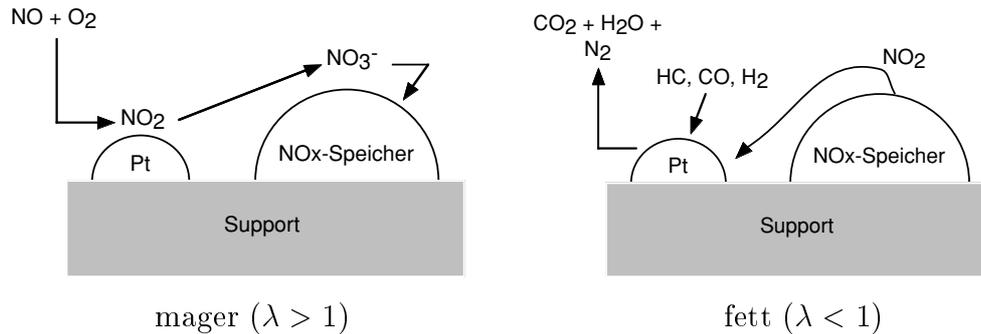
Um den technischen Aufwand der Bereitstellung eines zusätzlichen Reduktionsmittels zu umgehen, wäre es wünschenswert, aus dem Treibstoff gewonnene Kohlenwasserstoffe zu verwenden. Die katalytische Reduktion bei diesem HC-SCR genannten Verfahren erfolgt nach der Brutto-Reaktion



Die Suche nach geeigneten Katalysatoren ist Gegenstand der aktuellen Forschung. Die untersuchten Materialien lassen sich in drei Gruppen einteilen: Edelmetalle [50–52], Metalloxide [53] und ionenausgetauschte Zeolithe [54, 55]. Die auf Zeolithen basierenden Systeme haben den Nachteil, daß sie bei Anwesenheit von Wasserdampf thermisch nicht stabil sind und erst bei höheren Temperaturen aktiv werden [2]. Die meisten Metalloxidkatalysatoren zeigen nur eine moderate Aktivität und unterliegen ebenfalls thermischer Alterung [2]. Edelmetallbasierte Katalysatoren (insbesondere Platin) zeigen eine hohe Aktivität bei niedrigen Temperaturen, kombiniert mit guter thermischer Stabilität. Die Aktivität ist nur wenig beeinflusst durch die Anwesenheit von Wasserdampf. Das Temperaturfenster, in dem NO_x -Reduktion erfolgt, ist jedoch schmal und zeigt eine hohe N_2O -Selektivität. Durch den Einsatz von Promotoren [56] oder der Kombination verschiedener Katalysatorsysteme [57] wird versucht, diese Nachteile zu beseitigen.

Ein weiteres Konzept zur NO_x -Reduktion ist der Speicherkatalysator. Die Verwendung dieses Katalysatorprinzips erfordert es, daß der Motor abwechselnd mit magerem und mit stöchiometrischem bzw. fettem Gemisch betrieben wird. In der mageren Phase wird auf der Aktivkomponente (meist Platin) NO zu NO_2 oxidiert und mittels einer Speicherkomponente (z. B. La_2O_3 oder BaO) als Nitrat eingespeichert. Zur Regeneration des Speichers wird das dem Motor zugeführte Gemisch angefettet, was eine Reduktion des eingespeicherten NO_x durch die dann im Überschuß vorhandenen Abgaskomponenten HC und CO ermöglicht [2].

Bei allen oben genannten Konzepten wird Platin entweder als Oxidations- oder Reduktionskatalysator verwendet. Zusätzlich ist Platin eine der Aktivkomponenten in Drei-Wege-Katalysatoren. Das Verständnis der auf Platin ablaufenden katalytischen Prozesse ist daher sowohl vom praktischen als auch vom fundamentalen Gesichtspunkt von Interesse. Dies ist die Motivation, die HC-SCR (bzw. das

Abbildung 4.1: Funktionsschema des NO_x -Speicher-Reduktions-Katalysators

Reaktionssystem $\text{NO}/\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2$) auf $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zu untersuchen. Da Elementarreaktionen unabhängig von den Reaktionsbedingungen sind, ist der Mechanismus prinzipiell nicht an die Anwendung in der HC-SCR Simulation gebunden. Die Verwendung von Globalreaktionen hingegen, wie sie oft bei der Simulation von Drei-Wege-Katalysatoren verwendet werden, z. B. in [27,30,32], macht es unmöglich, diese Modelle auf magere Bedingungen zu übertragen und zur Modellierung der HC-SCR einzusetzen.

4.2 Reaktionsmechanismus

Zur Aufklärung der bei der HC-SCR auf $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ am Katalysator ablaufenden Prozesse wurde eine Vielzahl von Untersuchungen [58–62] durchgeführt. Allerdings herrscht trotzdem keine Klarheit über den an der Oberfläche ablaufenden Reaktionsmechanismus. Burch et al. [63] schlagen einen Mechanismus vor, der auf der Dissoziation des NO auf einer lokal sauerstofffreien Platin-Oberfläche beruht. Andere Autoren [64,65] postulieren hingegen Mechanismen, die im weitesten Sinne auf der Bildung und dem Abbau von Organonitro-Intermediaten basieren. Eine genaue Spezifizierung der Intermediate wird allerdings nicht gegeben. Die in der Literatur vorgeschlagenen Mechanismen enthalten keine kinetischen Daten, so daß keine qualitativen Aussagen möglich sind und sich die in der Literatur verwendeten Modelle bislang auf gefittete kinetische Parameter stützen müssen [66,67].

Zur Modellierung der HC-SCR Reaktion auf $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren wurde ein Reaktionsmechanismus entwickelt, der aus 66 Elementarreaktionen be-

steht und 24 Oberflächenspezies beinhaltet. In der Gasphase werden die Spezies NO, NO₂, N₂O, N₂, CO, CO₂, C₃H₆, H₂, OH, H₂O und O₂ betrachtet. Die verwendeten kinetischen Daten stammen aus Untersuchungen an Einkristalloberflächen, polykristallinen Folien und Pt/Al₂O₃. Da Platin bei den betrachteten Pt/Al₂O₃-Katalysatoren in disperser Form vorliegt, besitzt es keine einheitliche Oberflächenstruktur. Untersuchungen mit TEM und Röntgenbeugung zeigen, daß die meisten Platinpartikel auf Al₂O₃ und SiO₂ als Kubo-Oktaeder und Tetraeder [68,69] vorliegen und hauptsächlich (111)- und (100)-Facetten zeigen [69,70]. Daneben besitzen die Partikel in Abhängigkeit ihrer Größe Stufen, Ecken und andere Fehlstellen. Die quantitativen Anteile der einzelnen Flächen und Fehlstellen an der Gesamtoberfläche hängt u. a. von der Beladung und Präparation ab. Es ist deshalb nicht möglich, a priori die genaue Oberflächenstruktur der Platinpartikel auf einem solchen Trägerkatalysator anzugeben.

Untersuchungen [59] zeigen, daß bei der hier untersuchten HC-SCR-Reaktion auf Pt/Al₂O₃, das Al₂O₃ als chemisch inert angesehen werden kann. Angaben über die katalytische Oberfläche beziehen sich deshalb immer auf die Platinoberfläche. Der Mechanismus der NO-Reduktion folgt dem Reaktionsschema von Burch (siehe oben), d.h. C₃H₆ reagiert nicht direkt mit NO, sondern sorgt durch die Reaktion mit dem an der Platinoberfläche adsorbierten O(s) für freie Oberflächenplätze, auf denen NO dissoziieren kann. Das gesamte Reaktionsschema gliedert sich in die folgenden Teile:

- C₃H₆-Oxidation,
- NO-Oxidation,
- NO-Reduktion zu N₂ und N₂O.

In den folgenden Abschnitten werden diese Teilmechanismen vorgestellt. Der Gesamtreaktionsmechanismus der HC-SCR ergibt sich aus der Kombination dieser Teilmechanismen.

4.2.1 C₃H₆-Oxidation

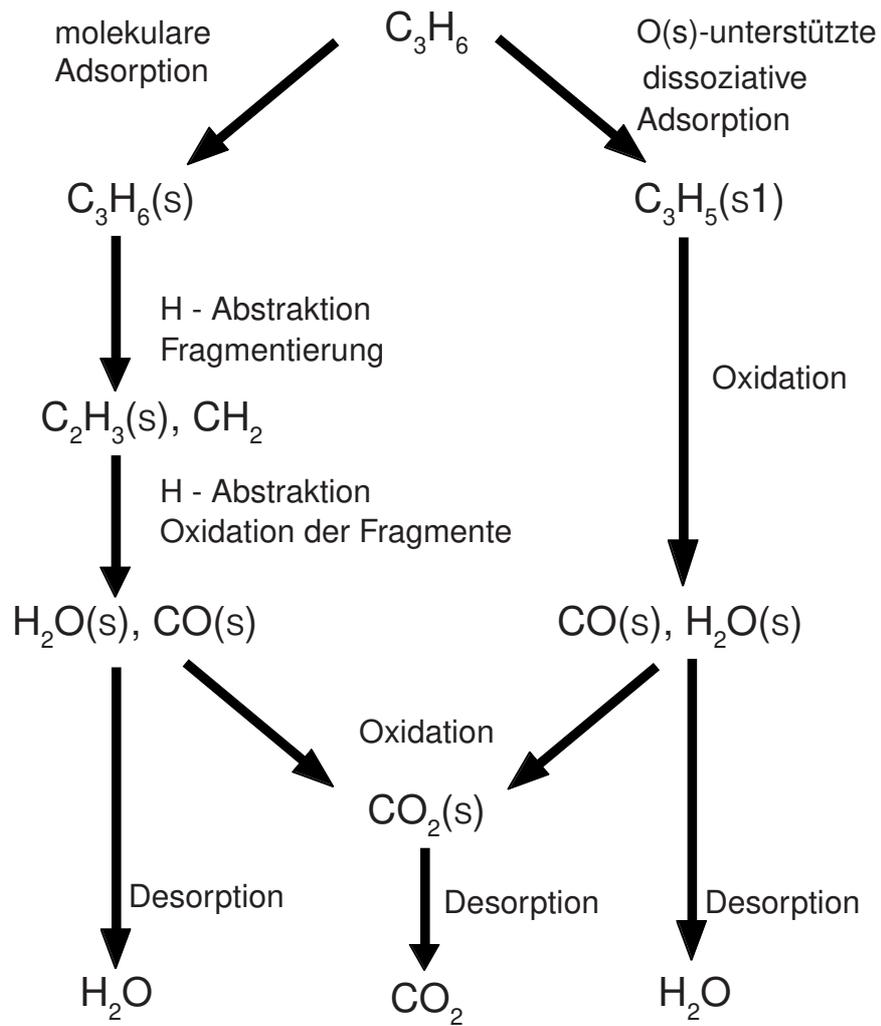
Die Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wie C₃H₆ oder C₂H₄, auf Platin ist dadurch gekennzeichnet, daß die Platinoberfläche vor der Zündung der Reaktion auch bei Sauerstoffüberschuß in der Gasphase nahezu sauerstofffrei ist [59,71].

Dies macht es notwendig, in den Reaktionsmechanismus Reaktionen aufzunehmen, die sowohl auf sauerstofffreier wie auch auf sauerstoffbedeckter Oberfläche relevant sind.

Das Reaktionsschema der C₃H₆-Oxidation ist in Abbildung 4.2 aufgezeichnet. Es gibt im wesentlichen zwei Reaktionspfade.

Der erste Reaktionspfad beginnt mit der molekularen Adsorption von C₃H₆. Dabei kommt es zur Aufspaltung der Doppelbindung und zur Ausbildung von zwei σ -Bindungen mit der Platinoberfläche [72]. Durch H-Abspaltung wird das adsorbierte C₃H₆(s) in Propylidin (Pt≡C₃H₅(s)) umgewandelt. Diese Umwandlung erfolgt wahrscheinlich in mehreren Reaktionsschritten. In der Literatur finden sich jedoch keine Daten für die einzelnen Schritte. Dementsprechend müssen die verwendeten kinetischen Daten als Werte des reaktionsbestimmenden Schrittes betrachtet werden. Nach dem Aufbrechen einer C-C-Bindung werden die entstehenden Fragmente durch Oxidation, H-Abstraktion und C-C-Spaltung weiter abgebaut und letztendlich zu CO(s) und H₂O(s) oxidiert (siehe Anhang B.2 Reaktionen 26-53). Der hierzu notwendige Sauerstoff liegt nach dissoziativer Adsorption in atomarer Form O(s) auf der Oberfläche vor. H₂O(s) desorbiert in die Gasphase, und CO(s) wird in der Folge weiter zu CO₂(s) oxidiert, welches dann ebenfalls desorbiert. Einige der Elementarreaktionen wurden aus anderen Arbeiten übernommen. So stammen die Elementarreaktionen der CH_x(s)-Oxidation und CO(s)-Oxidation aus [15, 73] bzw. [37], wo sie zur Simulation der platin-katalysierten CH₄-Konversion und der partiellen C₂H₆-Oxidation verwendet wurden. Die Reaktionen von H(s), O(s), H₂O(s) und OH(s) sind [74] entnommen, wo sie zur Simulation von Zündprozessen eingesetzt wurden.

Das Reaktionsschema beinhaltet noch einen zweiten Reaktionspfad. Dieser beginnt mit der O(s)-unterstützten dissoziativen Adsorption von C₃H₆. Bei diesem Reaktionsschritt wird durch ein adsorbiertes O(s) ein H-Atom der Methylgruppe von C₃H₆ abgespalten und Allyl (C₃H₅(s1)) gebildet, welches an das Platin gebunden ist (Pt-CH₂-CH=CH₂). Die Motivation für die Einbeziehung dieses Reaktionspfades ist, daß die Doppelbindung die Abstraktion eines allylischen H-Atoms erleichtert (Resonanzstabilisierung). Des weiteren wird ein ähnlicher Mechanismus in [36] für die Ethylen-Oxidation auf Pt/Rh angegeben. Auf Silber führt erst dieser Reaktionspfad zur totalen C₃H₆-Oxidation [75]. Über den detaillierten Verlauf des C₃H₅(s1)-Abbaus finden sich in der Literatur keine Hinweise.

Abbildung 4.2: Reaktionsschema der C_3H_6 -Oxidation auf Platin

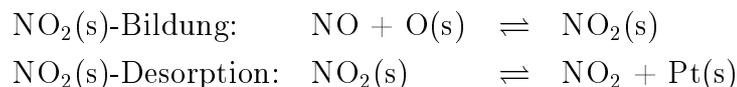
Im Mechanismus wird deshalb der weitere Abbau nach der Oxidation zu C₃H₄(s) bis zu CO(s) und H₂O(s) als Globalreaktion beschrieben. Diese Vereinfachung ist akzeptabel, da dieser Reaktionspfad nur auf einer sauerstoffbedeckten Oberfläche relevant wird und auf einer solchen Oberfläche sehr schnell abläuft.

Die Aktivierungsenergie der CO-Oxidation weist im Reaktionsmechanismus neben der Abhängigkeit von der CO-Bedeckung auch eine Abhängigkeit von der NO-Bedeckung auf. Die Abhängigkeit von der NO-Bedeckung wurde eingeführt, um die experimentell beobachtete CO-Bildung bei der C₃H₆-Oxidation bei Anwesenheit von NO zu erklären (d. h. NO verlangsamt die CO(s)-Oxidation, siehe Abschnitt 4.6.2).

Die komplette Auflistung der Einzelreaktionen findet sich in Anhang B.2.

4.2.2 NO-Oxidation

Die NO-Oxidation läuft in dem in dieser Arbeit erstellten Reaktionsmechanismus über den in [76] vorgeschlagenen Eley-Rideal-Reaktionsmechanismus ab:



Die NO₂-Bildung nach einem Langmuir-Hinshelwood Mechanismus erscheint unwahrscheinlich, da Experimente zeigen, daß die NO-Oxidation nicht durch eine Sauerstoffvergiftung der Oberfläche negativ beeinflusst wird [76]. Es ist vielmehr eine Steigerung des Umsatzes mit zunehmender Sauerstoffkonzentration zu beobachten. Untersuchungen an Pt(111)-Oberflächen kommen zu dem Ergebnis, daß die Oxidation von adsorbiertem NO im Gegensatz zur CO-Oxidation aus energetischen Gründen unwahrscheinlich ist [77]. Die kinetischen Daten wurden wie folgt abgeleitet.

Bei der Desorption von NO₂(s) muß beachtet werden, daß auf Platin zwei NO₂(s)-Spezies beobachtet werden, eine brückengebundene (N- und ein O-Atom sind an das Platin gebunden) und eine, die nur über das N-Atom an die Platinoberfläche gebunden ist. Beide Spezies haben unterschiedliche Desorptionsenergien, wobei die brückengebundene mit 58,6–75,3 kJ/mol gegenüber 46 kJ/mol stärker gebunden ist [78, 79]. Insbesondere ist nur das brückengebundene NO₂ in der Lage zu NO(s) und O(s) zu dissoziieren [79]. Im NO-Oxidationsmechanismus wird deshalb ein Wert von 60 kJ/mol für die Desorptionsenergie verwendet.

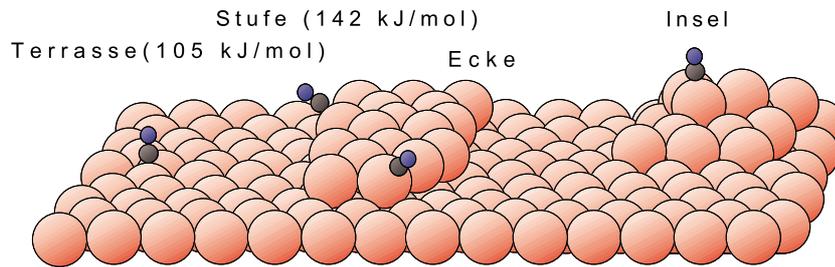


Abbildung 4.3: NO-Adsorptionsplätze und -Desorptionsenergie auf Platin

Die Dissoziationsenergie von $\text{NO}_2(\text{s})$ auf polykristallinem Platin wird von Wickham et al. [78] mit 83,3-92,1 kJ/mol angegeben. Die Variation der Aktivierungsenergie resultiert aus unterschiedlichen Sauerstoffbedeckungen. Im Reaktionsmechanismus wird aufgrund der großen Sauerstoffbedeckung bei der HC-SCR und NO-Oxidation ein etwas höherer Wert von 98,7 kJ/mol verwendet.

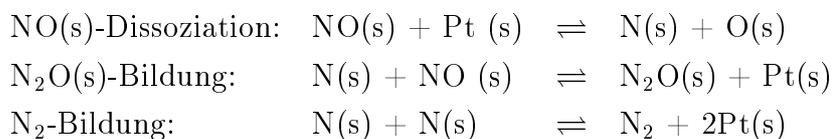
Die NO-Desorptionsenergie hängt von der kristallographischen Orientierung der Oberfläche und dem Adsorptionsplatz (Abbildung 4.3) ab, und reicht von 104,6 kJ/mol auf Pt(111), 150,6 kJ/mol auf Pt(100) [80], 142,3 kJ/mol auf Stufen [81] bis zu 145 kJ/mol auf Pt/ Al_2O_3 [82]. Der präexponentielle Faktor wird in den meisten Literaturstellen mit 10^{16} angegeben [80, 83]. Die im Mechanismus verwendete Desorptionsenergie von 140 kJ/mol entspricht der Desorption von dispersen Platinpartikeln bzw. Fehlstellen oder Pt(100).

Die Bindungsenergie zwischen NO und der Platinoberfläche wird nur wenig durch die Koadsorption von Sauerstoff beeinflusst [82]. Es kommt jedoch zu einer Verdrängung des NO von den Fehlstellen, da diese vom Sauerstoff blockiert werden [84]. Da Adsorbate i.a. an Fehlstellen stärker gebunden sind als an Terrassenplätzen, kommt es effektiv zu einer Verringerung der Desorptionsenergie. Im Modell wird dies dadurch berücksichtigt, daß die Desorptionsenergie von NO in Abhängigkeit von der Sauerstoffbedeckung um 10 kJ/mol abnimmt.

4.2.3 NO-Reduktion

Der Reduktionsprozess von NO beginnt nach der NO-Adsorption mit der Dissoziationsreaktion. Das dabei entstehende N(s) kann sich mit NO(s) zu $\text{N}_2\text{O}(\text{s})$

verbinden oder mit einem weiteren N(s) zu N₂ rekombinieren:



Die Aktivität der verschiedenen Platinoberflächen bezüglich der NO-Dissoziation ist recht unterschiedlich. Am aktivsten ist die (100) Oberfläche und Fehlstellen [80,81]. Die Aktivierungsenergie beträgt 119 kJ/mol für Pt(100) [85] und 115 kJ/mol für polykristallines Platin [86]. Für Pt(111) errechneten Shustorovich et al. [87] einen Wert von 62,8 kJ/mol, wobei die Desorptionsenergie von NO in dieser Arbeit nur 83,7 kJ/mol beträgt. Im NO-Reaktionsmechanismus wird ein Wert von 107,8 kJ/mol verwendet. Weiterhin wird eine Zunahme der Aktivierungsenergie um 3 kJ/mol bei vollständiger CO-Bedeckung angenommen.

Untersuchungen [88] auf Pt(335) (Pt(s)[4(111)×(100)] in Terrassen-Stufen-Notation) zeigen, daß nur NO(s) auf Terrassenplätzen zu N₂O(s) reagiert. Der bevorzugte Reaktionspartner ist dabei N(s), welches aus der NO-Dissoziation an Stufen stammt. Bei der Aufstellung des Reaktionsmechanismus wurde angenommen, daß an Fehlstellen adsorbiertes NO durch Oberflächendiffusion auf die Terrassenplätze gelangt und dort mit N(s) reagiert. Es wird im Rahmen der Mean-Field-Näherung vorausgesetzt, daß die Diffusionsgeschwindigkeiten auf der Oberfläche nicht limitierend für die Reaktionsgeschwindigkeit sind. Somit ist es nicht notwendig, verschiedene Adsorptionsplätze einzuführen. Die kinetischen Daten der N₂O-Bildung wurden aus den (Terrassen-) Werten für Pt(111) in [87] bestimmt.

Die Aktivierungsenergie der Rekombinationsreaktion von N(s) zu N₂ ist im Reaktionsmechanismus von der CO-Bedeckung abhängig. Diese Annahme basiert auf der Überlegung, daß ein stark an die Oberfläche gebundenes Molekül wie CO das Fermi-Niveau senkt. Es ist zu erwarten, daß die Abnahme der Elektronendichte eine Schwächung der Pt-N(s) Bindung bewirkt und somit zu einer Abnahme der Aktivierungsenergie führt. Erst diese Annahme ermöglichte es, die N₂/N₂O-Selektivität der NO-Reduktion auf Pt/Al₂O₃ richtig wiederzugeben.

Die Bedeckungsabhängigkeit der NO-Desorption, wie sie bei der NO-Oxidation ohne Anwesenheit von C₃H₆ verwendet wird, ist im NO-Mechanismus der HC-SCR vernachlässigt worden. Der Grund dafür ist, daß durch die C₃H₆-Oxidation

die Fehlstellen von O(s) „gesäubert“ werden und so keine Verdrängung durch O(s) berücksichtigt werden muß.

4.3 Validierungsexperimente

Zur Validierung der erstellten Modelle wurden Experimente am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe durchgeführt. Dort wurden Cordierit-Wabenkatalysatoren mit Pt/Al₂O₃ beschichtet und die Reaktionsumsätze als Funktion der Temperatur in einem Integralreaktor unter isothermen Bedingungen gemessen. Bei allen Versuchen war die Eingangsgastemperatur gleich der Temperatur des Katalysators.

Wichtig für den Vergleich zwischen Simulation und Experiment ist die Charakterisierung des Katalysators. Neben der Beladung mit Platin ist die Dispersion des Edelmetalls eine wichtige Größe, da sie angibt, wie viele Oberflächenatome zur Verfügung stehen. Die Dispersion wurde durch H₂-Chemisorptionsmessungen bestimmt. Die Gesamtoberfläche (Platin+Washcoat) wurde nach der BET-Methode [24] durch Physisorption von N₂ ermittelt. Das Porenvolumen und die Porenradialverteilung im Washcoat wurde durch hochauflösende TEM-Aufnahmen bzw. N₂-Sorptionsmessungen und für die Makroporen durch Hg-Porosimetrie ermittelt. Dabei zeigte der untersuchte Katalysator einen sehr einheitlichen Mikroporendurchmesser von 4 nm. Über 69% des gesamten Porenvolumens entfallen auf Poren mit ca. 4 nm Durchmesser, das restliche Porenvolumen wird durch Makroporen im µm-Bereich gebildet. Damit liegt der Mikroporenanteil in dem Bereich, wie er sich auch in der Literatur für Al₂O₃-Washcoats findet [45]. Die Zusammenfassung der Kenngrößen des Katalysators findet sich in Tabelle 4.1.

Aus den Kenngrößen des Katalysators lassen sich die benötigten Simulationsparameter ableiten. Bei der Berechnung der Porosität für die Makro- und Mikroporen stellt sich jedoch das Problem, daß bei den verwendeten Messverfahren das Porenvolumen des Cordierits mitgemessen wird, was sich insbesondere auf den Makroporenanteil auswirkt (Cordierit besitzt einen mittleren Porendurchmesser von von 4 µm [19]). Deshalb mußte für die Porositäten auf typische Literaturwerte für Al₂O₃-Washcoats zurückgegriffen [45]. Die gemessenen Porendurchmesser wurden dabei als mittlere Porendurchmesser für die Mikro- bzw. Makroporen beibehalten.

Katalysator	Pt/Al ₂ O ₃
Pt-Beladung	1 Masse-%
Pt-Dispersion	17%
Aktive Pt-Oberfläche	0,22 m ² /g
Mittlerer Pt-Partikeldurchmesser	6,5 nm
BET-Oberfläche	27 m ² /g
Porenvolumen	0,7257 cm ³ /g
Mittlerer Porendurchmesser (Mikroporen)	4 nm
Mittlerer Porendurchmesser (Makroporen)	5,98 μm

Tabelle 4.1: Kenngrößen der verwendeten Katalysatoren

Als Washcoatdicke wurde in den Simulationen ein Wert von 100 μm angenommen. Dieser Wert ist als ein Mittelwert zu sehen, da im allgemeinen die Washcoatdicke (Abbildung 3.2) in den Ecken der Kanäle (ca. 100-150 μm) größer ist als an den Wänden in der Mitte (ca. 10 μm). Bei der Auswahl der Washcoatdicke kann leider keine über die Kanalwand mathematisch gemittelte Washcoatdicke verwendet werden, da diese nicht berücksichtigen würde, daß insbesondere bei kleineren Durchflußgeschwindigkeiten in den Ecken aufgrund der größeren Menge von katalytisch aktivem Material ein größerer Teil des Gesamtumsatzes stattfindet.

Zur Bestimmung des γ -Faktors (siehe Abschnitt 3.3) wird das Washcoatvolumen unter der Annahme einer konstanten Dicke an der Kanalwand berechnet. Der γ -Faktor ergibt sich dann aus dem Quotienten der katalytisch aktiven Oberfläche und dem berechneten Washcoatvolumen (dieses Vorgehen stellt sicher, daß in der Simulation die gleiche Menge an katalytisch aktivem Material vorhanden ist wie im realen Katalysator). Die effektiven Diffusionskoeffizienten wurden bei allen Rechnungen in diesem Abschnitt mit dem Random-Pore-Modell ermittelt.

In den Experimenten und in der Simulation wurden Katalysatorproben mit 20 mm Durchmesser und einer Länge von 5 mm – 60 mm verwendet. Tabelle 4.2 enthält die zur Simulation dieser Katalysatoren verwendeten Parameter.

4.4 NO-Oxidation

Als erstes Teilreaktionssystem der HC-SCR-Reaktion wird die NO-Oxidation auf Pt/Al₂O₃ betrachtet. Diese Oxidationsreaktion ist eine wichtige Teil- bzw. Kon-

Durchmesser	20 mm
Länge	5 mm - 60 mm
Kanaldurchmesser	1 mm
Anzahl der Kanäle	201
Aktive Platinoberfläche/Geometrische Oberfläche	60,44
Mittlerer Porendurchmesser (Mikroporen)	4 nm
Porosität (Mikroporen)	39,49 %
Mittlerer Porendurchmesser (Makroporen)	5,98 μm
Porosität (Makroporen)	10 %
Washcoatdicke	100 μm
Aktive Platinoberfläche/Washcoatvolumen	$6,94 \cdot 10^5 \text{m}^{-1}$

Tabelle 4.2: Katalysatorparameter

kurrenzreaktion zur NO-Reduktion auf Pt/Al₂O₃ bei sauerstoffreichen Abgasen. Um den in Abschnitt 4.2.2 vorgestellten Reaktionsmechanismus zu testen, wird ein Vergleich zwischen experimentellen Daten und simulierten Werten durchgeführt. Dabei werden auch Simulationsergebnisse mit verschiedenen Transportmodellen untereinander verglichen, um so den Einfluß des Transportes auf den Umsatz aufzuzeigen.

4.4.1 NO-Oxidation im Integralreaktor

In Experiment und Simulation wurden Eingangsgasgemische von 500 ppm NO und 1 Vol-% bzw. 10 Vol-% O₂ in N₂-Verdünnung verwendet. Der Volumenstrom beträgt 3 l/min (STP), was einer Eintrittsgeschwindigkeit von 0,317 m/s (STP) entspricht. Als Katalysator wurde der in Tabelle 4.2 spezifizierte Katalysator mit einer Länge von 3 cm verwendet. In der Simulation wurde das BL-Modell mit detailliertem Washcoatmodell verwendet. Der berechnete und gemessene NO-Umsatz ist für 10 Vol-% O₂ in Abbildung 4.4 und für 1 Vol-% O₂ in Abbildung 4.5 als Funktion der Eingangs- bzw. Katalysatortemperatur aufgetragen. Der Vergleich zeigt, daß die Simulation den Umsatzverlauf (NO zu NO₂) gut vorhersagt. Insbesondere zeigen die Ergebnisse trotz des immer im Überschuß vorhandenen Sauerstoffs eine Zunahme des Umsatzes mit steigender Sauerstoff-Konzentration. Eine Inhibierung der Reaktion durch den Sauerstoff tritt also nicht auf, was den angenommenen Eley-Rideal Mechanismus bestätigt.

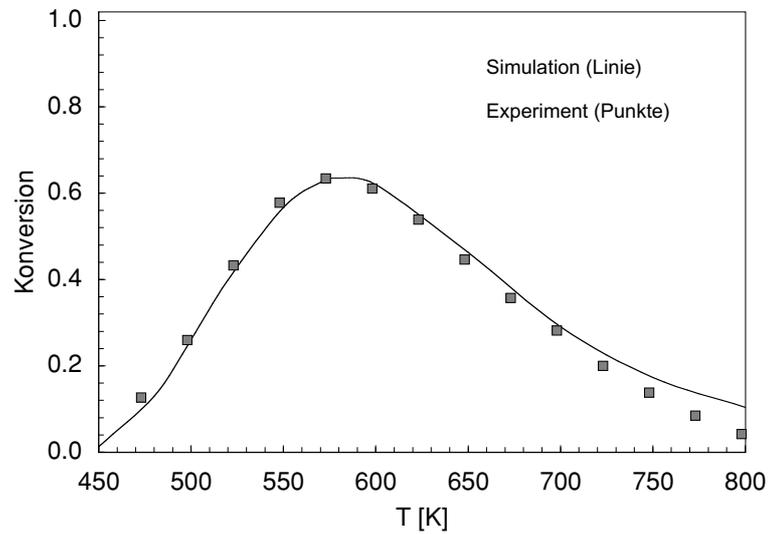


Abbildung 4.4: NO-Umsatz mit 10 Vol-% O_2 im Integralreaktor bei der NO-Oxidation auf $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

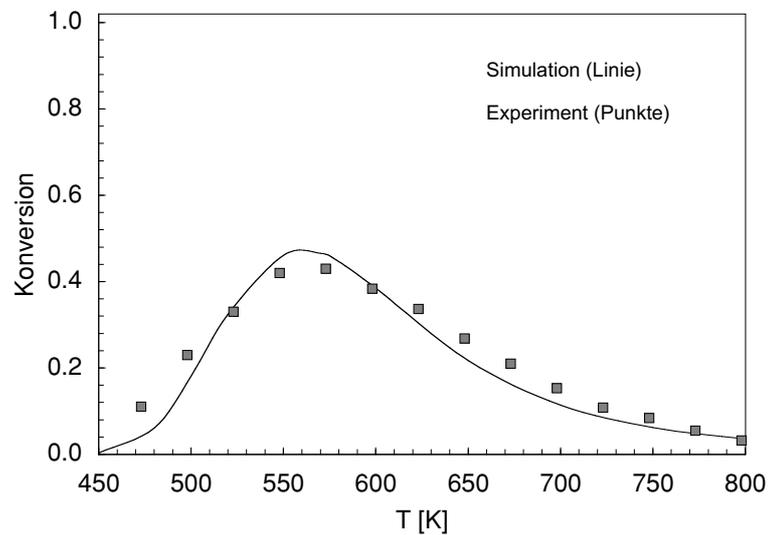


Abbildung 4.5: NO-Umsatz mit 1 Vol-% O_2 im Integralreaktor bei der NO-Oxidation auf $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

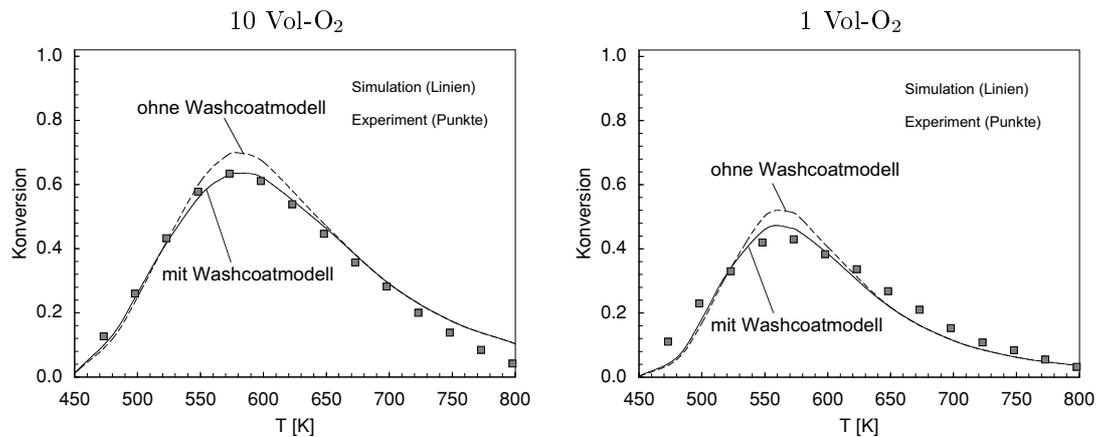


Abbildung 4.6: Einfluß der Porendiffusion auf den NO-Umsatz

Im gesamten Temperaturbereich tritt als einzig relevantes Reaktionsprodukt NO_2 auf. Der Umsatz beginnt bei 450 K und steigt bis ca. 560 K–580 K kontinuierlich an. Danach nimmt der Umsatz wieder ab. Thermodynamisch wäre für Temperaturen bis ca. 600 K ein vollständiger Umsatz möglich. Die Simulationsergebnisse und experimentellen Daten in Abbildung 4.4 und 4.5 zeigen, daß dieser aber nicht erreicht wird. Diese Tatsache erklärt sich aus der kinetisch- und transportbedingten Hemmung der Reaktion. Im folgenden Abschnitt wird dieses Thema noch näher diskutiert. Für Temperaturen über 600 K ist der Umsatz durch das thermodynamische Gleichgewicht der NO-Oxidationsreaktion limitiert.

4.4.2 Transporteinfluß auf die NO-Oxidation

Der Transporteinfluß auf die NO-Oxidation im Integralreaktor soll durch den Vergleich von Simulationen mit unterschiedlichen Transportmodellen untersucht werden. Zuerst wird der Einfluß der Porendiffusion im Washcoat betrachtet. Hierzu werden in Abbildung 4.6 zwei BL-Modell-Simulationen verglichen, bei denen einmal ohne Washcoatmodell und einmal mit detailliertem Washcoatmodell gerechnet wurde. Die Simulationsbedingungen sind die gleichen wie im vorangehenden Abschnitt.

Die Simulation ohne Washcoatmodell zeigt im Temperaturbereich von 490 K bis 610 K einen höheren Umsatz als das Experiment und die Simulation mit Washcoatmodell. Ansonsten ergeben beide Simulationen den gleichen Umsatz. Dies zeigt, daß die NO_2 -Bildungsrate im Niedertemperaturbereich durch die intrin-

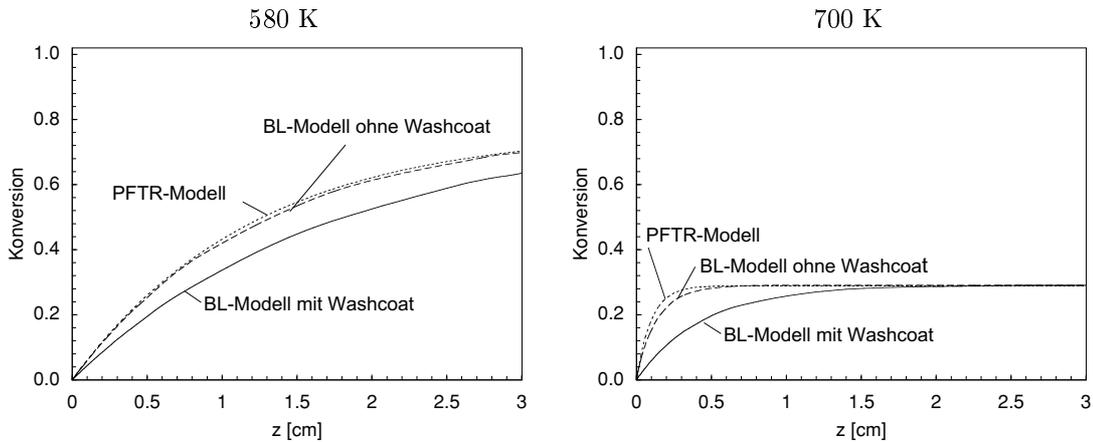


Abbildung 4.7: Einfluß der Transportprozesse auf den NO-Umsatz im Kanal bei 10 Vol-% O_2

sische Kinetik auf der Platinoberfläche bestimmt wird. Der Temperaturbereich von 490 K bis 610 K ist gekennzeichnet durch eine zusätzliche Limitierung durch die Porendiffusion im Washcoat. Für höhere Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Thermodynamik limitiert. Jedoch zeigt Abbildung 4.7, daß bis zum Erreichen des Gleichgewichts im Kanal eine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Porendiffusion gegeben ist. Der näherungsweise gleiche Verlauf des NO-Umsatzes im Kanal in der PFTR-Rechnung und in der BL-Rechnung (jeweils ohne Washcoatmodell) bestätigt die Aussage, daß die wesentliche Transportlimitierung durch die Porendiffusion im Washcoat gegeben ist. Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten kann allerdings der Einfluß des radialen Transportes in der Gasphase zunehmen.

4.4.3 Vergleich der Washcoatmodelle

Vergleichende Rechnungen zwischen dem BL-Modell mit detailliertem Washcoatmodell und dem BL-Modell mit dem auf Effektivitätskoeffizienten basierenden Washcoatmodell zeigen nur kleine Unterschiede bei der Berechnung des Gesamtumsatzes (Abbildung 4.8). Lediglich bei höheren Temperaturen, kommt es bis zum Erreichen des Gleichgewichts im Kanal zu Abweichungen. In der BL-Rechnung mit dem Effektivitätskoeffizienten-Modell wurde der sich aus der NO-Abbaurrate ergebende Effektivitätskoeffizient verwendet. Die Abbaugeschwindigkeit ist aufgrund der 100%-igen Selektivität zu NO_2 gleich der NO_2 -Bildungsge-

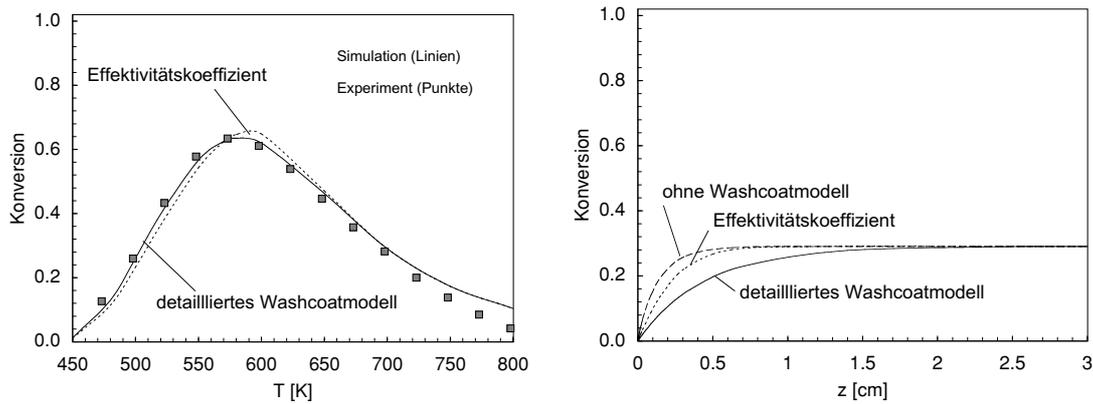


Abbildung 4.8: Vergleich der Washcoatmodelle bei 10 Vol-% O_2 : Gesamtumsatz (links) und NO -Umsatzverlauf im Kanal bei 700 K (rechts)

schwindigkeit. Die Annahme einer konstanten Reaktionsordnung der NO_2 -Bildung, wie sie das Effektivitätskoeffizienten-Modell macht, ist wegen der hohen O_2 -Konzentration und der daraus resultierenden nahezu kompletten Sauerstoffbedeckung der Oberfläche näherungsweise erfüllt. Jedoch kann das einfache Modell der Effektivitätskoeffizienten z. B. nicht berücksichtigen, daß die einzelnen Spezies unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten haben. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß leichte Abweichungen auftreten, die sich aber auf den Gesamtumsatz nicht sehr stark auswirken.

4.5 C_3H_6 -Oxidation

4.5.1 C_3H_6 -Oxidation im Kreislaufreaktor

Wie in Abschnitt 4.6 gezeigt wird, ist der Beginn der NO -Reduktion durch die Zündung der C_3H_6 -Oxidation bestimmt. Deshalb ist die C_3H_6 -Oxidation von zentraler Bedeutung für die HC - SCR -Reaktion. Um das prinzipielle Verhalten aufzuzeigen, wird zunächst der Kreislaufreaktor (ohne Washcoatmodell) betrachtet. Abbildungen 4.9 und 4.10 zeigen den berechneten Umsatz und die Bedeckungsgrade der wichtigsten Spezies bei der C_3H_6 -Oxidation im Kreislaufreaktor. Die Ergebnisse spiegeln das kinetische Verhalten des Reaktionssystems wieder, da die Simulation keinerlei Transporteffekte berücksichtigt. Mit C_3H_6 -Umsatz wird dabei der Bruchteil von abgebautem C_3H_6 bezeichnet. Die Katalysatorlänge beträgt

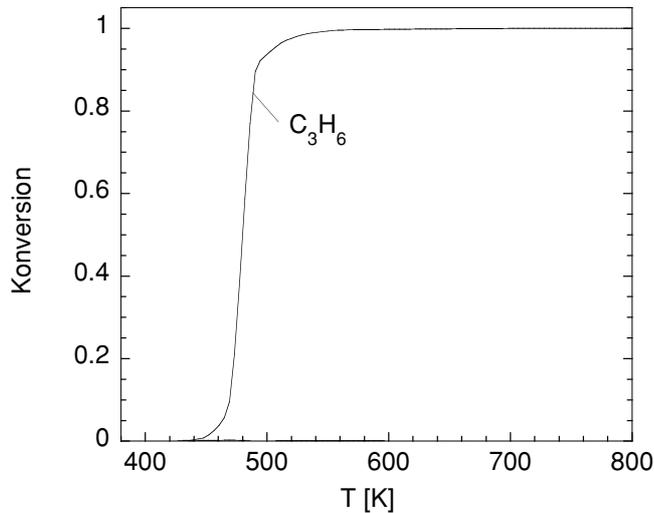


Abbildung 4.9: C₃H₆-Umsatz im Kreislaufreaktor als Funktion der Temperatur

6 cm, die restlichen Daten sind die gleichen wie bei der NO-Oxidation (Tabelle 4.2). Das Gasgemisch strömt mit 6 l/min (STP) durch den Reaktor und besteht aus 5 Vol-% O₂, 500 ppm C₃H₆ in einer N₂-Verdünnung.

Der in Abbildung 4.9 abgebildete C₃H₆-Umsatz zeigt ein ausgeprägtes Zündverhalten [67]. Nach Reaktionsbeginn bei ca. 460 K steigt der Umsatz innerhalb eines kleinen Temperaturbereichs auf 100% an. Dieser schnelle Umsatzanstieg wird durch den Verlauf der Bedeckungsgrade in Abbildung 4.10 verständlich. Bei niedrigen Temperaturen (vor der Zündung) ist die Oberfläche mit Kohlenwasserstoffen und CO(s) vergiftet. Die Konzentration von Sauerstoff auf der Oberfläche ist so gering, daß kein nennenswerter C₃H₆-Umsatz stattfinden kann. Wie an der Zunahme der CO(s)-Bedeckung erkennbar, beschleunigt sich mit steigender Temperatur der oxidative Abbau der C_xH_y(s)-Spezies. Die dabei freiwerdenden Oberflächenplätze erlauben eine verstärkte O₂-Adsorption. Die daraus resultierende zunehmende Sauerstoffkonzentration auf der Oberfläche beschleunigt den C_xH_y(s)-Abbau weiter, bis die Oberfläche in einen sauerstoffbedeckten Zustand übergegangen ist.

Der Abfall der CO-Bedeckung mit höherer Temperatur erklärt sich ebenfalls aus der Bedeckungsänderung bei der Zündung. Durch die erhöhte Sauerstoffkonzentration auf der Oberfläche mit Beginn der Zündung kommt es zu einer verstärkten Oxidation von CO zu CO₂, welches aufgrund der geringen Desorptionsenergie schnell die Oberfläche verläßt. Die Desorption von CO spielt eine

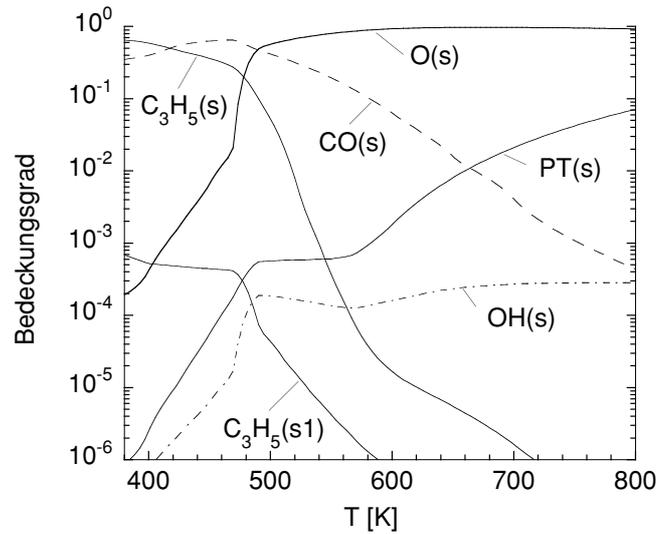


Abbildung 4.10: Bedeckungsgrad der Platinoberfläche als Funktion der Temperatur bei der C_3H_6 -Oxidation im Kreislaufreaktor

untergeordnete Rolle, wie die nahezu 100%-ige Selektivität zu CO_2 zeigt. Untersuchungen in der Literatur [59, 71, 89] bestätigen ebenfalls die Vergiftung der Platin-Oberfläche mit C_3H_6 -Reaktionsprodukten vor der Zündung der Reaktion.

Aus der Änderung der Anzahl der freien Oberflächenplätze und der Zunahme der Sauerstoffbedeckung mit der Temperatur wird klar, wie die C_3H_6 -Oxidation die NO-Reduktion und NO-Oxidation beeinflussen kann. Für die NO-Reduktion müssen freie Oberflächenplätze vorhanden sein, damit NO dissoziieren kann und die NO-Oxidation erfordert ausreichend Sauerstoff auf der Oberfläche. Beide Bedingungen stellen sich erst nach der Zündung der C_3H_6 -Oxidation auf der Oberfläche ein.

4.5.2 Sensitivitätsanalyse

Die Sensitivitätsanalyse in Abbildung 4.11 zeigt den Einfluß verschiedener Reaktionen auf die C_3H_6 -Konzentration im Kreislaufreaktor für zwei verschiedene Temperaturen. Es sind nur die jeweils sensitivsten Reaktionen aufgetragen. Die Sensitivitätsanalysen wurden im stationären Zustand des Reaktionssystems durchgeführt. Dabei wurden die Sensitivitätskoeffizienten einer Reaktionstemperatur auf den jeweils größten Wert normiert. Die Simulationsparameter sind die gleichen wie im vorhergehenden Abschnitt.

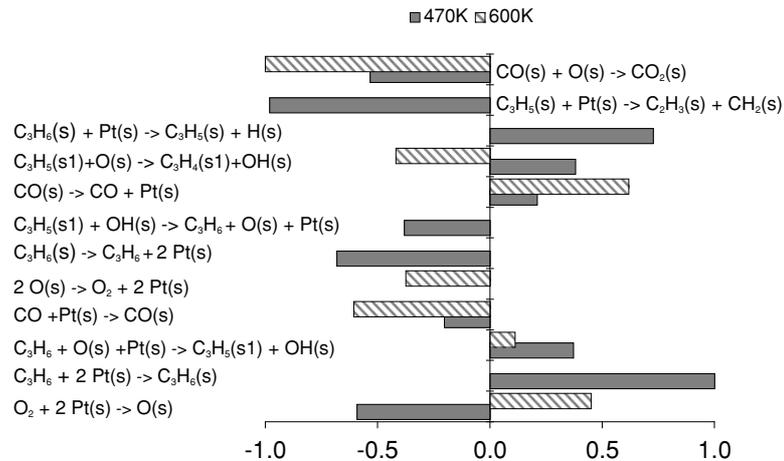


Abbildung 4.11: Sensitivitätsanalyse der C₃H₆-Oxidation im Kreislaufreaktor bei 470 K und 600 K

Bei der niedrigeren der beiden in Abbildung 4.11 gezeigten Reaktionstemperaturen (470 K) erfolgt gerade die Zündung der C₃H₆-Oxidation (Abbildung 4.9). Die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen sind die Adsorption von O₂, die Adsorption- und Desorptionen von C₃H₆, die CO(s)-Oxidation, die Bildung von Propylidin (C₃H₅(s)) und insbesondere die Aufspaltung von C₃H₅(s) in C₂H₃(s) und CH₂(s).

Interessant ist, daß die C₃H₆-Adsorptionsreaktionen und die C₃H₅(s)-Bildungsreaktion einen positiven Sensitivitätskoeffizienten aufweisen. Ein höherer Geschwindigkeitskoeffizient dieser Reaktionen würde somit zu einer Verringerung des C₃H₆-Umsatzes führen. Dies erklärt sich aus der Tatsache, daß die C₃H₆-Adsorption als C₃H₆(s) und die anschließende C₃H₅(s)-Bildung zur Verdrängung des Sauerstoffs von der Oberfläche führen (Abbildung 4.10). Die Adsorption von C₃H₆ als C₃H₅(s1) mit der sich anschließenden schnellen Oxidation führt zwar zunächst zu einem schnellen Abbau von C₃H₆, die dabei vom verbrauchten Sauerstoff auf der Oberfläche freigegebenen Plätze werden aber hauptsächlich von C₃H₆(s) und den daraus resultierenden Reaktionsprodukten belegt. Somit unterstützt der C₃H₅(s1)-Oxidationspfad letztendlich die Verdrängung des Sauerstoffs von der Oberfläche. Die niedrige O(s)-Bedeckung zusammen mit der geringen Anzahl von freien Adsorptionsplätzen verhindern die schnelle Oxidation von C₃H₆. Der Abbau von C₃H₅(s) durch die C-C-Bindungsspaltung verringert den Verdrängungseffekt und besitzt deshalb einen negativen Sensitivitätskoeffizienten.

Wenn die Reaktionstemperatur über der Zündtemperatur liegt, so kehren sich die Vorzeichen einiger Sensitivitätskoeffizienten um. Abbildung 4.11 zeigt als Beispiel die Sensitivitätskoeffizienten für eine Reaktionstemperatur von 600 K. Geschwindigkeitsbestimmend für den C_3H_6 -Abbau ist jetzt hauptsächlich die Oxidation von $CO(s)$. Da die Zerlegung von $C_3H_5(s)$ bei 600 K schnell ist, spielt der Reaktionspfad über $C_3H_5(s)$ keine geschwindigkeitsbestimmende Rolle mehr und es findet keine Verdrängung des Sauerstoffs mehr statt. Die Oberfläche ist bei 600 K nahezu vollständig mit Sauerstoff belegt (Abbildung 4.10), weshalb der Abbau von C_3H_6 hauptsächlich über den $C_3H_5(s1)$ -Oxidationspfad erfolgt. Dementsprechend besitzt die $C_3H_5(s1)$ -Oxidationsreaktion einen negativen Sensitivitätskoeffizient. Bei sauerstoffbedeckter Oberfläche wird die Zahl der freien Adsorptionsplätze eine limitierende Größe bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies erklärt den positiven Sensitivitätskoeffizienten der Sauerstoffadsorption. Die hohe Sensitivität gegenüber der Adsorption und Desorption von CO hängt ebenfalls mit der Anzahl der freien Plätze zusammen. Einerseits konkurriert CO mit C_3H_6 um die Adsorptionsplätze, was sich ungünstig auf den C_3H_6 -Umsatz auswirkt, und andererseits ermöglicht eine große Adsorptionsgeschwindigkeit bzw. eine kleine Desorptionsgeschwindigkeit von CO eine schnelle Oxidation zu CO_2 . Aufgrund des niedrigen Haftkoeffizienten und der geringen Desorptionsenergie adsorbiert CO_2 kaum und bildet somit keine Konkurrenz zu C_3H_6 . Eine Erhöhung des Haftkoeffizienten bzw. eine Verringerung der Desorptionsgeschwindigkeit führt also letztendlich zu einem höheren C_3H_6 -Umsatz.

4.5.3 C_3H_6 -Oxidation im Integralreaktor

Um das Modell unter Bedingungen zu testen, die der Betriebsweise eines Abgaskatalysators entsprechen, wird die C_3H_6 -Oxidation im Integralreaktor simuliert und mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Das einströmende Gasgemisch enthält 500 ppm C_3H_6 mit 0.5 Vol-% O_2 bzw. 6 Vol-% O_2 in N_2 -Verdünnung. Die niedrige Sauerstoffkonzentration von 0.5 Vol-% ist für mageres Abgas eher untypisch (0.5 Vol-% O_2 tritt eventuell bei Vollast im herkömmlichen Otto-Motor auf), zeigt aber den Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Zündtemperatur auf. Das Reaktionsgemisch strömt mit 6 l/min (STP) durch den Reaktor, was einer Kanalgeschwindigkeit von 0.633 m/s entspricht. Der verwendete Katalysator besitzt die in Tabelle 4.2 angegebenen Kenngrößen und hat eine Länge von 6 cm.

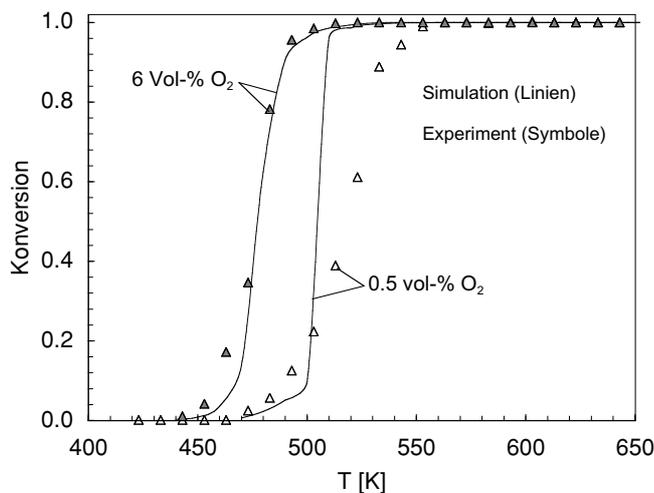


Abbildung 4.12: C_3H_6 -Umsatz im Integralreaktor als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen

Der Vergleich zwischen BL-Simulation (mit detailliertem Washcoatmodell) und Experiment in Abbildung 4.12 zeigt, daß die Simulation das Umsatzverhalten der C_3H_6 -Oxidation im Integralreaktor richtig wiedergibt. Wie schon bei der Simulation des Kreislaufreaktors (Abbildung 4.9) gesehen, erfolgt nach Reaktionsbeginn der Umsatzanstieg auf 100 % innerhalb eines schmalen Temperaturfensters. Quantitativ wird dieses für das Reaktionsgemisch mit 6 Vol-% O_2 richtig wiedergegeben. Das Modell sagt die Erhöhung der Zündtemperatur, mit abnehmender Sauerstoffkonzentration, richtig vorher. Der Umsatzanstieg mit der Reaktions-temperatur, erfolgt bei 0.5 Vol-% O_2 in der Simulation jedoch etwas zu schnell. Der Grund hierfür liegt vermutlich in der größeren Anzahl von Oberflächenspezies bei niedriger Sauerstoffkonzentration (z. B. partiell oxidierte Reaktionsprodukte von C_3H_6) und der dadurch bedingten Blockierung der Oberfläche. Im erstellten Reaktionsmechanismus konnten jedoch nur eine begrenzte Anzahl von Oberflächenspezies und Oberflächenreaktionen berücksichtigt werden, weshalb zur Verbesserung der Vorhersagequalität bei niedrigen O_2 -Konzentrationen weitere Spezies und Oberflächenreaktionen hinzugenommen werden sollten.

Der Umsatzverlauf im Wabenkanal läßt sich anhand der Massenbruchverteilung von CO_2 bzw. CO im Wabenkanal nachvollziehen. Wie das Ergebnis der BL-Rechnung (mit detailliertem Washcoatmodell) in Abbildung 4.13 zeigt, ist

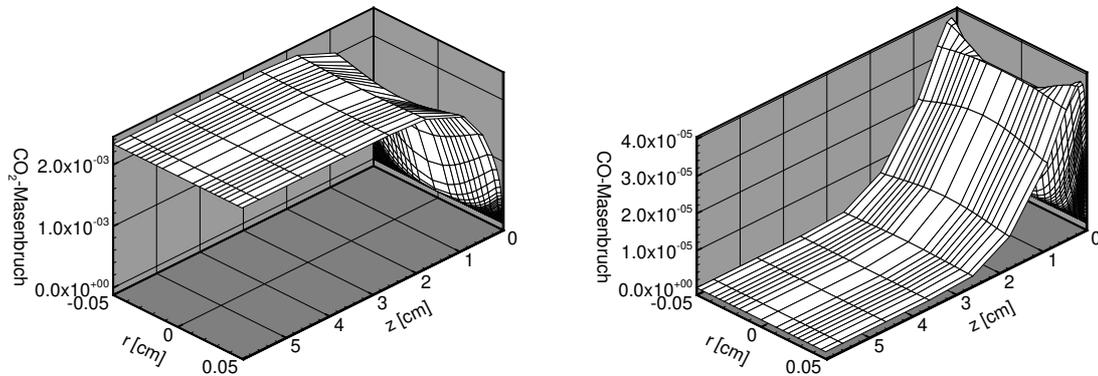


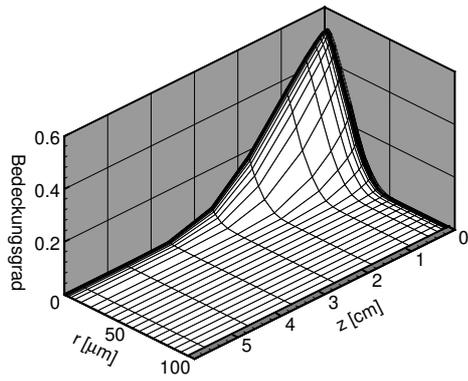
Abbildung 4.13: Massenbruchverteilung von CO_2 und CO im Wabenkanal bei der C_3H_6 -Oxidation im Integralreaktor (6 Vol-% O_2 , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP), $T = 600$ K). Die radiale Koordinate läuft von $-r$ bis r

C_3H_6 bei einer Reaktionstemperatur von 600 K und 6 Vol-% O_2 ab ca. 2 cm nahezu vollständig zu CO_2 umgesetzt. Am Eingang des Kanals entsteht als Reaktionsprodukt neben CO_2 auch etwas CO . Dieses wird aber im hinteren Teil des Kanals weiter zu CO_2 oxidiert.

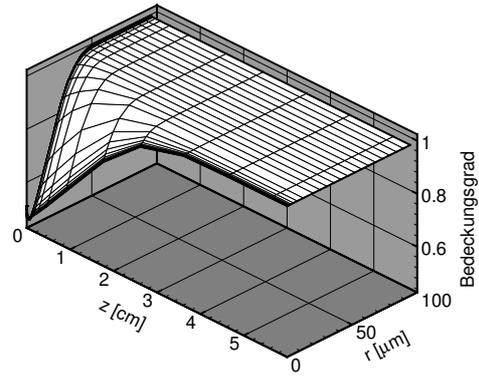
Der Verlauf der Platinbedeckungsgrade einiger Spezies im Washcoat in Abbildung 4.14 zeigt einen Übergang von einer $CO(s)$ -bedeckten Oberfläche zu einer fast vollständig mit $O(s)$ -bedeckten Oberfläche. Der Übergang wird durch die Verringerung des C_3H_6/O_2 -Verhältnisses in der Gasphase initiiert. Interessant ist, daß dieser Übergang nicht nur in axialer Richtung auftritt, sondern auch in radialer Richtung innerhalb des Washcoats erfolgt. Dies zeigt, daß die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit des C_3H_6 -Abbaus im Verhältnis zu den Diffusionsgeschwindigkeiten im Washcoat so groß ist, daß es zu einer Verarmung an C_3H_6 in den tieferen Schichten des Washcoats kommen kann.

4.5.4 Transporteinfluß auf die C_3H_6 -Oxidation

Zur Abschätzung der verschiedenen Transportprozesse werden Simulationsergebnisse verschiedener Modelle miteinander verglichen (Abbildung 4.15). Bei allen Rechnungen wurden die gleichen Simulationsbedingungen wie im vorangehenden Abschnitt verwendet.



(a) CO(s)



(b) O(s)

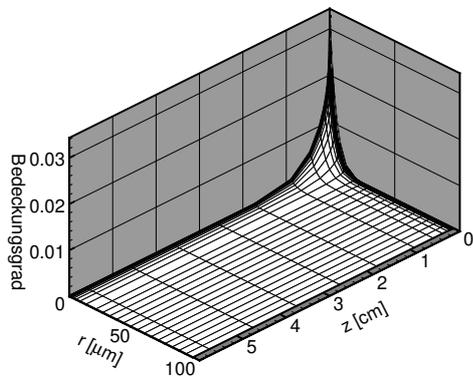
(c) C₃H₅(s)

Abbildung 4.14: Bedeckungsgrade auf Platin innerhalb des Washcoats bei der C₃H₆-Oxidation im Integralreaktor (Gas-Washcoat Grenzfläche bei $r = 0 \mu\text{m}$, 6 Vol-% O₂, $u_{\text{ein}} = 0,633 \text{ m/s}$ (STP), $T = 600 \text{ K}$)

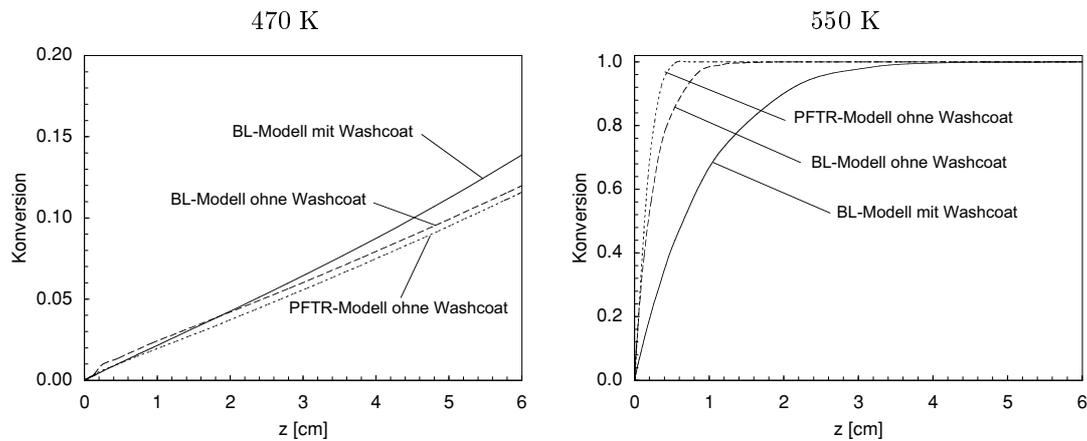


Abbildung 4.15: Einfluß der Transportprozesse auf den C_3H_6 -Umsatz im Kanal bei 6 Vol-% O_2 , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP)

Bemerkenswert ist, daß die Vernachlässigung des Washcoats bei niedrigen Temperaturen (470 K) zu einem leichten Umsatzrückgang gegenüber der Rechnung mit Washcoat führt (in beiden Simulationen wurde die gleiche katalytisch aktive Oberfläche verwendet). Dieser Effekt erklärt sich aus der zunehmenden Sauerstoffbedeckung des Platins in den tieferen Schichten des Washcoats (Abbildung 4.14). Dementsprechend nimmt die C_3H_6 -Oxidationsgeschwindigkeit in tieferen Washcoatschichten zu. Es ergeben sich somit zwei konkurrierende Effekte des Washcoats. Zum einen besteht eine Transporthemmung der Reaktion durch die Porendiffusion im Washcoat und zum anderen findet eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit in tieferen Schichten statt. Die Simulation belegt, daß der letztgenannte Effekt, unter den Versuchsbedingungen, bei Temperaturen im Zündbereich überwiegt. Wie die Ergebnisse für 550 K zeigen, ergibt sich erst bei höheren Temperaturen das erwartete Bild, daß der Washcoat zu einer Transporthemmung und somit zu einem langsameren Umsatz führt.

Der Vergleich zwischen PFTR- und BL-Rechnung (ohne Washcoat) in Abbildung 4.15 zeigt, daß bei höheren Temperaturen ein zusätzlicher Transporteinfluß durch den Massentransport in der Gasphase besteht.

4.5.5 Vergleich der Transportmodelle

Die Berücksichtigung des Washcoats durch Effektivitätskoeffizienten bringt eine leichte Überschätzung der Transporthemmung mit sich. Die mit diesem Modell

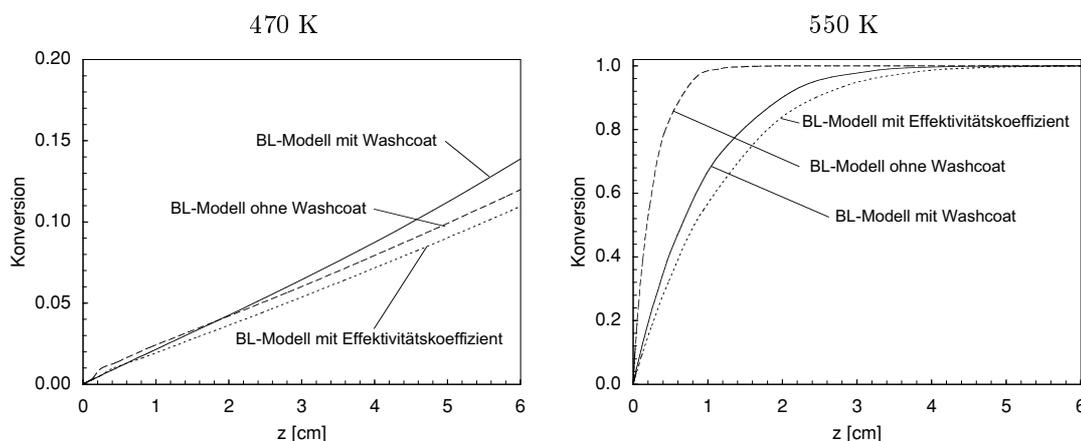


Abbildung 4.16: Vergleich der Washcoatmodelle bei 6 Vol-% O_2 : C_3H_6 -Umsatzverlauf im Kanal bei 470 K (links) und 550 K (rechts), 6 Vol-% O_2 , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP)

berechneten Umsatzverläufe für 470 K und 550 K sind in Abbildung 4.16 aufgetragen. In den Simulationen wurde der sich aus der C_3H_6 -Abbaugeschwindigkeit ergebende Effektivitätskoeffizient verwendet. Im Vergleich zur Rechnung mit detailliertem Washcoatmodell ergibt sich ein langsamerer Umsatz. Dies ist verständlich, da das Effektivitätskoeffizienten-Modell nicht die Zunahme der Sauerstoffbedeckung des Platins in tieferen Washcoatschichten berücksichtigt und so den umsatzsteigernden Effekt des Washcoats vernachlässigt.

Die geringen Konzentrationsgradienten in den Wabenkanälen begünstigen die Verwendung von Massentransportkoeffizienten zur Berücksichtigung des Spezies-transportes in der Gasphase. Dieser Ansatz führt auf wesentlich kürzere Rechenzeiten. Es ist jedoch notwendig, sich von der Anwendbarkeit des Ansatzes zu überzeugen. Ein Vergleich von BL-Rechnung und PFTR-Rechnung mit Massentransferkoeffizienten (beide Rechnungen mit detailliertem Washcoatmodell) ist in Abbildung 4.17 gezeigt. Die Übereinstimmung der Umsatzverläufe im Kanal in beiden Rechnungen bestätigt, daß unter den gewählten Versuchs- bzw. Simulationsbedingungen das PFTR-Modell mit Massentransferkoeffizienten die gleichen Resultate wie das BL-Modell erzielt und somit das PFTR-Modell mit Massentransferkoeffizienten anwendbar ist.

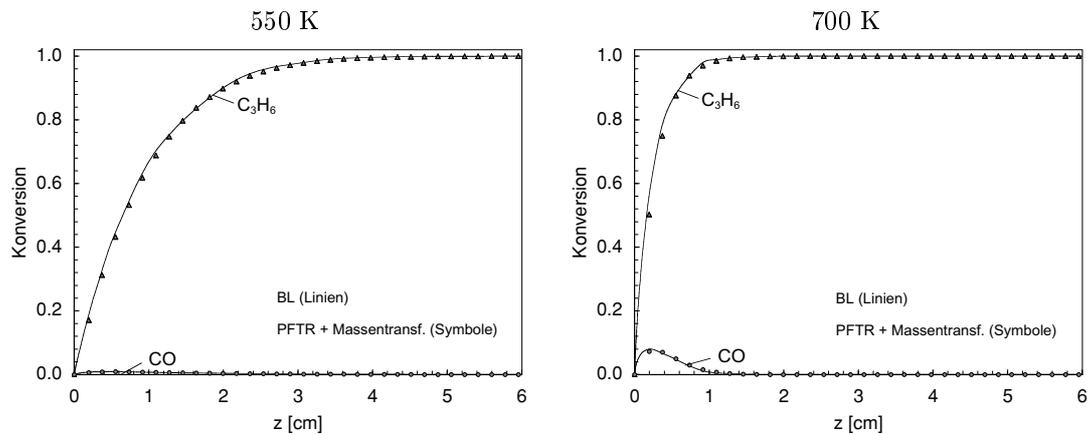


Abbildung 4.17: Vergleich von BL-Modell und PFTR-Modell mit Massentransferkoeffizienten (beide Rechnungen mit detailliertem Washcoatmodell): C_3H_6 - und CO -Umsatzverlauf im Kanal, 6 Vol-% O_2 , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP)

4.6 HC-SCR

Die Kombination der Teilmechanismen der NO - und C_3H_6 -Oxidation zusammen mit dem Mechanismus für die NO -Reduktion bildet den Gesamtreaktionsmechanismus der HC-SCR. Um das prinzipielle Verhalten der HC-SCR Reaktion aufzuzeigen, wird zunächst wieder das Verhalten im Kreislaufreaktor betrachtet. Die anschließende Betrachtung der Reaktion im Integralreaktor zeigt den Einfluß der Massentransportprozesse auf. Der Vergleich zwischen BL-Modell und PFTR-Modell mit Massentransferkoeffizienten zeigt, daß letzteres ausreichend ist, um den Massentransport in den Kanälen zu berücksichtigen.

4.6.1 HC-SCR im Kreislaufreaktor

Abbildung 4.18 zeigt den berechneten Umsatzverlauf als Funktion der Temperatur im Kreislaufreaktor von C_3H_6 , NO_x , und NO_2 bei einem Eingangsgasgemisch von 500 ppm NO , 500 ppm C_3H_6 , 5 Vol-% O_2 und einem Volumenfluß von 6 l/min. Der Katalysator hat eine Länge von 6 cm und entspricht der Spezifikation wie sie in Tabelle 4.2 angegeben ist. Unter dem C_3H_6 - und NO_x -Umsatz wird der abgebaute Bruchteil der jeweiligen Spezies verstanden. Im Gegensatz hierzu bezeichnet der CO - und NO_2 -Umsatz den in die jeweilige Spezies umgesetzten Bruchteil von C_3H_6 bzw. NO .

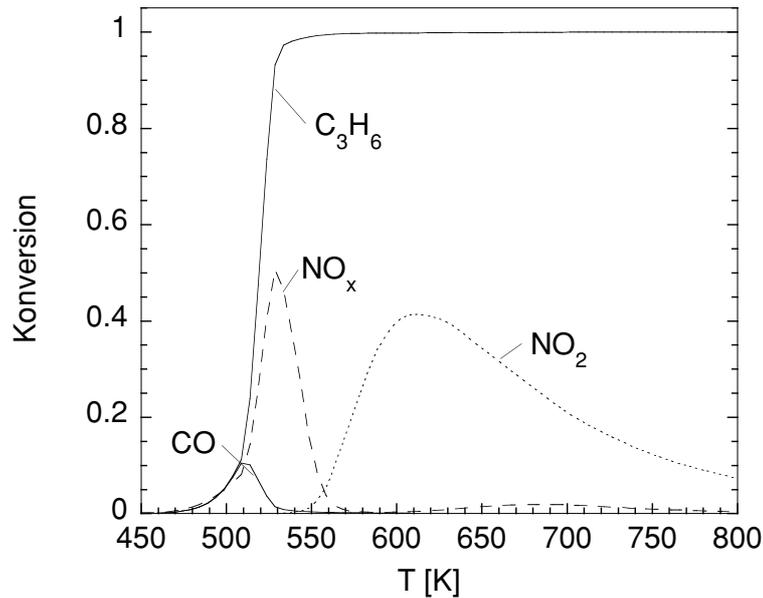


Abbildung 4.18: Simulierte Umsätze bei der HC-SCR im Kreislaufreaktor als Funktion der Reaktionstemperatur (500 ppm C_3H_6 , 500 ppm NO, 5 Vol-% O_2 , 6 l/min (STP))

Die NO-Reduktion beginnt zusammen mit der C_3H_6 -Oxidation bei ca. 500 K und erreicht bei ca. 530 K ein Maximum. Mit zunehmender Temperatur dominiert die NO-Oxidation den NO-Abbau. Dieses Umsatzverhalten ist charakteristisch für die HC-SCR auf Platin, wie Untersuchungen in der Literatur [59, 60, 90] bestätigen. Die C_3H_6 -Umsetzung erfolgt vollständig zu CO_2 , außer im Zündbereich, wo eine partielle Umsetzung von C_3H_6 zu CO auftritt. Damit unterscheidet sich die Produktzusammensetzung gegenüber der C_3H_6 -Oxidation ohne NO, bei der im ganzen Temperaturbereich keine nennenswerte CO-Bildung beobachtet wird (siehe Abschnitt 4.5).

Die Temperaturverläufe der NO-Reduktions- bzw. Oxidations-Umsätze in Abbildung 4.18 erklären sich aus dem Verhalten der Oberflächenbedeckung mit der Reaktionstemperatur. In Abbildung 4.19 sind die Oberflächenbedeckungen der wichtigsten Spezies aufgetragen. Der Zustand der Oberfläche wird im wesentlichen durch die Zündung der C_3H_6 -Oxidation bestimmt. Vor der Zündung ist die Oberfläche mit kohlenstoffhaltigen Spezies ($CO(s)$, $C_3H_5(s)$) und NO belegt. Eine nennenswerte Reduktion von NO erfolgt jedoch nicht, da die zur Dissoziation von adsorbiertem NO notwendigen freien Oberflächenplätze nur in geringer An-

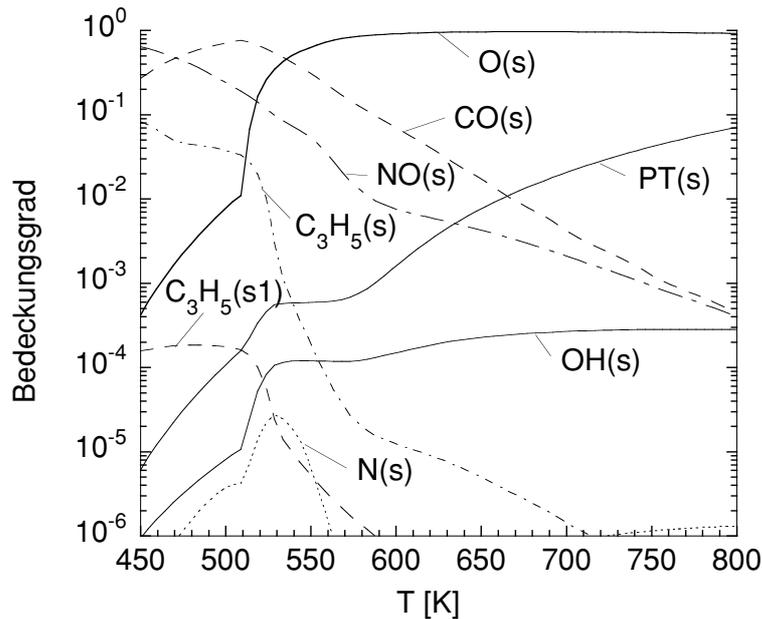


Abbildung 4.19: Simulierte Bedeckungsgrade bei der HC-SCR im Kreislaufreaktor als Funktion der Reaktionstemperatur (500 ppm C_3H_6 , 500 ppm NO, 5 Vol-% O_2 , 6 l/min (STP))

zahl vorhanden sind. Mit Beginn der C_3H_6 -Oxidation nimmt die Zahl der freien Oberflächenplätze zu. Dies ermöglicht, wie am Verlauf der Stickstoffbedeckung erkennbar, eine Zunahme der NO-Dissoziation. Mit zunehmender Temperatur beschleunigt sich die C_3H_6 -Oxidation und die Oberfläche geht in einen sauerstoffbedeckten Zustand über. Obwohl die Oberfläche in diesem Zustand genügend freie Oberflächenplätze aufweist, kommt es zu einem Rückgang der NO-Reduktion. Die Ursache ist die hohe Sauerstoffbedeckung, welche das Dissoziationsgleichgewicht in Richtung NO verschiebt und die jetzt bevorzugt ablaufende Konkurrenzreaktion von NO zu NO_2 begünstigt.

4.6.2 Einfluß von NO auf die C_3H_6 -Oxidation

Im vorangehenden Abschnitt wurde gezeigt, wie die C_3H_6 -Oxidation den Beginn und Verlauf der NO-Reduktion mit der Reaktionstemperatur bestimmt. Andererseits beeinflusst die Anwesenheit von NO die Zündtemperatur und die CO-Ausbeute der C_3H_6 -Oxidation. In Abbildung 4.20 sind die C_3H_6 - bzw. CO-Umsätze in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur mit und ohne NO verglichen.

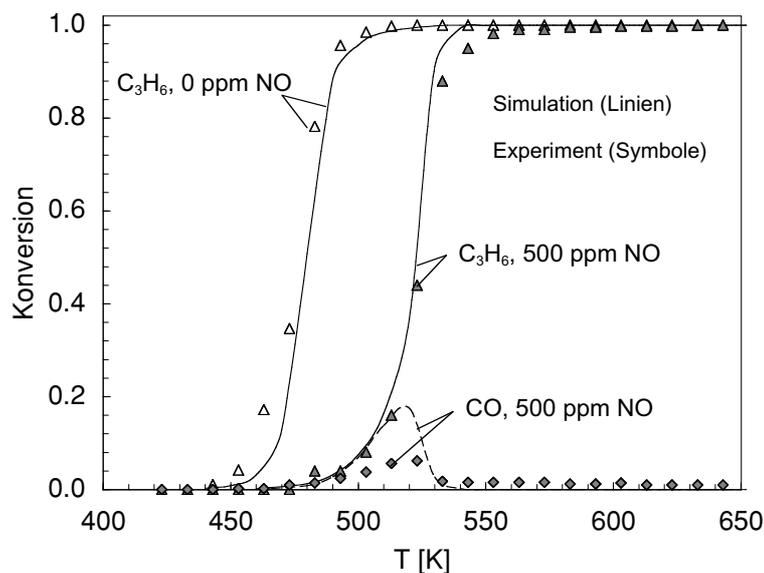


Abbildung 4.20: Einfluß von NO auf die C_3H_6 -Oxidation im Integralreaktor (500 ppm C_3H_6 , 0 bzw. 500 ppm NO, 6 Vol-% O_2 , 6 l/min (STP))

Die experimentellen Daten und die Simulation beziehen sich auf einen Integralreaktor und ein einströmendes Reaktionsgemisch von 500 ppm C_3H_6 , 0 bzw. 500 ppm NO und 6 Vol-% O_2 in N_2 -Verdünnung. Der Katalysator hat eine Länge von 6 cm, was bei einem Volumenfluß von 6 l/min (STP) eine Kanalgeschwindigkeit von 0.633 m/s ergibt. Die Rechnungen wurden mit dem PFTR-Modell (mit Massentransferkoeffizienten und detailliertem Washcoatmodell) durchgeführt.

Bei Anwesenheit von NO kommt es zu einer Erhöhung der Zündtemperatur der C_3H_6 -Oxidation um ca. 45 K. Des weiteren tritt nur bei Anwesenheit von NO eine partielle Konversion von C_3H_6 zu CO im Zündbereich auf. Die Simulationsergebnisse stimmen gut mit den experimentellen Resultaten überein. Lediglich die quantitative CO-Ausbeute wird um ca. 15 % überschätzt.

Offensichtlich führt NO zu einer Verlangsamung bzw. Inhibierung des C_3H_6 -Abbaus. Die Bedeckungsgrade in Abbildung 4.19 zeigen, daß für niedrige Temperaturen $\text{NO}(\text{s})$ ebenso wie $\text{CO}(\text{s})$ die Oberfläche blockiert und so die zur Oxidation notwendige Adsorption von O_2 verhindert. Aufgrund der höheren Zündtemperatur ist die Desorptionsgeschwindigkeit von CO größer (Anmerkung: Das Desorptionsmaximum von CO liegt auf $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ bei ca. 510 K [91]), was zusammen mit der im Mechanismus angenommenen Verlangsamung des $\text{CO}(\text{s})$ -Oxidationsschritts

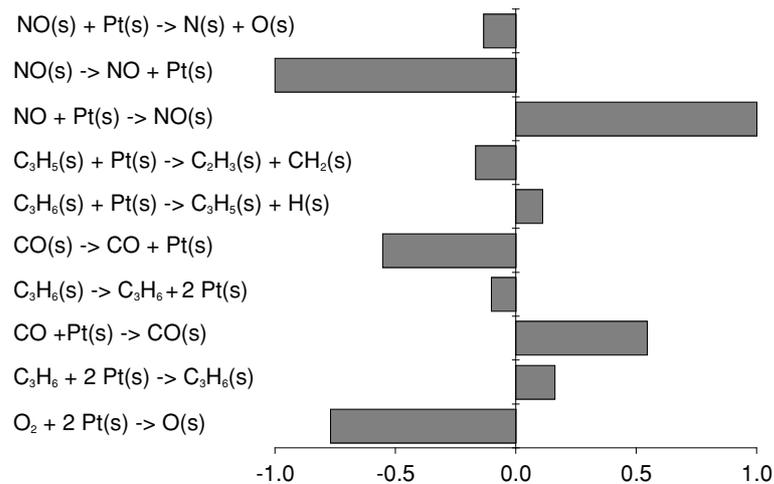


Abbildung 4.21: Sensitivitätsanalyse bezüglich der C_3H_6 Konzentration im Kreislaufreaktor bei Anwesenheit von 500 ppm NO für 510 K

bei zunehmender NO(s) -Bedeckung den partiellen Umsatz zu CO erklärt.

Es mag zunächst überraschen, daß NO(s) in der Lage ist, O(s) von der Platinoberfläche zu verdrängen, obwohl Untersuchungen [84] zeigen, daß es bei der Koadsorption von NO und O_2 zur Verdrängung von NO(s) (insbesondere an den Fehlstellen) auf der Oberfläche kommt. Diese Verdrängung ist das Resultat der viel größeren Desorptionsenergie von O(s) gegenüber NO(s) . Bei der HC-SCR wird die Sauerstoffbedeckung jedoch durch die Oxidationsreaktionen und die Bildung von CO(s) reduziert, was zur Folge hat, daß NO nicht direkt mit O_2 um die Oberflächenplätze konkurrieren muß.

Die Sensitivitätsanalyse bezüglich der C_3H_6 -Konzentration im Kreislaufreaktor bei 510 K in Abbildung 4.21 verdeutlicht noch einmal den Einfluß von NO auf die Zündung der C_3H_6 -Oxidation. Die Adsorptions-/Desorptionsreaktion von NO erweist sich hierbei sogar als sensitiver als die direkt am C_3H_6 -Abbau beteiligten Reaktionen.

4.6.3 HC-SCR im Integralreaktor

Nach den prinzipiellen Betrachtungen der HC-SCR Reaktion soll in diesem Abschnitt das Verhalten unter integraler Betriebsweise (wie sie im Abgaskatalysator vorliegt) untersucht werden. Hierzu wird die HC-SCR im Integralreaktor simuliert und experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt. Um einen experimen-

tellen „Einblick“ in den Umsatzverlauf innerhalb der Wabenkanäle zu erhalten, werden Katalysatoren verschiedener Längen betrachtet. Anschließend wird der Einfluß von Transportprozessen aufgezeigt.

In Experiment und Simulation wird immer ein einströmendes Gasgemisch bestehend aus 500 ppm NO, 500 ppm C₃H₆ und 5 Vol-% O₂ in N₂-Verdünnung verwendet mit einem konstanten Volumenstrom von 6 l/min. Dieser Volumenstrom entspricht, wie bereits erwähnt, einer Kanalgeschwindigkeit von 0,633 m/s. Die verwendeten Katalysatoren haben eine Länge von 5 mm, 15 mm, 30 mm und 60 mm. Die Katalysatorparameter sind die gleichen wie in den vorangehenden Untersuchungen und sind im einzelnen in Tabelle 4.2 aufgelistet. Die Rechnungen wurden mit dem PFTR-Modell unter Verwendung von Massentransportkoeffizienten und detailliertem Washcoatmodell durchgeführt.

Der Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Umsätzen für verschiedene Katalysatorlängen in den Abbildungen 4.22 und 4.23 zeigt, daß die Simulation die Umsatzverläufe von C₃H₆, NO_x, N₂O und NO₂ richtig vorhersagt. Unter dem C₃H₆- und NO_x-Umsatz wird dabei wieder der abgebaute Bruchteil dieser Spezies verstanden, während der N₂O- und NO₂-Umsatz den gebildeten Bruchteil dieser Spezies bezeichnet. Bei den geringen quantitativen Abweichungen, wie sie z. B. in Abbildung 4.22(e) oder 4.23 auftreten, ist zu beachten, daß es sich bei den verwendeten Katalysatoren jeweils um verschiedene Proben handelte und sich so leichte Abweichungen in Washcoatdicke oder Platindispersion nicht ausschließen lassen. Eine Simulation mit größerer Washcoatdicke zeigt z. B. eine bessere Übereinstimmung mit der Umsatzmessung des 15 mm Katalysators. Gleichzeitig sagt diese Simulation aber geringere Umsätze für die längeren Katalysatoren voraus. Da keine Messwerte für die Washcoatdicke der einzelnen Katalysatoren vorliegen, wurde mit einer einheitlichen Washcoatdicke und Platindispersion bei allen Katalysatorlängen gerechnet.

Der hohe Anteil des N₂O-Umsatzes am NO_x-Umsatz zeigt das Problem der HC-SCR auf Platin auf. Obwohl eine NO_x-Reduktion unter mageren Bedingungen möglich ist, erfolgt diese mit 70-80% Selektivität zu N₂O. Lachgas (N₂O) ist keine vom Gesetzgeber limitierte Komponente, gilt jedoch auch als Treibhausgas. Die Ursache dieser schlechten Selektivität ist der Bedeckungszustand des Platins. Aufgrund der geringen Anzahl von freien Plätzen ist die Konzentration von N(s) auf der Oberfläche nicht sehr hoch, was die Reaktion von N(s) mit

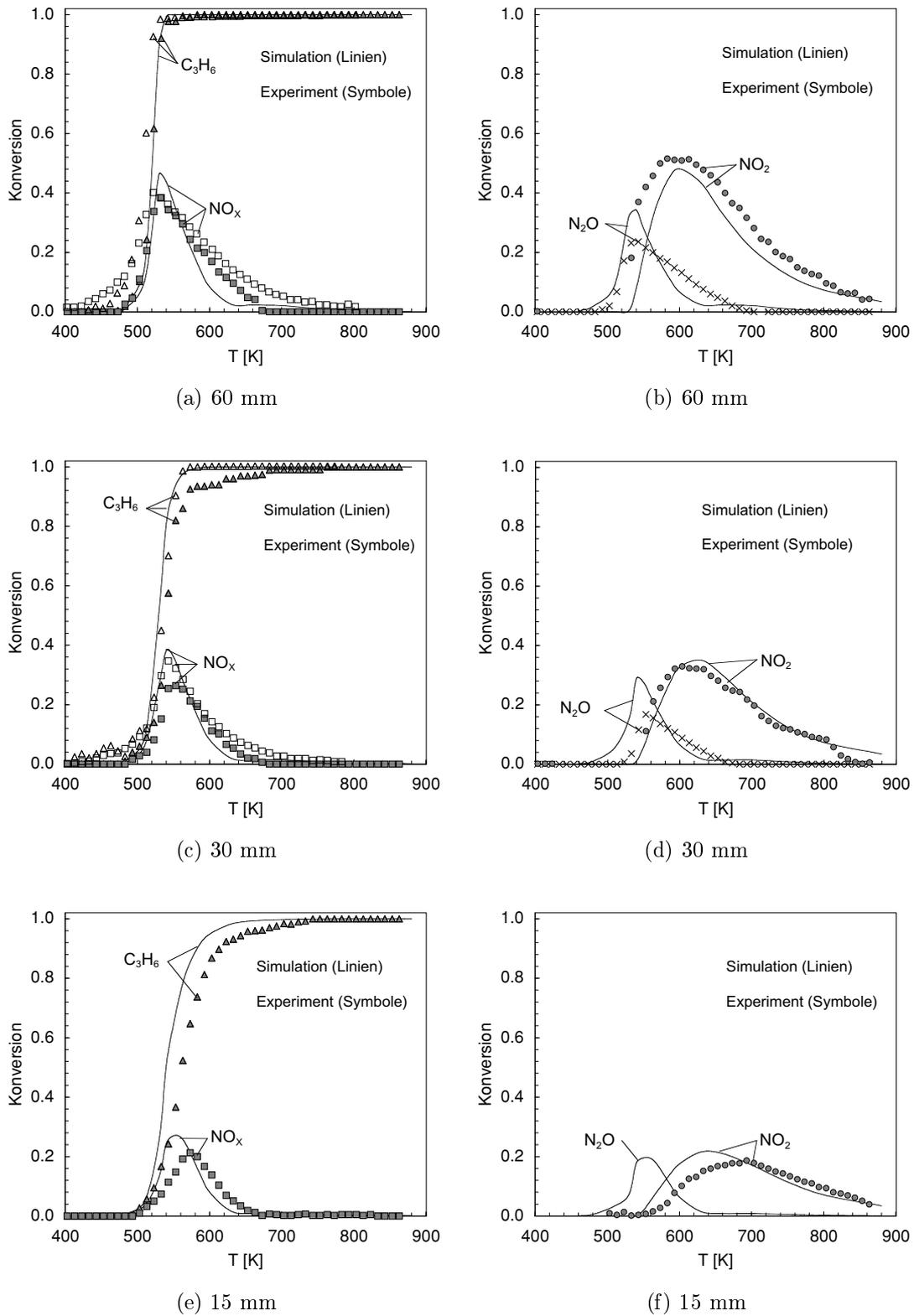


Abbildung 4.22: Vergleich der Umsätze in Experiment und Simulation bei 60, 30, 15 mm Katalysatorlänge (500 ppm C_3H_6 , 500 ppm NO , 5 Vol-% O_2 , 6 l/min (STP), $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s)

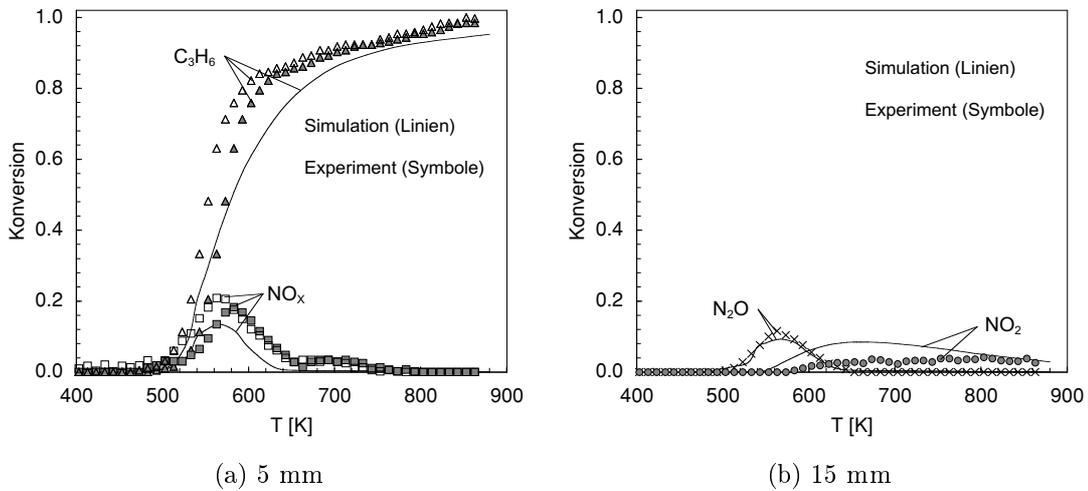
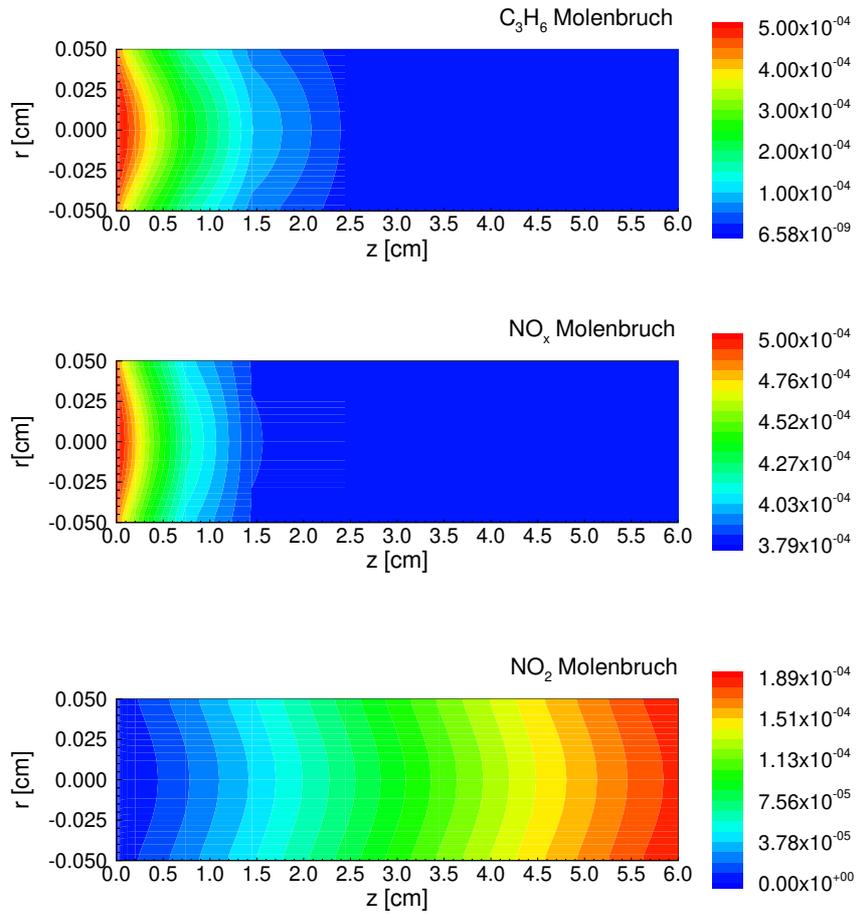


Abbildung 4.23: Vergleich der Umsätze in Experiment und Simulation bei 5mm Katalysatorlänge (500 ppm C_3H_6 , 500 ppm NO , 5 Vol-% O_2 , 6 l/min (STP), $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s)

$NO(s)$ zu $N_2O(s)$ gegenüber der $N(s)$ -Rekombinationsreaktion zu N_2 begünstigt. Verstärkt wird die niedrige $N(s)$ -Konzentration durch die Verschiebung des NO -Dissoziationsgleichgewichtes bei hohen Sauerstoffkonzentrationen auf der Oberfläche. Eine bessere Selektivität wäre möglich, wenn es gelänge, z. B. durch Promotoren, die Aktivierungsenergie der N_2 -Desorption zu senken.

Die Korrelation zwis Umsatz und Zustand der Platinoberfläche wird anhand der Speziesverteilung in einem Kanal und dem Bedeckungsgradverlauf entlang des Kanals deutlich. Abbildung 4.24 zeigt das Ergebnis einer Rechnung mit dem BL-Modell und dem detaillierten Washcoatmodell bei 570 K. Die C_3H_6 -Verteilung im Kanal zeigt, daß die gesamte Umsetzung innerhalb der ersten 2 cm des Kanals erfolgt. Die NO -Reduktion ist auf die ersten 1,5 cm des Kanals beschränkt; danach erfolgt nur noch die Umsetzung zu NO_2 . Dieses Umsatzverhalten kann durch die Oberflächenbedeckung des Platins entlang des Kanals erklärt werden. Der Verlauf der Bedeckungsgrade in 0,45 μm Washcoattiefe entlang des Kanals (Abbildung 4.24(b)) zeigt, daß das Platin am Katalysatoreingang hauptsächlich mit $CO(s)$ bedeckt ist. In ca. 1,6 cm Abstand vom Kanaleingang kommt es zu einem Übergang von der $CO(s)$ -bedeckten Oberfläche zu einer $O(s)$ bedeckten Oberfläche. Wie bereits in Abschnitt 4.6.1 diskutiert, ist die mit $O(s)$ -bedeckte Oberfläche inaktiv bezüglich der NO -Reduktion, so daß nur noch der NO -Abbau



(a) Molenbruchverteilung im Kanal

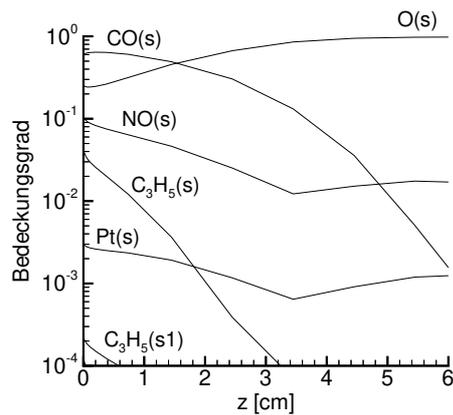
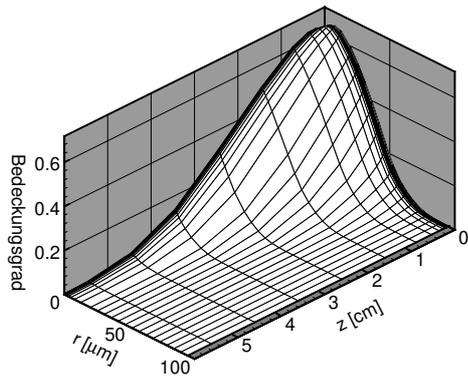
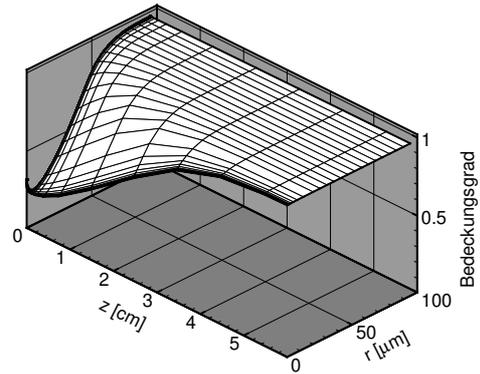
(b) Axiale Bedeckungsgradverteilung 0,45 μm im Washcoat

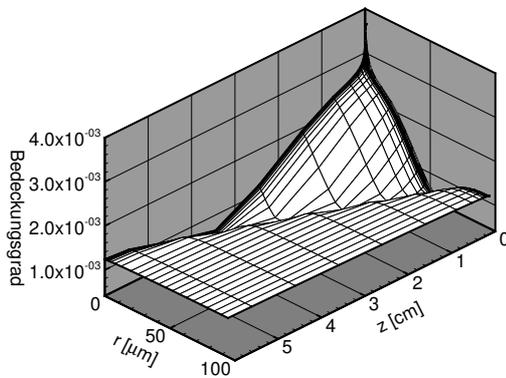
Abbildung 4.24: Molenbruchverteilung im Wabenkanal und Bedeckungsgradverlauf (500 ppm C₃H₆, 500 ppm NO, 5 Vol-% O₂, $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s, T=570 K)



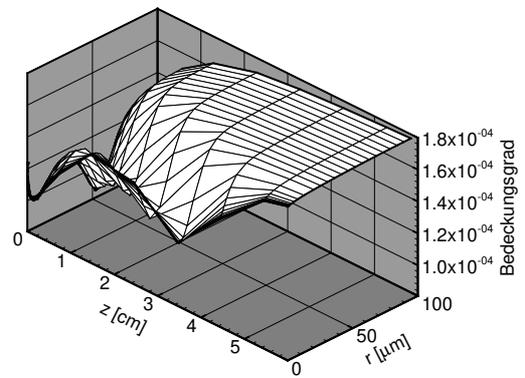
(a) CO(s)



(b) O(s)

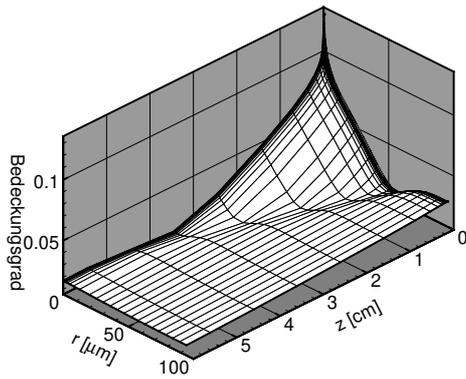


(c) Pt(s)

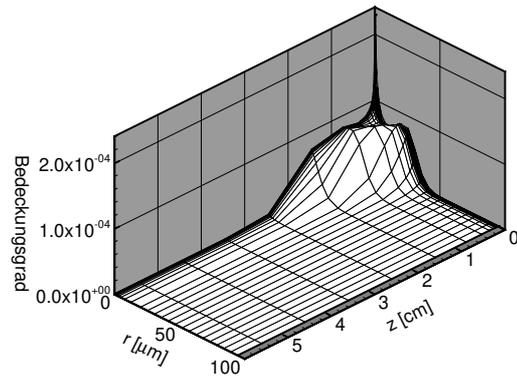


(d) OH(s)

Abbildung 4.25: Bedeckungsgrade auf Platin innerhalb des Washcoats bei der HC-SCR im Integralreaktor (Gas-Washcoat Grenzfläche bei $r = 0 \mu\text{m}$, 500 ppm C₃H₆, 500 ppm NO, 5 Vol-% O₂, $u_{\text{ein}} = 0,633 \text{ m/s}$ (STP), $T = 570 \text{ K}$)



(a) NO(s)



(b) N(s)

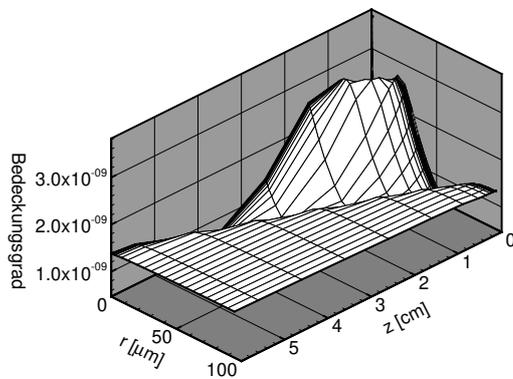
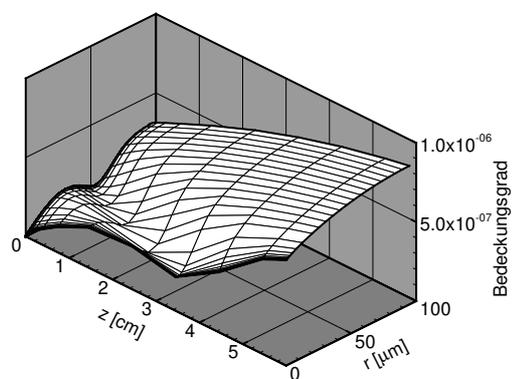
(c) N₂O(s)(d) NO₂(s)

Abbildung 4.26: Bedeckungsgrade auf Platin innerhalb des Washcoats bei der HC-SCR im Integralreaktor (Gas-Washcoat Grenzfläche bei $r = 0 \mu\text{m}$, 500 ppm C₃H₆, 500 ppm NO, 5 Vol-% O₂, $u_{\text{ein}} = 0,633 \text{ m/s}$ (STP), $T = 570 \text{ K}$)

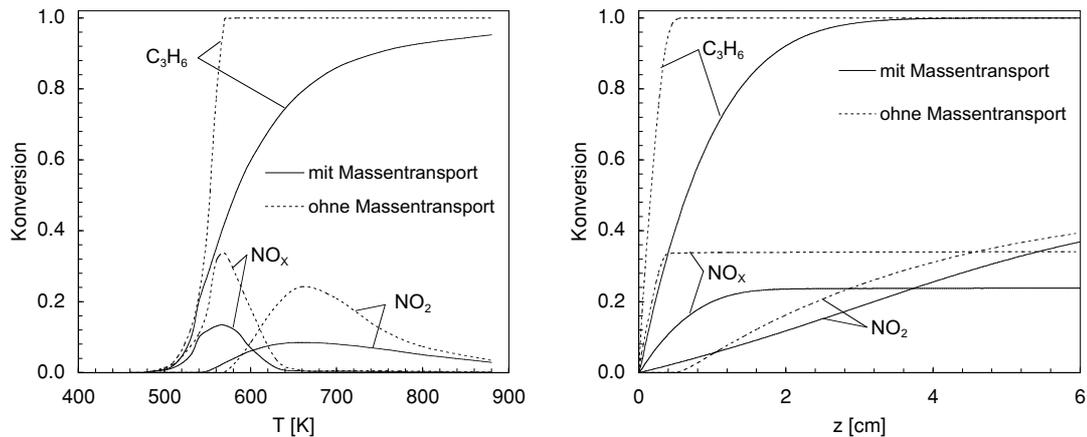


Abbildung 4.27: Einfluß des radialen Massentransports auf den Umsatz bei einer Katalysatorlänge von 5 mm (links) und auf den Umsatzverlauf entlang des Kanals bei 570 K (500 ppm C_3H_6 , 500 ppm NO , 5 Vol-% O_2 , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP))

über die Oxidation zu NO_2 stattfindet. Somit bestimmt die Breite der Reaktionszone, in der C_3H_6 abgebaut wird, den Bereich, in dem NO reduziert werden kann. Im hinteren Teil des Kanals findet aufgrund der hohen Sauerstoffbelegung ein schneller Abbau von $\text{CO}(s)$ und $\text{C}_3\text{H}_5(s)$ statt, was die Zunahme an freien Adsorptionsplätzen erklärt.

Der axiale Bedeckungsgradverlauf in $0,45 \mu\text{m}$ Washcoattiefe gibt nur ein reduziertes Bild der Verhältnisse wieder. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 4.25 und 4.26 die Bedeckungsgradverteilungen einiger Spezies im Washcoat angegeben. Der Verlauf der $\text{CO}(s)$ - und $\text{O}(s)$ -Bedeckung zeigt, daß der axiale Umschlagpunkt zur $\text{O}(s)$ bedeckten Oberfläche von der betrachteten Washcoattiefe abhängt und daß bereits am Katalysatoreingang ab ca. $80 \mu\text{m}$ Washcoattiefe eine $\text{O}(s)$ -belegte Oberfläche vorliegt. Der Variation der freien Oberflächenplätze $\text{Pt}(s)$ und der $\text{OH}(s)$ -Bedeckung bestätigen ebenfalls, daß innerhalb des Washcoats keine einheitliche Oberflächenbedeckung vorliegt.

4.6.4 Transporteinfluß auf die HC-SCR

Der radiale Massentransport in der Gasphase und im Washcoat wirkt sich besonders bei großen Raumgeschwindigkeiten bzw. im Eingangsbereich des Kanals aus. Eine Vernachlässigung des Massentransports in der Simulation führt hier zu einer zu schnellen Umsetzung von C_3H_6 und NO_x bzw. Bildung von NO_2 . Der

Einfluß des Massentransports läßt sich anhand eines Vergleichs zwischen einer reinen PFTR-Rechnung und einer PFTR-Rechnung mit Massentransportkoeffizienten und detailliertem Washcoatmodell aufzeigen (Abbildung 4.27). So ist C_3H_6 nach 5 mm Kanallänge (entspricht einer Raumgeschwindigkeit von 216000 l/h) bei Vernachlässigung des radialen Massentransports bereits vollständig abgebaut. Auch die NO-Reduktion ist ohne radialen Massentransport bei 5 mm bereits beendet. Dies widerspricht den experimentellen Ergebnissen und Rechnungen mit radialem Massentransport in Abbildungen 4.22 und 4.23.

4.6.5 Vergleich der Transportmodelle

Die geringen Konzentrationsgradienten, wie sie bei den gewählten Versuchbedingungen vorliegen (siehe Abbildung 4.24), lassen die Verwendung des PFTR-Modells mit Massentransferkoeffizient wie bei der C_3H_6 -Oxidation in Abschnitt 4.5 als ausreichend erscheinen. Bestätigt wird dies durch den Vergleich zwischen BL-Rechnung und PFTR-Modell mit Massentransferkoeffizient (beide Rechnungen mit detailliertem Washcoatmodell), welcher keine Unterschiede im Umsatzverlauf erkennen (Abbildung 4.28) läßt. Daß diese Übereinstimmung nicht auf der Vernachlässigbarkeit des radialen Massentransports im Kanal beruht, zeigt der Vergleich zwischen einer PFTR-Rechnung mit Massentransportkoeffizienten und einer PFTR-Rechnung ohne Massentransportkoeffizienten (beide Rechnungen mit detailliertem Washcoatmodell) in Abbildung 4.29. Die Rechnungen stellen heraus, daß die radiale Massentransporthemmung einen wesentlichen Beitrag zur Begrenzung des C_3H_6 -Umsatzes im Eingangsbereich leistet.

Die Verwendung von Effektivitätskoeffizienten zur Berücksichtigung der Porendiffusion im Washcoat bei der HC-SCR erweist sich als problematisch. Insbesondere ist das der Fall, wenn man nicht nur die NO-Reduktion, sondern auch die NO-Oxidation korrekt beschreiben will. Aufgrund der bereits geschilderten Bedeutung der C_3H_6 -Oxidation für das HC-SCR-Reaktionssystem muß der sich aus der C_3H_6 -Abbaugeschwindigkeit abgeleitete Effektivitätskoeffizient in den Simulationen verwendet werden. Die in Abbildung 4.30 dargestellten PFTR-Rechnungen (mit Massentransferkoeffizienten) ergeben bei Verwendung von Effektivitätskoeffizienten eine deutlich zu niedrige NO_2 -Bildung. Dies zeigt das grundsätzliche Problem des Effektivitätskoeffizienten-Modells auf. Nach der Zündung der C_3H_6 -Oxidation ist diese hauptsächlich massentransportlimitiert, während die NO-Oxi-

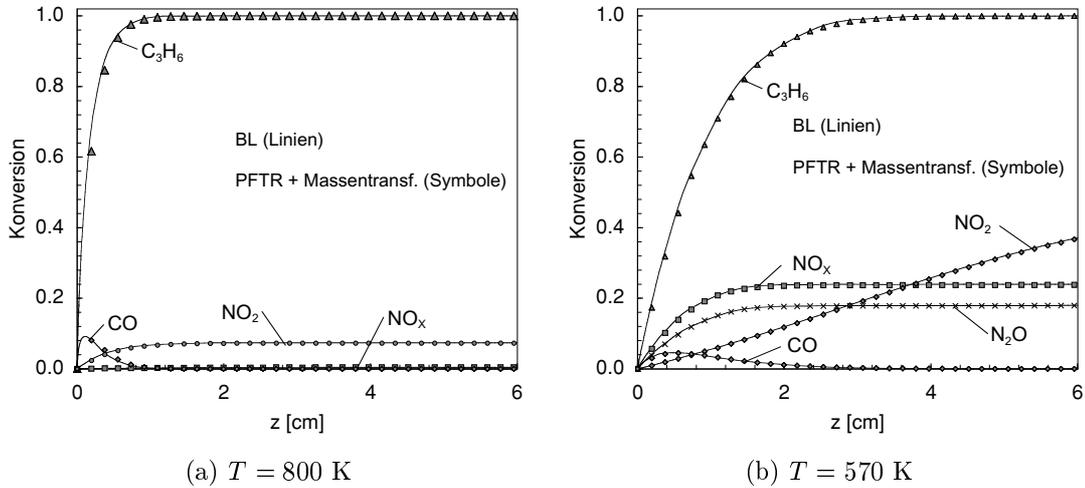


Abbildung 4.28: Vergleich von BL-Modell und PFTR-Modell mit Massentransferkoeffizienten (beide Rechnungen mit detailliertem Washcoatmodell): Umsatzverlauf im Kanal (500 ppm C_3H_6 , 500 ppm NO , 5 Vol-% O_2 , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP))

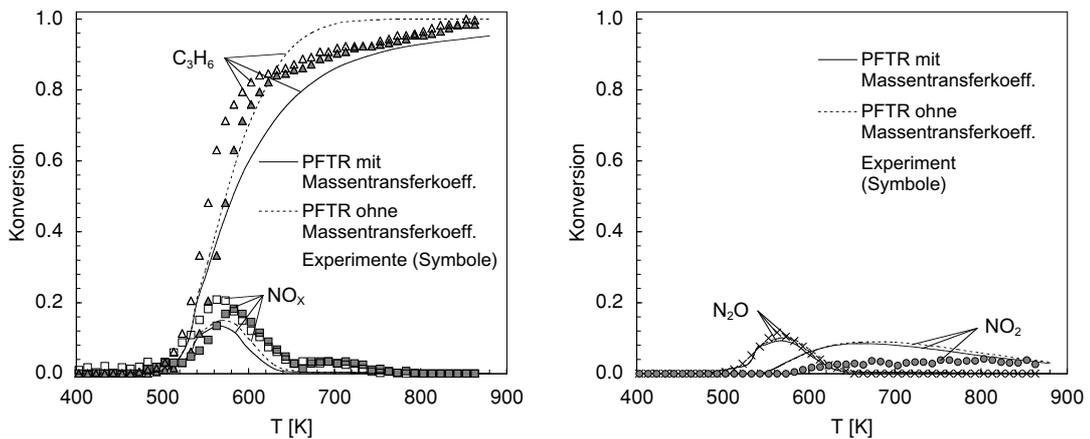


Abbildung 4.29: Einfluß des radialen Massentransports im Kanal (Rechnungen mit detailliertem Washcoatmodell, 500 ppm C_3H_6 , 500 ppm NO , 5 Vol-% O_2 , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP))

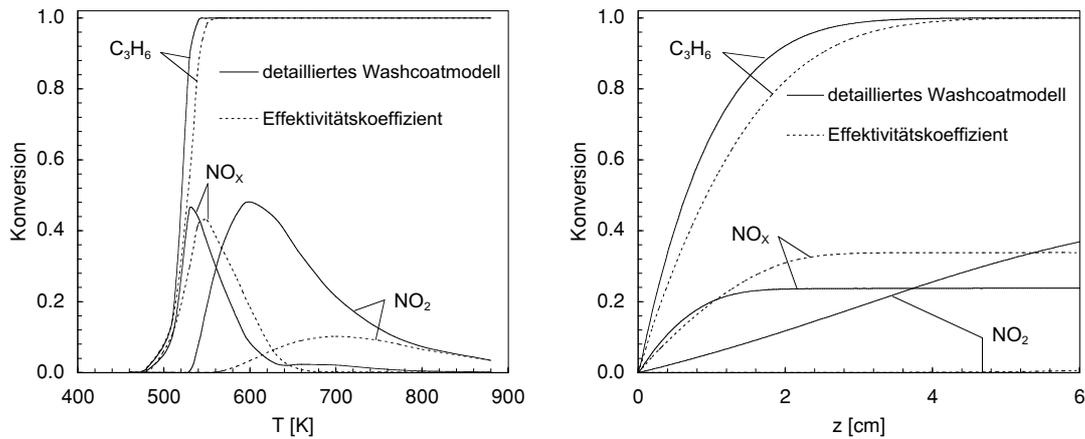


Abbildung 4.30: Vergleich der Washcoatmodelle: Berechnete Umsätze bei 6 cm Katalysatorlänge (links) und Umsatzverhalten entlang des Kanals bei 570 K (rechts) (500 ppm C_3H_6 , 500 ppm NO, 5 Vol-% O_2 , $u_{\text{ein}} = 0,633$ m/s (STP))

dation stark kinetisch kontrolliert ist (siehe Abschnitt 4.4). In dieser Situation versagt das Effektivitätskoeffizientenmodell. Der Umsatz von C_3H_6 und die Reduktion von NO wird vom Effektivitätskoeffizientenmodell langsamer als in der Rechnung mit dem detaillierten Washcoatmodell vorhergesagt (siehe hierzu Abschnitt 4.5). Der höhere NO_x -Umsatz gegenüber dem detaillierten Washcoatmodell ist eine Folge der verminderten NO_2 -Bildung.

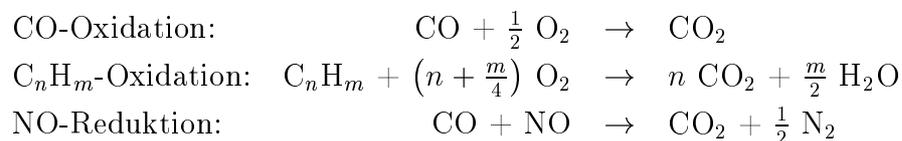
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Konzept der Effektivitätskoeffizienten an Grenzen stößt, wenn kinetisch und massentransportkontrollierte Prozesse gleichzeitig auftreten. Ebenso ist dieses Konzept nicht in der Lage, die individuellen Diffusionsgeschwindigkeiten einzelner Spezies gleichzeitig zu berücksichtigen, was z. B. bei Anwesenheit von H_2 im Reaktionsgemisch beachtet werden sollte.

Kapitel 5

3-Wege-Katalysator

5.1 Hintergrund

Zur Abgasnachbehandlung bei herkömmlichen Otto-Motoren wird der sogenannte 3-Wege-Katalysator verwendet. Der Name resultiert aus der Tatsache, daß mit diesem Katalysator die Konvertierung der limitierten Schadstoffe C_nH_m , CO und NO simultan erfolgt. Die dabei ablaufenden Globalreaktionen lassen sich wie folgt zusammenfassen:



Das heißt, die Kohlenwasserstoffe (C_nH_m) und das Kohlenmonoxid (CO) sollen mit dem im Abgas vorhandenen Sauerstoff zu Kohlendioxid (CO_2) und Wasser (H_2O) oxidiert werden. Parallel hierzu soll Stickstoffmonoxid (NO) zu Stickstoff (N_2) reduziert werden.

Das gleichzeitige Ablaufen von Oxidations- und Reduktionsreaktionen läßt der Sauerstoffkonzentration im Abgas eine entscheidende Bedeutung zukommen. Zur Charakterisierung der Stöchiometrie des Abgases wird der sogenannte λ -Wert verwendet [11]. Er ist definiert als der Quotient aus dem tatsächlichen Luft-Kraftstoff-Verhältnis und dem stöchiometrischen Luft-Kraftstoff-Verhältnis :

$$\lambda = \frac{\frac{X_{\text{Luft}}}{X_{\text{Kraftstoff}}}}{\frac{X_{\text{Luft, st.}}}{X_{\text{Kraftstoff, st.}}}}$$

Das Umsatzverhalten eines 3-Wege-Katalysators ist durch das sogenannte λ -Fen-

ster bestimmt. Bei λ -Werten unter 1 ist der Sauerstoffgehalt im Abgas zu gering, um eine vollständige Oxidation der Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids zu erzielen. Ist λ größer als 1, wird die Stickstoffmonoxid-Reduktionsreaktion beeinträchtigt, da die schnelle Oxidation der Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids zu einem Mangel an Reduktionsmittel führt. Eine optimale Konversion aller drei Schadstoffkomponenten erfordert deshalb eine stöchiometrischer Abgaszusammensetzung ($\lambda = 1$). Mit Hilfe der λ -Sonde und eines Regelungskreises muß die motorische Verbrennung so gesteuert werden, daß der λ -Wert des Abgases nur in einem kleinen Bereich um $\lambda = 1$ variiert. Im Gegensatz zum vorangehenden Kapitel sind die Reaktionsbedingungen in einem 3-Wege-Katalysator deshalb nicht durch großen Sauerstoffüberschuß bestimmt, sondern liegen mit ca. 1 Vol-% O_2 eher im stöchiometrischen Bereich.

Nach ersten Versuchen mit Kugelschüttungen hat sich der Wabenkatalysator als Bauform durchgesetzt. Als katalytisch aktive Substanzen werden hauptsächlich Kombinationen aus Platin und Rhodium oder Palladium und Rhodium verwendet, wobei letzteres hauptsächlich für die Stickstoffmonoxid-Reduktion unter mageren Bedingungen verantwortlich ist. Die Edelmetalle sind in fein disperser Form im Washcoat an den Kanalwänden eingebettet. Als Washcoatmaterial wird γ - Al_2O_3 zusammen mit Zusätzen wie CeO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 und BaO eingesetzt [8]. Die Zusätze dienen der Stabilisierung von γ - Al_2O_3 und der Sauerstoffspeicherung (CeO_2/ZrO_2). Die genaue Zusammensetzung des Washcoats industriell gefertigter Katalysatoren ist jedoch meist ein Geheimnis der Hersteller.

Obwohl es sich beim 3-Wege-Katalysator um ein seit ca. 20 Jahren verwendetes System handelt, besteht noch Forschungsbedarf. Die sich immer weiter verschärfenden Abgasnormen erfordern eine Optimierung der Auslegung des Abgasnachbehandlungssystems. Da der Großteil der emittierten Schadstoffe beim Kaltstart entsteht, verlangt insbesondere die Einbeziehung der Kaltstartphase in den Europäischen Fahrzyklus (ECE Stufe 3 und Stufe 4) seit dem Jahr 2000 nach erheblichen Anstrengungen zur Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte. Die Lösungsansätze sehen z. B. einen elektrisch beheizten Vorkatalysator [27] oder eine Positionierung des Katalysators näher am Motor vor. Zusätzlich muß die Aufheizung des Katalysators durch verbrennungstechnische Maßnahmen unterstützt werden.

Bei der Entwicklung und Auslegung von Abgasnachbehandlungssysteme ermöglicht eine rechnerische Simulation die Bewertung der Optimierungsstrategie und der zu erwartenden Effizienz.

Wie in Abschnitt 3.1 bereits besprochen, verwendeten die meisten Simulationsansätze vereinfachte Modelle für Transport und Chemie. Insbesondere die Verwendung von Globalreaktionen erschwert es, die Modelle für prädikative Simulationen einzusetzen, und die Kopplung zwischen Transport und chemischen Reaktionen richtig wiederzugeben. Daraus ergibt sich die Motivation einer Simulation mit detaillierten Modellen für Chemie und Transport.

Der Beschreibung der auf dem Katalysator ablaufenden Prozesse kommt bei der Modellierung eine Schlüsselrolle zu. Da die katalytischen Reaktionen sowohl Wärme produzieren als auch von der lokalen Reaktionstemperatur abhängen, gilt dies insbesondere für das Kaltstartverhalten. Innerhalb der Konzepte zur Simulation des Verhaltens eines ganzen Katalysators/Wabenkörpers [30] ist die Berechnung eines Einzelkanals oder mehrerer repräsentativer Einzelkanäle ein zentrales Element.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der entwickelte HC-SCR-Reaktionsmechanismus um die auf Rhodium ablaufenden Schlüsselreaktionen erweitert, und zur Simulation von Einzelkanälen eines Pt/Rh-3-Wege-Katalysators eingesetzt [34]. Ziel der Simulationen war die Validierung des Einkanalmodells und das Aufzeigen der Kopplung von Oberfläche und Gasphase.

Die Verwendung des Reaktionsmechanismus der HC-SCR auf Pt/Al₂O in der Simulation eines Pt/Rh-3-Wege-Katalysators ermöglichte zugleich eine Überprüfung der Übertragbarkeit auf andere Katalysatorsysteme und der Unabhängigkeit des Reaktionsmechanismus von den herrschenden Reaktionsbedingungen.

5.2 Reaktionsmechanismus

Der in dieser Arbeit entwickelte Reaktionsmechanismus für den Pt/Rh-3-Wege-Katalysator ist für die Anwendung in einer kompletten Testzyklus-Simulation konzipiert. Um die Rechenzeiten in einem begrenzten Rahmen zu halten, war deshalb eine Beschränkung der betrachteten Gasphasenspezies notwendig. Aufgrund der geringeren Sauerstoffkonzentrationen wurde die NO₂-Bildung vernachlässigt, und es wurde darauf verzichtet, bei der NO-Reduktion zwischen N₂ und N₂O zu

unterscheiden. Insgesamt werden in der Gasphase die Spezies C_3H_6 , CO , CO_2 , H_2 , O_2 , NO und N_2 berücksichtigt.

Der Oberflächenreaktionsmechanismus (siehe Anhang C) setzt sich aus dem bereits zur Simulation der HC-SCR verwendeten C_3H_6 -Oxidationsmechanismus auf Pt/Al_2O_3 , einem vereinfachten NO -Reduktionsmechanismus auf Platin und einem Reaktionsmechanismus der NO -Reduktion bzw. CO -Oxidation auf Rhodium zusammen. Bis auf die folgenden Modifikationen entspricht der verwendete Reaktionsmechanismus auf Platin dem zur Simulation der HC-SCR auf Pt/Al_2O_3 verwendeten Reaktionsmechanismus:

- Herausnahme der OH -Adsorption und Desorption,
- Verringerung der Desorptionsenergie von $CO(s)$ um 10 kJ/mol und Anpassungen der Reaktionen 36, 51 und 53 um thermodynamische Konsistenz beizubehalten,
- Erhöhung des Vorfaktors der $CO(s)$ -Oxidationsreaktion (48) gegenüber dem im HC-SCR-Mechanismus verwendeten Wert,
- Vereinfachung des NO -Reaktionssystems.

Die Vergrößerung des Geschwindigkeitskoeffizienten der $CO(s)$ -Oxidationsreaktion läßt sich auf die Beobachtung zurückführen, daß auf $Pt/CeO_2/Al_2O_3$ die CO -Oxidationsgeschwindigkeit größer ist als auf Pt/Al_2O_3 .

Die Oberflächenreaktionen auf Rhodium sind fast vollständig aus der Arbeit von Oh et al. [92] entnommen. Die in dieser Arbeit angegebenen kinetischen Daten stammen von Untersuchungen auf $Rh(111)$ Oberflächen. Die Autoren weisen jedoch darauf hin, daß auf Rh/Al_2O_3 eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit auftritt. Diese Abweichung konnte mit einer Erniedrigung des präexponentiellen Vorfaktors der $NO(s)$ -Dissoziation um den Faktor 2000 wiedergegeben werden. Altman et al. [93] zeigten jedoch in einer TPD-Untersuchung, daß die niedrigere Reduktionsgeschwindigkeit auf Rh/Al_2O_3 auch mit einer Änderung der N_2 -Desorptionsgeschwindigkeit erklärt werden kann. Im einzelnen handelt es sich dabei um die Unterdrückung der Rekombinationsreaktion $NO(s) + N(s) \rightarrow N_2 + O(s)$ und um die Erhöhung der Aktivierungsenergie für die Reaktion $N(s) + N(s) \rightarrow N_2$ auf Rh/Al_2O_3 . Im verwendeten Reaktionsmechanismus wurden deshalb die Daten von Oh et al. [92] mit den Daten von Altman et al. [93] kombiniert.

Spezies	Konzentration [Vol.-%]
C ₃ H ₆	0,045
C ₃ H ₈	0,045
CO	1,42
NO	0,1
O ₂	1,0875
H ₂ O	13,1
N ₂	Verdünnung

Tabelle 5.1: Zusammensetzung des zur Konditionierung verwendeten Gasgemisches (1 Stunde bei 923 K)

Die Oxidation von C₃H₆ ist im Oberflächenmechanismus auf Platin beschränkt. Diese Vereinfachung kann vorgenommen werden, da Platin gegenüber Rhodium die größere Reaktivität bei der C₃H₆-Oxidation zeigt [94,95]. Außerdem nimmt Platin bei 3-Wege-Katalysatoren den größeren Anteil an der katalytisch aktiven Gesamtoberfläche ein [96], so daß das Umsatzverhalten im wesentlichen durch Platin bestimmt ist.

Insgesamt besteht der Oberflächenreaktionsmechanismus aus 65 Reaktionen und beinhaltet 25 Oberflächenspezies und 7 Gasphasenspezies.

5.3 Validierungsexperimente

Zur Validierung des Reaktionsmechanismus bzw. des gesamten Wabenkanalmodells wurden Experimente mit einem kommerziell erhältlichen Pt/Rh-3-Wege-Katalysator durchgeführt. Der Katalysator besitzt eine Edelmetallbeladung von 50 g/ft³ (Pt/Rh = 5:1), eingebettet in einem Ceria-stabilisierten γ -Al₂O₃-Washcoat. Der Cordierit-Wabenkörper besitzt eine Zelldichte von 62 Zellen pro cm².

Die experimentelle Bestimmung der Konversionsgeschwindigkeiten wurde am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe in einem Integralreaktor vorgenommen. Zu diesem Zweck wurden Katalysatorproben mit 22 mm Durchmesser und 29 mm Länge entnommen. Vor den eigentlichen Experimenten wurden die Proben für 1 Stunde bei einer Temperatur von 923 K konditioniert. Tabelle 5.1 zeigt die Konzentration der Spezies im Gasgemisch des Konditionierungsprozesses.

Spezies	Konzentration [Vol.-%]		
	fast stöchiometrische Mischung ($\lambda_{\text{ox}}=0,9$)	fette Mischung ($\lambda_{\text{ox}}=0,5$)	magere Mischung ($\lambda_{\text{ox}}=1,8$)
CO	1,42	1,42	1,42
O ₂	0,77	0,9	1,6
C ₃ H ₆	0,045	0,045	0,045
NO	0,1	0,1	0,1
N ₂	Verdünnung	Verdünnung	Verdünnung

Tabelle 5.2: Zusammensetzung der in Experiment und Rechnungen verwendeten Gasmischungen

Nach der Konditionierung der Probe wurden die Umsätze mit verschiedenen Gasmischungen bestimmt. Tabelle 5.2 faßt die Zusammensetzung der verwendeten Gasmischungen zusammen. Die Sauerstoffkonzentration wurde variiert, um jeweils ein stöchiometrisches, fettes und mageres Abgas nachzubilden. Der λ_{ox} -Wert ist definiert als das Inverse des Redox-Verhältnisses der Mischung [30, 32]:

$$\lambda_{\text{ox}} = \frac{X_{\text{NO}} + 2X_{\text{O}_2}}{X_{\text{CO}} + 9X_{\text{C}_3\text{H}_6}}.$$

Mit dieser Definition repräsentiert $\lambda_{\text{ox}} = 1$ eine stöchiometrische, $\lambda_{\text{ox}} > 1$ eine magere und $\lambda_{\text{ox}} < 1$ eine fette Abgaszusammensetzung. Der Volumenfluß durch die Probe beträgt 15 l/min unter Standardbedingungen (STP). Zu diesem Volumenfluß korrespondiert eine Kanalgeschwindigkeit von 1,35 m/s (STP). Der Integralreaktor befindet sich in einem Ofen, welcher mit einer Heizrate von 100 K/Stunde aufgeheizt wird und isotherme Bedingungen garantiert. Die Umsatzgeschwindigkeiten wurden in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur im stationären Zustand gemessen.

Nach Beendigung der Experimente wurde die Edelmetalldispersion mittels H₂-Chemisorption bestimmt. Aus den Messungen wurde eine katalytisch aktive Fläche von 0,247 m²/g abgeleitet, was einer Dispersion von 29,1 % entspricht. Die Berechnung des Verhältnisses aus aktiver Oberfläche zu geometrischer Oberfläche ergibt einen Wert von 70. Das Oberflächenverhältnis von Platin zu Rhodium wird mit 3:1 angesetzt und ist aus dem Literaturwert für einen 5:1 Pt/Rh-3-Wege-Katalysator [96] entnommen. Die Messungen der Porenradialverteilung im Washcoat ergab einen mittleren Porendurchmesser von 12,29 nm und eine Poro-

Edelmetallzusammensetzung	Pt/Rh, 5:1 gew.-%
Edelmetallbeladung	50 g/ft ³
katalytisch aktive Oberfläche	0,247 m ² /g
Oberflächenverhältnis Pt(s)/Rh(s)	3:1
Edelemetalldispersion	29,1%
aktive Oberfläche/geometrische Oberfläche	70
Kanaldurchmesser	1 mm
Kanallänge	29 mm
Kanalgeschwindigkeit (STP)	1,35 m/s
mittlerer Porenradius (Mikroporen)	12,29 nm
Porosität (Mikroporen)	27,9 %
Tortuosität	3
Washcoatdicke	100 µm
Aktive Platinoberfläche/Washcoatvolumen	7,77·10 ⁵ m ⁻¹

Tabelle 5.3: Katalysatorparameter für die Simulationen

sität von 27,0 % (unter der Annahme einer konstanten Washcoatdicke von 100 µm). Porosität und Porenradienverteilung der Makroporen wurden nicht separat bestimmt, so daß in den Simulationen kombinierte Diffusionskoeffizienten (Gleichung 3.26) für das Washcoatmodell verwendet werden. Der hierbei benötigte Tortuositätsfaktor $\tau = 3$ ist aus der Literatur [45] entnommen. Eine Zusammenfassung der verwendeten Katalysatorparameter findet sich in Tabelle 5.3.

5.4 Simulationsergebnisse

In diesem Abschnitt werden Simulationsrechnungen eines Wabenkanals unter isothermen Bedingungen vorgestellt und diskutiert. Alle Simulationen verwenden die Katalysatorparameter aus Tabelle 5.3. Die Rechnungen wurden mit dem BL-Modell und dem erstellten Reaktionsmechanismus (Anhang C) durchgeführt. Die Porendiffusion im Washcoat wird über die Effektivitätskoeffizienten berücksichtigt. Die Verwendung von Effektivitätskoeffizienten ist zulässig, da der Reaktionsablauf bei den verwendeten Gaszusammensetzungen hauptsächlich durch die CO-Oxidation bestimmt ist. Dementsprechend wird für die magere und stöchiometrische Gaszusammensetzung der sich aus der CO-Abbaugeschwindigkeit

ergebende Effektivitätskoeffizient verwendet, während für die fette Gaszusammensetzung der sich aus der O_2 -Abbaugeschwindigkeit ergebende Effektivitätskoeffizient verwendet wird (die im Mangel vorhandene Spezies wird als limitierend für die CO-Oxidation angesehen). Einen weiteren Grund für die Anwendung von Effektivitätskoeffizienten, stellen die langen Rechenzeiten dar (>24 Stunden für einen Einzelkanal bei fester Temperatur), die bei Verwendung des detaillierten Washcoatmodells in diesem Reaktionssystem auftreten. Verantwortlich für diese Problematik ist der hohe CO-Gehalt in den simulierten Abgaszusammensetzungen, der zu einem steifen Verhalten des Differentialgleichungssystems führt.

5.4.1 Umsatzverhalten

Zur Überprüfung des Modells wurden Rechnungen mit den drei in Tabelle 5.2 angegebenen Gaszusammensetzungen durchgeführt und die berechneten Umsätze in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur den experimentell ermittelten Werten gegenübergestellt.

Abbildung 5.1(a) zeigt die Umsätze von C_3H_6 , CO und NO in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur. Die Zusammensetzung des Eingangsgases ist mager. Die Umsetzung von C_3H_6 , CO und NO beginnt bei ca. 560 K und steigt für C_3H_6 und CO bis 770 K bzw. 650 K auf 100 % an. Der Umsatz von NO zeigt bei 650 K ein Maximum und sinkt mit höheren Temperaturen auf Null ab. Die in der Simulation vorausgesagten Umsätze aller drei Spezies stimmen gut mit den experimentell gemessenen Daten überein. Insbesondere das Temperaturverhalten der NO-Konversion und der langsame Anstieg der C_3H_6 -Konversion im Temperaturbereich über 640 K. Die Rechnung zeigt einen geringen CO-Umsatz für Temperaturen unter 560 K. Dieser Umsatz ist vermutlich auf die im Reaktionsmechanismus nicht eingeschlossenen Kohlenwasserstoff-Reaktionen auf Rhodium zurückzuführen, was die Blockade der CO-Oxidation durch C_3H_6 auf Rhodium verhindert (im Gegensatz zur Situation auf Platin).

Die Umsätze in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für die nahezu stöchiometrische Zusammensetzung des Eingangsgases sind in Abbildung 5.1(b) aufgetragen. Wie bei der mageren Zusammensetzung beginnt der Umsatz von C_3H_6 , CO und NO bei ca. 560 K. Der Anstieg des Umsatzes mit der Temperatur ist aber langsamer. Aufgrund des ungenügenden O_2 -Gehalts im Gas ist die CO-Umsetzung nicht vollständig. C_3H_6 wird ab 770 K vollständig umgesetzt. Dies

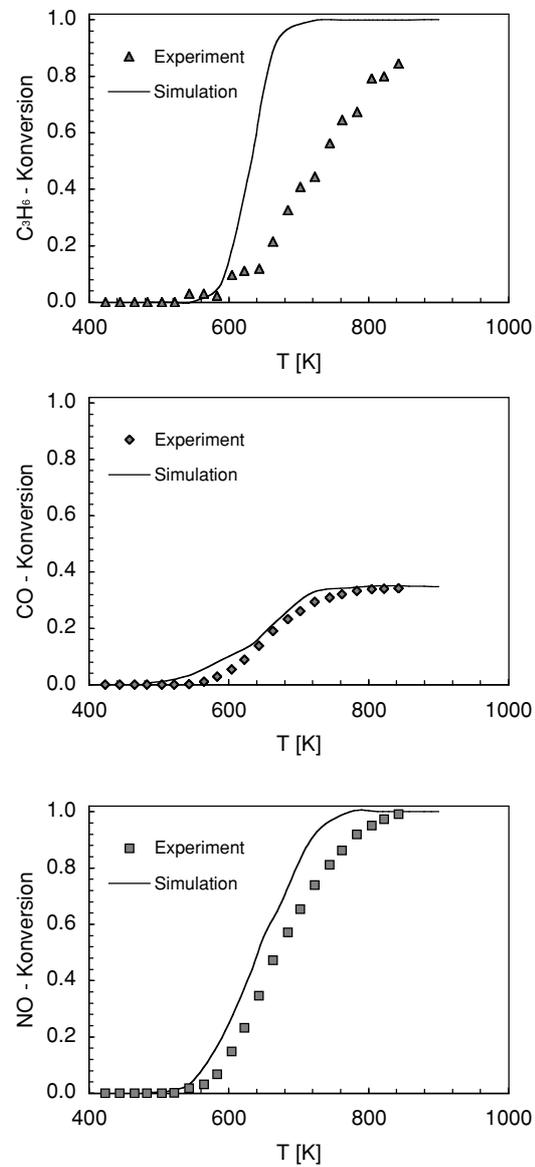
(a) $\lambda_{\text{ox}} = 0.5$

Abbildung 5.2: Umsätze von C₃H₆, CO und NO bei fetter Gaszusammensetzung: Vergleich zwischen Experiment und Simulation

zeigt, daß C_3H_6 im Wettstreit um O_2 effektiv mit CO konkurrieren kann. NO wird für Temperaturen ab 730 K ebenfalls vollständig umgesetzt. Bezüglich der NO- und CO-Konversion und dem Wettstreit von CO und C_3H_6 um O_2 stimmt die Vorhersage der Simulation gut mit den experimentellen Resultaten überein. Abweichungen bestehen bei der Vorhersage der C_3H_6 -Konversion im Temperaturbereich zwischen 620 K und 760 K. Im Vergleich zu den experimentellen Daten ist der vorhergesagte Umsatz zu groß.

Das fette Eingangsgasgemisch enthält nur 0,4 Vol-% O_2 , was in einem maximalen CO-Umsatz von ca. 33 % resultiert. Für Temperaturen über 840 K erreicht die NO-Umsatzung 100 %. Im Vergleich zu den Umsatzverläufen der anderen Gaszusammensetzungen ist der Umsatzanstieg von C_3H_6 , CO und NO langsamer, insbesondere für die C_3H_6 -Konversion. Im Hinblick auf die CO- und NO-Konversion stimmt die Vorhersage der Rechnung gut mit dem Experiment überein. Große Abweichungen zeigen sich jedoch bei der C_3H_6 -Konversion. Zurückzuführen sind diese Abweichungen auf die Tatsache, daß unter fetten Bedingungen eine größere Anzahl von Oberflächenspezies, z. B. partiell oxidierte C_3H_6 -Reaktionsprodukte, auf der katalytischen Oberfläche existieren. Diese können die Oberfläche blockieren und so die Sauerstoffbedeckung reduzieren. Weiterhin können diese Spezies zu einer größeren Zahl von relevanten Reaktionspfaden führen. Diese Problematik trat bereits in Abschnitt 4.5.3 auf und zeigt, daß zur Verbesserung der Vorhersagequalität des C_3H_6 -Umsatzes unter fetten Bedingungen weitere Reaktionen und Oberflächenspezies in den Reaktionsmechanismus aufgenommen werden müssen.

5.4.2 Kopplung zwischen Gasphase und Oberfläche

Die Kopplung zwischen Gasphase und Oberfläche bei der Umsetzung von C_3H_6 , CO und NO im untersuchten Pt/Rh-3-Wege-Katalysator soll anhand der Umsatz- und Bedeckungsgradverläufe im Wabenkanal dargestellt werden. Besonders deutlich zeigt sich diese Kopplung bei mageren Mischungen. In Abbildung 5.3 sind die berechneten Massenbrüche von C_3H_6 , CO, CO_2 und NO im Kanal bei einer Temperatur von 680 K gezeigt. Das Eingangsgemisch entspricht der mageren Zusammensetzung (Tabelle 5.2). Der Verlauf der Massenbrüche zeigt, daß der Großteil von C_3H_6 innerhalb der ersten 1,5 cm des Wabenkanals abgebaut werden. In diesem Bereich wird CO ebenfalls nahezu vollständig umgesetzt. Die NO-Konversion ist ebenfalls auf diesen Bereich begrenzt und geht danach auf Null zurück.

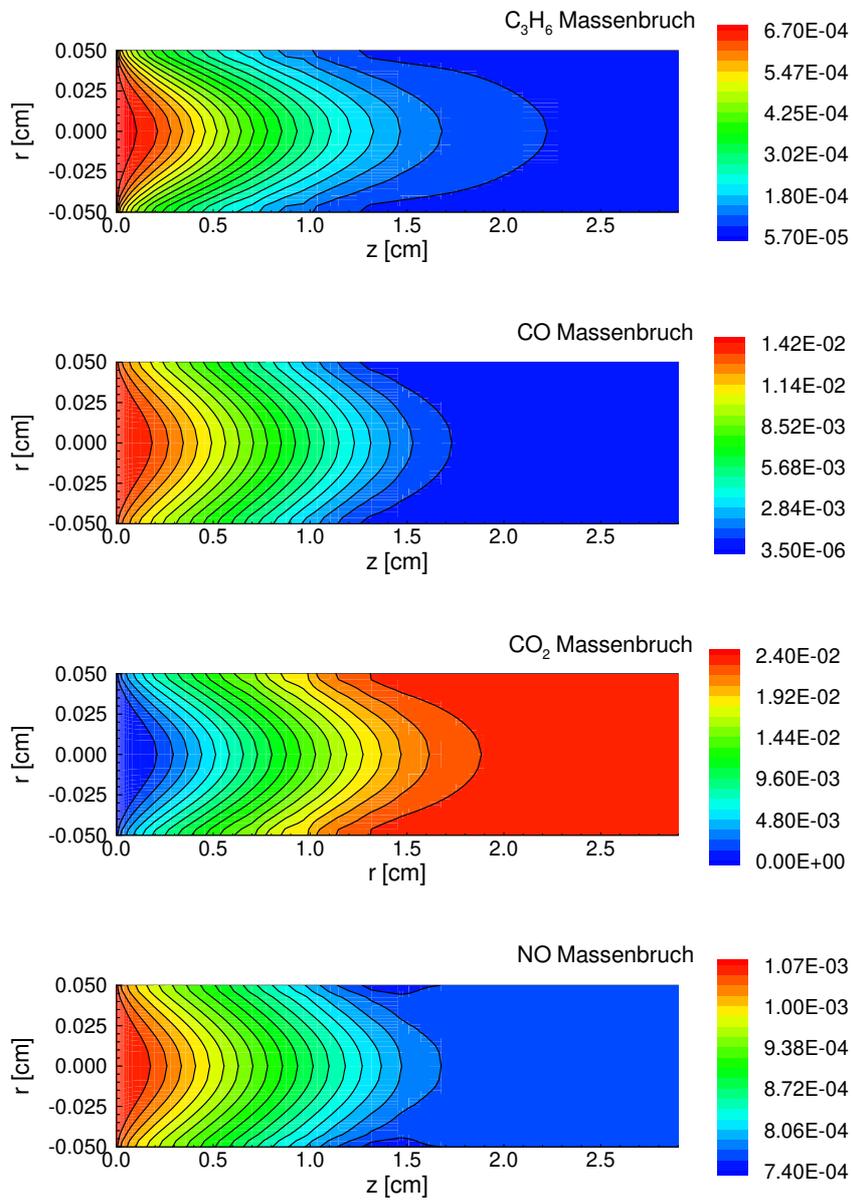


Abbildung 5.3: Massenbruchverteilung von C_3H_6 , CO, CO_2 und NO im Kanal bei 673 K; mageres Eingangsgemisch ($\lambda_{ox}=1,8$)

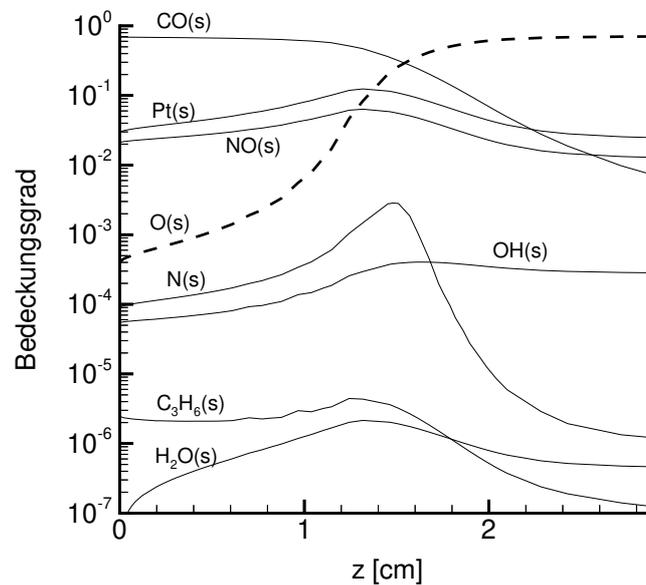


Abbildung 5.4: Bedeckungsgrad von Platin bei 673 K in Abhängigkeit der axialen Position im Kanal; mageres Eingangsgemisch ($\lambda_{\text{ox}}=1,8$)

Dieses Verhalten kann mit Hilfe des axialen Verlaufes der Oberflächenbedeckung erklärt werden. Die berechneten Bedeckungsgrade von Platin und Rhodium sind in Abhängigkeit der axialen Position im Kanal in Abbildung 5.4 und 5.5 gezeigt. Die Bedeckungsgrade sind in Bezug auf die gesamte katalytische Oberfläche, bestehend aus Platin und Rhodium, definiert; d. h. $\sum_{i=1}^{N_s} \Theta_{i, \text{Pt}} + \Theta_{i, \text{Rh}} = 1$.

Abbildung 5.4 verdeutlicht, daß in einem Abstand von 1,5 cm vom Kanaleingang der Bedeckungszustand der katalytischen Oberfläche stark variiert. Aufgrund der abnehmenden CO-Konzentration in der Gasphase kommt es auf Platin zu einem Übergang von einer hauptsächlich mit CO(s)-bedeckten Oberfläche zu einem O(s)-bedeckten Oberflächenzustand. Diese Variation wird vom abnehmenden CO/O₂-Verhältnis in der Gasphase initiiert. Während dieses Überganges nimmt die Zahl der freien Platinplätze innerhalb der Übergangszone zu, was eine verstärkte NO-Adsorption und Dissoziation erlaubt. Wenn die Platinoberfläche den O(s)-bedeckten Zustand erreicht, nimmt die Zahl der freien Platinplätze wieder ab und das Dissoziationsgleichgewicht verschiebt sich zu NO(s). Dies beendet die NO-Konversion.

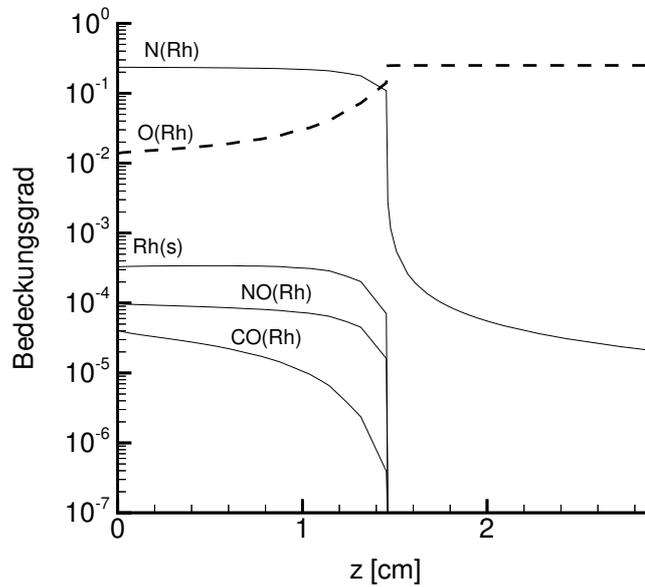


Abbildung 5.5: Bedeckungsgrad von Rhodium bei 673 K in Abhängigkeit der axialen Position im Kanal; mageres Eingangsgemisch ($\lambda_{\text{ox}}=1,8$)

Der Rhodiumanteil der katalytischen Oberfläche geht von einem N(s)-bedeckten Zustand in ein O(s)-bedeckten Zustand über. Diese Bedeckungszustandsänderung ist in Abbildung 5.5 zu erkennen. Nach 1,5 cm axialem Abstand vom Kanaleingang ist Rhodium fast vollständig mit O(s) bedeckt und ist, ebenso wie Platin, inaktiv bezüglich der NO-Konversion. Die ersten 1,5 cm im Kanal ist Rhodium hauptsächlich mit N(s) bedeckt und somit aktiv bezüglich der NO-Reduktion.

Mit ansteigender Temperatur bewegt sich der Übergangspunkt in Richtung Kanaleingang, was eine Reduzierung des zur NO-Konversion aktiven Bereiches zur Folge hat. In Abbildung 5.1(a) ist der daraus resultierende Rückgang der NO-Reduktion mit zunehmender Temperatur zu sehen.

5.4.3 λ -Fenster

Wie bereits in der Einführung bemerkt, ist das λ -Fenster ein typisches Mittel zur Charakterisierung eines 3-Wege-Katalysators. Als λ -Fenster wird der schmale Bereich um das stöchiometrische Luft/Kraftstoff-Verhältnis bezeichnet, in dem C₃H₆, CO, CO₂ und NO simultan und effizient abgebaut werden. Abbildung 5.6

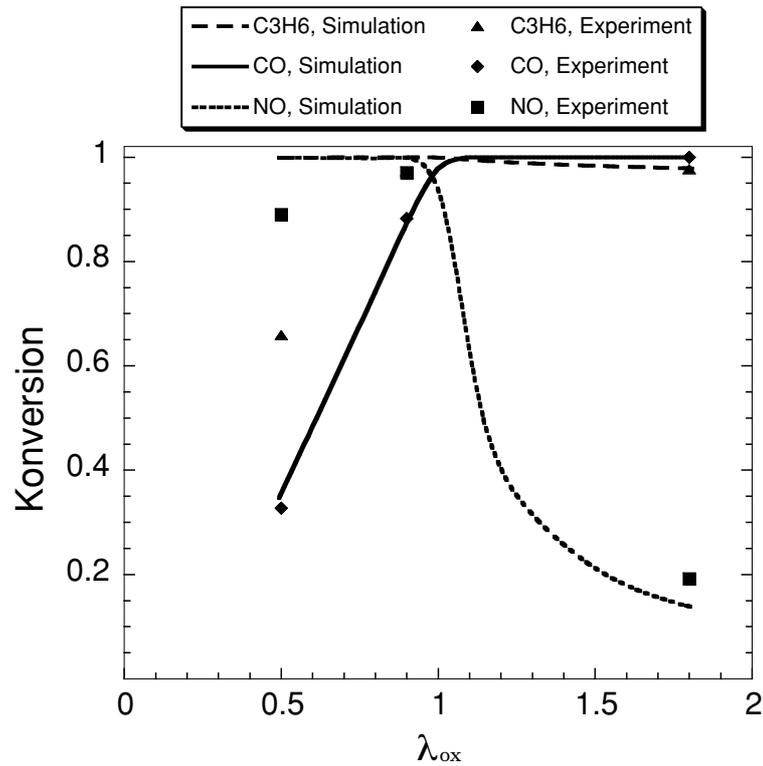


Abbildung 5.6: λ -Fenster bei 773 K: Vergleich zwischen Simulation und Experiment

zeigt die berechneten Umsätze bei einer Temperatur von 773 K für verschiedene O_2 -Konzentrationen (restliche Gaszusammensetzung wie Tabelle 5.2). Die gewählte Temperatur von 773 K ist eine typische Abgastemperatur am Katalysatoreingang bei Teillastbetrieb [6]. Die in Abbildung 5.6 gezeigten experimentellen Daten sind den in Abschnitt 5.4.1 verwendeten Experimenten entnommen. Die Simulation gibt das λ -Fensters im mageren Bereich gut wieder. Im fetten Bereich wird die CO-Konversion gut vorhergesagt, wohingegen, wie bereits in Abbildung 5.2 gezeigt, die C_3H_6 -Konversion stark vom Experiment abweicht.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit behandelt die Modellierung und numerische Simulation von Abgaskatalysatoren unter Verwendung von detaillierten Reaktionsmechanismen. Die im einzelnen in dieser Arbeit simulierten Systeme umfassen die HC-SCR (**S**elective-**C**atalytic-**R**eduction) auf Pt/Al₂O₃ und Pt/Rh-3-Wege-Katalysatoren.

Ein einzelner Kanal (Wabe) des Katalysators dient als Modell zur Beschreibung der Prozesse im Wabenkatalysator. Zur Berechnung eines solchen Kanals werden zwei Modelle verwendet. Zum einen ist dies das Modell des idealen Strömungsrohres (PFTR-Modell, **P**lug-**F**low-**T**ubular-**R**eactor, eindimensional) und zum anderen das Modell des realen Strömungsrohres (BL-Modell, **B**oundary-**L**ayer, zweidimensional). Die dem BL-Modell zugrundeliegenden Erhaltungsgleichungen sind wesentlich komplexer und rechenzeitaufwendiger als die des PFTR-Modells. Im Gegenzug ermöglicht das BL-Modell aber eine detaillierte Beschreibung der Massentransporteffekte in der Gasphase, was mit dem PFTR-Modell nur indirekt mit Hilfe von Massentransportkoeffizienten möglich ist. Die Transportgrößen in den Erhaltungsgleichungen hängen von der jeweiligen Konzentration und Temperatur ab und werden aus molekularen Größen berechnet.

Die chemischen Prozesse auf der Katalysatoroberfläche werden in dieser Arbeit durch detaillierte Reaktionsmechanismen beschrieben. Dazu wird das Konzept der Elementarreaktionen verwendet. Wechselwirkungen der Adsorbate untereinander sind durch bedeckungsabhängige Aktivierungsenergien berücksichtigt. Die Reaktionsschritte und kinetischen Daten wurden aus der Literatur und bereits bestehenden Reaktionsmechanismen entnommen. Noch nicht bekannte Geschwindigkeitskoeffizienten wurden durch den Vergleich von Simulationsergebnissen und experimentellen Messungen abgeschätzt.

Es zeigt sich, daß für einen quantitativen Vergleich zwischen Experiment und Simulation die Transportlimitierung durch die Porendiffusion im Washcoat nicht vernachlässigt werden darf. Zur Berücksichtigung dieses Transportprozesses werden zwei Modelle verwendet. Das einfache Porendiffusionsmodell basiert auf der Multiplikation der Reaktionsgeschwindigkeit mit einem sogenannten Effektivitätskoeffizienten. Dieser Ansatz unterliegt einigen Einschränkungen. So muß die Gesamtreaktion im wesentlichen durch den Abbau oder die Bildung einer Spezies kontrolliert sein und die Abbau- oder Bildungsgeschwindigkeit sollte eine feste Reaktionsordnung aufweisen. Weiterhin können Unterschiede der individuellen Diffusionsgeschwindigkeiten und lokale Bedeckungsgradvariationen nicht berücksichtigt werden. Das zweite und allgemeinere Porendiffusionsmodell basiert auf der Lösung der eindimensionalen Reaktions-Diffusionsgleichung für jede Spezies. Dieses Modell erfordert keine speziellen Annahmen über das Reaktionssystem, und es lassen sich die Bedeckungsgrade und Spezieskonzentrationen innerhalb des Washcoats berechnen.

Zur Durchführung der Simulationen mit dem BL-Modell wurde auf das am IWR entwickelte Programmpaket DETCHEMS^{channel} [41] zurückgegriffen. Dieses Programmpaket wurde mit den in dieser Arbeit entwickelten Unterprogrammen zur Beschreibung der Porendiffusion im Washcoat gekoppelt. Weiterhin wurde in dieser Arbeit das PFTR-Modell in ein Computerprogramm umgesetzt, welches ebenfalls die Unterprogramme zur Beschreibung der Porendiffusion im Washcoat enthält.

Um die Oberflächenprozesse bei der HC-SCR Reaktion auf Pt/Al₂O₃ zu beschreiben, wurde ein Oberflächenmechanismus entwickelt, der die Reaktionen der Spezies NO, NO₂, N₂O, N₂, CO, CO₂, C₃H₆, H₂, OH, H₂O und O₂ auf Platin berücksichtigt. Insgesamt beinhaltet der Reaktionsmechanismus 24 Oberflächenspezies und besteht aus 66 Elementarreaktionen. Um das Modell, bestehend aus Reaktionsmechanismus und Kanalmodell, zu testen, wurden zunächst die Teilreaktionssysteme NO-Oxidation und C₃H₆-Oxidation auf Pt/Al₂O₃ simuliert und die Ergebnisse mit experimentellen Daten verglichen. Dabei ergab sich eine gute Übereinstimmung. Durch das Zusammenfügen dieser beiden Teilmechanismen und der Hinzunahme des NO-Reduktionsmechanismus ergibt sich der Reaktionsmechanismus der HC-SCR auf Pt/Al₂O₃. Der Vergleich der Simulationsergebnisse der HC-SCR mit gemessenen Daten zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung.

Die Simulationsergebnisse der C_3H_6 -Oxidation belegen, daß C_3H_6 -Intermediate vor der Zündung die Oberfläche blockieren, obwohl C_3H_6 gegenüber dem Sauerstoff nur in geringer Konzentration vorliegt. Dieser Effekt erklärt sich durch die Bildung von Reaktionsprodukten wie $CO(s)$ und $C_3H_5(s)$ (Propylidin), welche aufgrund der hohen Desorptionsenergie bzw. Stabilität erst bei höheren Temperaturen die Oberfläche verlassen bzw. abgebaut werden. Erst nach der Zündung der Reaktion geht die Oberfläche in einen wesentlich reaktiveren, sauerstoffbedeckten Zustand über. Die Anwesenheit von NO in der Gasphase erhöht die Zündtemperatur der C_3H_6 -Oxidation, da adsorbiertes NO ebenfalls die Oberfläche blockiert und die CO -Oxidationsreaktion verlangsamt.

Die Blockierung der Oberfläche ist der Grund, warum bei der HC-SCR erst nach der Zündung der C_3H_6 -Oxidation eine Reduktion von NO zu beobachten ist. Die Reduktion von NO erfolgt jedoch nur innerhalb eines schmalen Temperaturfensters. Die in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen zeigen, daß dieses Verhalten durch den Verlauf der Bedeckungsgrade auf der katalytischen Oberfläche bedingt ist. So stehen erst mit der Zündung der C_3H_6 -Oxidation genügend freie Oberflächenplätze für die NO -Dissoziation zur Verfügung und somit kann erst dann die NO -Reduktion einsetzen. Bei höheren Temperaturen geht die Platinoberflächen jedoch in einen sauerstoffbedeckten Zustand über. Auf einer solchen Oberfläche wird NO nur noch zu NO_2 umgesetzt. Die Selektivität der NO -Reduktion bezüglich N_2O liegt bei 70 – 80 %. Dieses schlechte Selektivitätsverhalten läßt sich darauf zurückführen, daß wegen der geringe Anzahl an freien Plätzen die $N(s)$ -Konzentration gegenüber der $NO(s)$ -Konzentration auf der Oberfläche gering ist und somit die Reaktion zwischen $N(s)$ und $NO(s)$ zu $N_2O(s)$ gegenüber der $N(s)$ -Rekombinationsreaktion bevorzugt abläuft.

Die Vergleiche zwischen berechneten Umsätzen und experimentell bestimmten Umsätzen zeigen den starken Einfluß der Porendiffusion im Washcoat, insbesondere im Zündbereich. Die Beschreibung dieser Massentransportlimitierung durch Effektivitätskoeffizienten ermöglicht im Allgemeinen eine akzeptable Übereinstimmung zwischen Simulation und experimentellen Daten. Dieser Ansatz versagt aber, wenn gleichzeitig Massentransport und kinetisch kontrollierte Reaktionsgeschwindigkeiten auftreten, wie es bei der HC-SCR für höhere Temperaturen der Fall ist. Diese Situation kann nur mit Hilfe des detaillierten Porendiffusionsmodells korrekt beschrieben werden. Bei Verwendung des detaillierten Porendif-

fusionsmodells zeigte sich allerdings auch insgesamt eine besseren Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment.

Der Vergleich von Rechnungen des BL-Modells mit Rechnungen des PFTR-Modells bei Verwendung von Massentransportkoeffizienten zeigt nur minimale Unterschiede. Einer der Gründe ist vermutlich der geringere Einfluß des Massentransports in der Gasphase gegenüber dem Massentransport im Washcoat auf das Umsatzverhalten. Weiterer Gründe sind die geringen Kanalgeschwindigkeiten in den Experimenten. Für abweichende Betriebsbedingungen sollte die Anwendbarkeit des PFTR-Modells mit Massentransferkoeffizienten durch Vergleich mit dem BL-Modell trotzdem von Fall zu Fall überprüft werden.

In einem weiteren Schritt wurde der HC-SCR Reaktionsmechanismus um die Reaktionen von NO, CO und O₂ auf Rhodium erweitert. Dieser Reaktionsmechanismus beschreibt die Oberflächenreaktionen auf einem Pt/Rh-3-Wege-Katalysator. Aufgrund der Anforderung an die Rechenzeit wurde der aus der HC-SCR übernommene NO-Reaktionsmechanismus auf Platin jedoch vereinfacht, d. h. bei der NO-Reduktion wird nicht mehr zwischen N₂ und N₂O unterschieden, und die NO-Oxidation wird vernachlässigt. Des weiteren mußten Änderungen am CO-Oxidationsmechanismus vorgenommen werden, die sich auf die Anwesenheit von CeO₂ in kommerziellen 3-Wege-Katalysatoren zurückführen lassen. Der durchgeführte Vergleich zwischen Simulationen und Messungen an einem kommerziellen 3-Wege-Katalysator zeigt eine gute Übereinstimmung. Für fette Mischungen bestehen allerdings noch qualitative Unterschiede im C₃H₆-Umsatz. Diese Abweichungen bereiten jedoch keine Probleme, solange man sich im λ -Fenster des 3-Wege Katalysators oder bei $\lambda > 1$ befindet.

Das Umsatzverhalten des 3-Wege Katalysators ist, ähnlich wie bei der HC-SCR auf Pt/Al₂O₃, stark durch den Bedeckungszustand der Oberfläche bestimmt. Allerdings ist aufgrund des hohen CO-Gehalts in den verwendeten Gasmischungen die CO-Oxidation die bestimmende Reaktion für das Gesamtreaktionssystem. Unter mageren Bedingungen definiert die Länge der Reaktionszone, in der CO und C₃H₆ abgebaut wird, den Bereich in dem NO reduziert werden kann. Der Grund ist wie bei der HC-SCR, daß bei zu geringem CO/O₂ Verhältnis die katalytische Oberfläche in einem sauerstoffbedeckten Zustand vorliegt.

Für die Weiterentwicklung der Modelle werden die folgenden Schwerpunkte gesehen:

Die fortschreitende Aufklärung von Oberflächenreaktionsmechanismen durch moderne experimentelle Untersuchungstechniken, wie z. B. SFG-Spektroskopie, und insbesondere die Identifizierung der aktiven Zentren ermöglicht ein vertieftes Verständnis der katalytischen Prozesse. Dieses sollte in die Weiterentwicklung der Reaktionsmechanismen einfließen. Insbesondere zur verbesserten Vorhersagefähigkeit bei fetten Mischungen müssen weitere Spezies und Reaktionschritte hinzugenommen werden. Dabei sollten insbesondere teiloxidierte Kohlenwasserstoffe und die zugehörigen Reaktionen beachtet werden.

Zur weiteren Validierung des Pt/Rh-3-Wege-Reaktionsmechanismus könnten Katalysatoren mit verschiedenen Pt/Rh-Verhältnissen untersucht werden und die gewonnenen Messergebnisse den Simulationsergebnissen gegenübergestellt werden. Hierzu ist es jedoch notwendig, daß die Edelmetalloberfläche, z. B. mit spektroskopischer Methoden [96], für jede Edelmetallkomponente separat bestimmt wird.

Ein nächster Schritt ist die Hinzunahme von Speichereffekten, die bei Abgaskatalysatoren unter instationären Betriebszuständen auftreten. Ein solches Speichermodell könnte dann auch zusammen mit dem Reaktionsmechanismus der HC-SCR auf Pt/Al₂O₃ zur Modellierung und Simulation von Speicherkatalysatoren verwendetet werden.

Da es letztendlich das Ziel ist, einen kompletten Testzyklus zu simulieren, muß das Einkanalmodell mit einem Modell zur Beschreibung des Wärmetransports im Wabenkörper kombiniert werden. Mit einem solchen Modell können dann auch durch die Auswahl repräsentativer Kanäle Inhomogenitäten im Einströmbereich des Wabenkörpers berücksichtigt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Wunsch. *Entwicklung eines Katalysator-Reduktionsmittel-Systems zur Stickoxid-Minderung in Abgasen aus Dieselmotoren*. Dissertation, Universität (TH) Karlsruhe, 1996.
- [2] A. Fritz, V. Pichon. *The Current State of Research on Automotive Lean NO_x Catalysis*. Appl. Catal. **13**, 1 1997.
- [3] M. J. Prather, J. A. Logan. *Combustion's Impact on the Global Atmosphere*. In Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion, 1513, Pittsburgh. The Combustion Institute, 1994.
- [4] C. W. Garret. *On Global Climate Change, Carbon Dioxide, And Fossil Fuel Combustion*. Prog. Energy Combust. Sci. **18**, 369 1992.
- [5] R. M. Heck, R. J. Farrauto. *Catalytic Air Pollution Control*. Van Nostrand Reinhold, 115 Fifth Avenue, New York, 1995.
- [6] E. S. Lox, B. H. Engler. *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Kapitel Environmental Catalysis*. VCH, Weinheim, 1997.
- [7] Direktorat für Energie und Transport Europäische Union. *Transport in Figures*. Europäische Union, <http://europa.eu.int/comm/transport/tif>, 2001.
- [8] R. J. Farrauto, E. M. Heck. *Catalytic Converters: State of the Art and Perspectives*. Catal. Today **51**, 351 1999.
- [9] I. Orlandini. *Reaktionsmechanismen und Simulation der reaktiven Strömung in einem Plasmareaktor*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2001.

- [10] W. Müller, W. Weisweiler. *Stickoxidminimierung am Pkw-Dieselmotor bei optimalem Energieverbrauch (Motoruntersuchungen)*. In Heft R508, Informationstagung Motoren, 7, Kassel. FVV, 2000.
- [11] J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble. *Combustion*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996.
- [12] H. Volpp, J. Wolfrum. *Applied Combustion Diagnostics*, Kapitel Sum-Frequency Generation (SFG) Vibrational Spectroscopy as a Means for the Investigation of Catalytic Combustion. Taylor & Francis, 2001.
- [13] R. Kissel-Osterrieder, F. Behrendt, J. Warnatz, U. Metka, H. R. Volpp, J. Wolfrum. *Experimental and Theoretical Investigation of the CO-Oxidation on Platinum: Bridging the Pressure and Materials Gap*. In Twenty-Eight Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh. The Combustion Institute, 2000.
- [14] O. Deutschmann. *Modellierung von Reaktionen an Oberflächen und deren Kopplung mit chemisch reagierenden Strömungen*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1996.
- [15] M. Wolf. *Simulation der katalytischen Methangaskonversion auf Platin*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2000.
- [16] R. B. Bird, W. E. Steward, E. N. Lightfoot. *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons, New York, 1960.
- [17] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley, New York, 1954.
- [18] M. Baerns, M. Hofmann, A. Renken. *Chemische Reaktionstechnik*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2. Ausgabe, 1992.
- [19] R. E. Hayes, S. T. Kolaczkowski. *Introduction to Catalytic Combustion*. Gordon and Breach Science Publishers, 1997.
- [20] M. W. Chase, C. A. Davis, J. R. Downey, D. J. Fruip, P. A. Mc Donald, A. N. Syverud. *JANAF Thermochemical Tables, Third Edition*. J. Phys. Chem. Ref. Data **14**, 1985.

- [21] S. W. Benson. *Thermochemical Kinetics*. John Wiley & Sons, New York, 1976.
- [22] J. Warnatz, M. D. Allendorf, R. J. Kee, M. E. Coltrin. *A Model of Elementary Chemistry and Fluid Mechanics in the Combustion of Hydrogen on Platinum Surfaces*. *Combust. Flame* **96**, 393 1994.
- [23] R. Kissel-Osterrieder. *Numerische Simulation der Kohlenmonoxid-Oxidation auf Platin-(111)-Oberflächen*. Diplomarbeit, Fakultät für Physik und Astronomie, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1997.
- [24] K. Christmann. *Introduction to Surface Physical Chemistry*. Topics in Physical Chemistry. Springer-Verlag, New York, 1991.
- [25] L. C. Young, B. A. Finnlayson. *Part I. Development of Model and Application of Orthogonal Collocation*. *AIChE J.* **22(2)**, 331 1976.
- [26] R. H. Heck, J. Wei, J. R. Kratzer. *AIChE J.* **22(3)**, 477 1976.
- [27] T. Kirchner, G. Eigenberger. *On the Dynamic Behavior of Automotive Catalysts*. *Catal. Today* **38**, 3 1997.
- [28] T. Kirchner. *Experimentelle Untersuchung und dynamische Simulation der Autoabgaskatalyse zur Verbesserung des Kaltstartverhaltens*. Dissertation, Universität Stuttgart, 1997.
- [29] I. Gottberg, J. E. Rydquist, O. Backlund, S. Wallman. *New Potential Exhaust Gas Aftertreatment Technologies for Clean Car Legislation*. SAE Technical Paper Series **910840**, 1991.
- [30] G. C. Koltsakis, P. A. Konstantinidis, A. M. Stamatelos. *Development and Application Range of Mathematical Model for 3-Way Catalytic Converters*. *Appl. Catal. B* **12**, 161 1997.
- [31] S. E. Voltz, C. R. Morgan, Liederman D., S. M. Jacob. *Kinetic Study of Carbon Monoxide and Propylene Oxidation on Platinum Catalysts*. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* **12(4)**, 294 1973.

- [32] C. N. Montreuil, S. C. Williams, A. A. Adamczyk. *Modeling Current Generation Catalytic Converters: Laboratory Experiments and Kinetic Parameter Optimization-Steady State Kinetics*. SAE Technical Paper **920096**, 1992.
- [33] E. Koberstein, G. Wannemacher. *Catalysis and Automotive Pollution Control*, Kapitel The A/F Window with Three-Way Catalyst. Kinetic and Surface Investigations. Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [34] J. Braun, T. Hauber, H. Többen, P. Zacke, D. Chatterjee, O. Deutschmann, J. Warnatz. *Influence of Physical and Chemical Parameters on the Conversion Rate of a Catalytic Converter: A Numerical Simulation Study*. SAE Technical Paper Series **2000-01-0211**, 2000.
- [35] J. H. B. J. Hoebink, R. A. van Gemert, J. A. A. van den Tillaart, G. B. Marin. *Competing Reactions in Three-Way Catalytic Converters: Modeling of the NO_x Conversion Maximum in the Light-Off Curves Under Net Oxidising Conditions*. Chem. Eng. Sci. **55**, 1573 2000.
- [36] J. M. A. Harmsen, J. H. B. J. Hoebink, J. C. Schouten. *Transient Kinetic Modeling of the Ethylene and Carbon Monoxide Oxidation over a Commercial Automotive Exhaust Gas Catalyst*. Ind. Eng. Chem. Res. **39**, 599 2000.
- [37] D. K. Zerkle, M. D. Allendorf, M. Wolf, O. Deutschmann. *Understanding Homogeneous and Heterogeneous Contributions to the Partial Oxidation of Ethane in a Short Contact Time Reactor*. J. Catal. **196**, 18 2000.
- [38] O. Deutschmann, L. D. Schmidt. *Modelling the Partial Oxidation of Methane in a Short-Contact-Time Reactor*. AIChE J. **44**, 2465 1998.
- [39] H. Schlichting. *Boundary-Layer Theory*. McGraw-Hill, New York, 6. Ausgabe, 1968.
- [40] L. L. Raja, R. J. Kee, O. Deutschmann, J. Warnatz, L. D. Schmidt. *A Critical Evaluation of Navier-Stokes, Boundary-Layer and Plug-Flow Models of the Flow and Chemistry in a Catalytic-Combustion Monolith*. Catal. Today **59**, 47 2000.

- [41] O. Deutschmann, C. Correa, S. Tischer, D. Chatterjee, J. Warnatz. *DET-CHEM, Version 1.4.1*. IWR, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg Technical Report, 2001.
- [42] E. Tronconi, P. Forzatti. *Adequacy of Lumped Parameter Models for SCR Reactors with Monolith Structure*. *AIChE J.* **38**, 201 1992.
- [43] F. J. Keil. *Diffusion and Reaction in Porous Networks*. *Catal. Today* **53**, 245 1999.
- [44] C. Rieckmann, F. J. Keil. *Simulation and Experiment of Multicomponent Diffusion and Reaction in Three-Dimensional Networks*. *Chem. Eng. Sci.* **54**, 3485 1999.
- [45] C. N. Satterfield. *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*. Robert. E. Krieger Publishing Company, Inc., Malabar, Florida, 1981.
- [46] F. Keil. *Diffusion und Chemische Reaktion in der Gas/Feststoff-Katalyse*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1999.
- [47] N. Wakao, J. M. Smith. *Diffusion in Catalyst Pellets*. *Chem. Eng. Sci.* **17**, 825 1962.
- [48] P. Deufelhard, E. Hairer, J. Zugk. *One-Step and Extrapolation Methods for Differential-Algebraic Systems*. *Num. Math.* **51**, 501 1987.
- [49] P. Ahlrichs. *Numerische Simulation eines chemisch reaktiven Plasmas im Hinblick auf Ätzverfahren*. Diplomarbeit, Fakultät für Physik und Astronomie, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1997.
- [50] R. Burch, P. Fornasiero, B. W. L. Southward. *An Investigation into the Reactivity, Deactivation, and in situ Regeneration of Pt-Based Catalysts for the Selective Reduction of NO_x under Lean Burn Conditions*. *J. Catal.* **182**, 234 1999.
- [51] 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)**, 105 1997.

- [52] F. Acke, M. Skoglundh. *Comparison between Ammonia and Propene as the Reducing Agent in the Selective Catalytic Reduction of NO under Lean Conditions over Pt Black*. Appl. Catal. B **20**, 133 1999.
- [53] K.A. Bethke, D. Alt, M.C. Kung. *NO Reduction by Hydrocarbons in an Oxidizing Atmosphere over Transition Metal- Zirconium Mixed Oxides*. Catalysis Letters **25**, 37 1994.
- [54] M. Iwamoto, H. Takeda. *Pulse Study on Reactivity of Ethene Adsorbed on Cu-MFI with Nitrogen Oxides and Oxygen*. Catalysis Today **27**, 71 1996.
- [55] C. Rottländer, A. 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*. Appl. Catal. B **11**, 49 1996.
- [56] I.V. Yenetakis, M. Konsolakis, R.M. Lambert, N. Macleod, L. Nalbantian. *Extraordinarily Effective Promotion by Sodium in Emission Control Catalysis: NO Reduction by Propene over Na-Promoted Pt/Al₂O₃*. Appl. Catal. B **2**, 123 1999.
- [57] J Perez-Ramirez, J. M. Garcia-Cortes, F. Kapteijn, M.J. Illan-Gomez, A. Ribera, C. Salinas-Martinez de Lecea, J. A. Moulijn. *Dual-Bed Catalytic System for NO_x-N₂O Removal: A Practical Application for Lean-Burn DeNO_x HC-SCR*. Appl. Catal. B **25**, 191 2000.
- [58] R. Burch, J. A. Sullivan. *A Transient Kinetic Study of the Mechanism of the NO/C₃H₆/O₂ Reaction over Pt-SiO₂ Catalysts*. J. Catal. **182**, 489 1999.
- [59] R. Burch, J. A. Sullivan, T. C. Watling. *Mechanistic Considerations for the Reduction of NO_x over Pt/Al₂O₃ and Al₂O₃ Catalysts under Lean-Burn Conditions*. Catal. Today **42**, 13 1998.
- [60] R. Burch, T. C. Watling. *The Difference Between Alkanes and Alkenes in the Reduction of NO by Hydrocarbons over Pt Catalysts under Lean-Burn Conditions*. Catal. Lett. **43**, 19 1996.
- [61] D. K. Captain, M. D. Amiridis. *In Situ FTIR Studies of the Selective Catalytic Reduction of NO by C₃H₆ over Pt/Al₂O₃*. J. Catal. **184**, 377 1999.

- [62] D. K. Captain, K. L. Roberts, M. D. Amiridis. *The Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Propylene over Pt/SiO₂*. Catal. Today **42**, 93 1998.
- [63] R. Burch, P. J. Millington, A. P. Walker. *Mechanism of the Selective Reduction of Nitrogen Monoxide on Platinum-Based Catalysts in the Presence of Excess Oxygen*. Appl. Catal. B **4**, 65 1994.
- [64] B.H. Engler, J. Leyrer, E.S. Lox, K. Ostgathe. *Catalytic Reduction of Nitrogen Oxide in Diesel Exhaust Gas*. CAPoC (Catalysis and Automotive Pollution Control) **3**, 1994.
- [65] G.R. 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*. Appl. Catal. B **6** (4), 311 1995.
- [66] G. P. Ansell, P. S. Benett, J. P. Cox, J. C. Frost, P. G. Gray, A. M. Jones, R. R. Rajaram, A. P. Walker, M. Litorell, G. Smedler. *The development of a model capable of predicting diesel lean NO_x catalyst performance under transient conditions*. Appl. Catal. B **10**, 183 1996.
- [67] G. D. Lionta, S. C. Christoforou, E. A. Efthimiadis, I. A. Vasalos. *Selective Catalytic Reduction of NO with Hydrocarbons: Experimental and Simulation Results*. Ind. Eng. Chem. Res. **35**, 2508 1996.
- [68] A. F. Lee, K. Wilson, R. M. Lambert, C. P. Hubbard, R. G. Hurley, R. W. McCabe, H. S. Gandhi. *The Origin of SO₂ Promotion of Propane Oxidation over Pt/Al₂O₃ Catalysts*. J. Catal. **184**, 491 1999.
- [69] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Hrsg.). *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Band 2. VCH, Weinheim, 1997.
- [70] R. Burch, M. J. Hayes. *C-H Bond Activation in Hydrocarbon Oxidation on Solid Catalysts*. J. Mol. Catal. A **100**, 13 1995.
- [71] G. Veser, L. D. Schmidt. *Ignition and Extinction in the Catalytic Oxidation of Hydrocarbons over Platinum*. AIChE J. **42**, 1077 1969.

- [72] Y. L. Tsai, Xu C., B. E. Koel. *Chemisorption of Ethylene, Propylene and Isobutylene on Ordered Sn/Pt(111) Surface Alloys*. Surf. Sci. **385**, 37 1997.
- [73] M. Wolf, O. Deutschmann, F. Behrendt, J. Warnatz. *Kinetic Model of an Oxygen-Free Methane Conversion on a Platinum Catalyst*. Catal. Lett. **61**, 15 1999.
- [74] O. Deutschmann, R. Schmidt, F. Behrendt, J. Warnatz. *Numerical Modeling of Catalytic Ignition*. In Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, 1747, Pittsburgh. The Combustion Institute, 1996.
- [75] Z. M. Hu, H. Nakai, H. Nakatsuji. *Oxidation Mechanism of Propylene on an Ag Surface: Dipped Adcluster Model Study*. Surf. Sci. **401**, 371 1998.
- [76] L. Olsson, B. Westerberg, H. Persson, E. Fridell, M. Skoglundh, B. Andersson. *A Kinetic Study of Oxygen Adsorption/Desorption and NO Oxidation over Pt/Al₂O₃*. J. Phys. Chem. **103**, 10433 1999.
- [77] M. E. Bartram, B. E. Koel, E. A. Carter. *Electronic Effects of Surface Oxygen on the Bonding of NO to Pt(111)*. Surf. Sci. **219**, 467 1989.
- [78] D. T. Wickham, B. A. Banse, B. E. Koel. *The Adsorption of Nitric Oxide and Nitrogen Dioxide on Polycrystalline Platinum*. Surf. Sci. **223**, 82 1989.
- [79] M. E. Bartram, R. G. Windham, B. E. Koel. *Coadsorption of Nitrogen Dioxide and Oxygen on Pt(111)*. Langmuir **4**, 240 1988.
- [80] R. J. Gorte, L. D. Schmidt, Gland J. L. *Binding States and Decomposition of NO on Single Crystal Planes of Pt*. Surf. Sci. **109**, 367 1981.
- [81] J. A. Serri, J. C. Tully, Cardillo M. J. *The Influence of Steps on the Desorption Kinetics of No from Pt(111)*. J. Chem. Phys. **79(3)**, 1530 1983.
- [82] E. I. Altman, R. J. Gorte. *A Temperature-Programmed Desorption Study of NO on Pt Particles Supported on α -Al₂O₃0001*. J. Phys. Chem. **93**, 1993 1989.
- [83] H. Miki, T. Nagase, T. Kioka, S. Sugai, K. Kawasaki. *Chemisorption of NO on a Pt Surface: A TDS Study*. Surf. Sci. **225**, 1 1990.

- [84] V. K. Agrawal, M. Trenary. *An Infrared Study of NO Adsorption at Defect Sites on Pt(111)*. Surf. Sci. **259**, 116 1991.
- [85] M. Gruyters, A. T. Pasteur, D. A. King. *Simulation of Oscillatory Behaviour in the Reduction of NO by Hydrogen on Pt(100): The Role of Non-Linear Restructuring*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. **92(16)**, 2941 1996.
- [86] G. Pirug, H. P. Bonzel. *A Low-Pressure Study of the Reduction of NO by H₂ on Polycrystalline Platinum*. J. Catal. **50**, 64 1977.
- [87] E. Shustorovich, A. T. Bell. *Decomposition and Reduction of NO on Transition Metal Surfaces: Bond Order Conservation Morse Potential Analysis*. Surf. Sci. **289**, 127 1993.
- [88] H. Wang, R. G. Tobin, C. L. DiMaggio, G. B. Fisher, D. K. Lambert. *Reactions of N and NO on Pt(335)*. J. Chem. Phys. **107**, 9569 1997.
- [89] R. Burch, D. J. Crittel, M. J. Hayes. *C-H Bond Activation in Hydrocarbon Oxidation on Heterogeneous Catalysts*. Catal. Today **47**, 229 1999.
- [90] F. Jayat, C. Lembacher, U. Schubert, J. A. Martens. *Catalytic NO_x Reduction in Lean Burn Exhaust over Pt/Silica Catalysts with Controlled Pt Particle Size*. Appl. Catal. B **21**, 221 1999.
- [91] E. I. Altman, R. J. Gorte. *A Study of Small Pt Particles on Amorphous Al₂O₃ and α -Al₂O₃0001 Substrates Using TPD of CO and H₂*. J. Catal. **110**, 191 1988.
- [92] S. H. Oh, G. B. Fisher, J. E. Carpenter, D. W. Goodman. *Comparative Kinetic Studies of CO-O₂ and CO-NO Reactions over Single Crystal and Supported Rhodium Catalysts*. J. Catal. **100**, 360 1986.
- [93] E. I. Altman, R. J. Gorte. *A Temperature-Programmed Desorption Study of NO on Rh Particles Supported on α -Al₂O₃0001*. J. Catal. **113**, 185 1988.
- [94] Y. F. Y. Yao. *The Oxidation of CO and Hydrocarbons over Noble Metal Catalysts*. J. Catal. **82**, 152 1984.

- [95] H. Shinjoh, H. Muraki, Y. Fujitani. *Periodic Operation Effects in Propane and Propylene Oxidation over Noble Metal Catalysts*. Appl. Catal. **49**, 195 1989.
- [96] E. Rogemond, V. Essayem, N. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, C. Gauthier, F. Mathis. *Characterization of Model Three-Way Catalysts*. J. Catal. **186**, 414 1999.
- [97] E. Shustorovich, A. T. Bell. *Metal Surface Reaction Energetics: Theory and Application to Heterogeneous Catalysis, Chemisorption and Surface Diffusion*, Kapitel Relationship of Reaction Energetics to the Mechanism and Kinetics of Heterogeneously Catalyzed Reactions. VCH, Weinheim, 1991.
- [98] M. A. Mallard, F. Westley, J. T. Herron, R. F. Hampson, D. H. Frizzel. *NIST Chemical Kinetic Database: Version 6.0*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 1994.
- [99] S. Steward. *MOPAC 93*. Fujitsu Corporation, 1996.
- [100] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim, 1990.
- [101] M. Rinnemo, O. Deutschmann, F. Behrendt, B. Kasemo. *Experimental and Numerical Investigation of the Catalytic Ignition of Mixtures of Hydrogen and Oxygen on Platinum*. Combust. Flame. **111**, 312 1997.
- [102] C. T. Campell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner. *A Molecular Beam Investigation of the Interactions of CO with a Pt(111) Surface*. Surf. Sci. **107**, 207 1981.
- [103] E. G. Seebauer, A. C. F. Kong, L. D. Schmidt. *Adsorption and Desorption of NO, CO and H₂ on Pt(111): Laser-Induced Thermal Desorption Studies*. Surf. Sci. **176**, 134 1986.
- [104] M. Brandt, H. Müller, G. Zagatta, O. Wehmeyer, N. Böweing, Heinzmann U. *Sticking and Scattering of Gas-Phase Oriented NO at Pt(100) as a Function of the Translational Energy and of Molecular Orientation*. Surf. Sci. **331-333**, 30 1995.

- [105] C. E. Wartnaby, A. Stuck, Y. Y. Yeo, D. A. King. *Microcalorimetric Heats of Adsorption for CO, NO and Oxygen on Pt(110)*. J. Phys. Chem. **100**, 12483 1996.
- [106] J. Segner, W. Vielhaber, G. Ertl. *Interaction of NO₂ with a Pt(111) Surface*. Israel J. of Chem. **22**, 375 1982.
- [107] M. Alnot, A. Cassuto, J. Fusy, A. Pentenero. *Comparative Adsorption of O₂ and N₂O on Platinum Recrystallized Ribbons*. In Proc. 2nd Internl. Conf. on Solid Surfaces, Band 2 of *J. Appl. Phys. Suppl*, 79, Japan. 1974.
- [108] W. H. Weinberg. *A Model Description of the Adsorption and Decomposition of Nitrous Oxide on Clean and Carbon Covered Platinum Surfaces*. J. Catal. **28**, 459 1973.

Anhang A

Ermittlung kinetischer Daten aus TPD Experimenten

Einige der kinetischen Daten in den erstellten Mechanismen wurden aus der Auswertung von TPD-Daten gewonnen. Deshalb soll im folgenden das Vorgehen dabei umrissen werden.

Unter TPD versteht man die **Temperatur-Programmierte Desorption**. Hierzu wird die katalytische Oberfläche mit einer oder mehreren Sorten von Adsorbaten belegt. Anschließend wird der Katalysator mit einer konstanten Heizgeschwindigkeit β erwärmt und der Partialdruck der desorbierten Spezies als Funktion der Desorptionstemperatur gemessen. Dieser Vorgang läuft meist in einer UHV-Apparatur ab, bei der die Pumpgeschwindigkeit so hoch ist, daß Readsorption vermieden wird. Aus der Temperatur T_{\max} , bei welcher der Partialdruck der Spezies i ein Maximum zeigt, läßt sich die Aktivierungsenergie der Desorption bestimmen. Ist eine andere Oberflächenreaktion geschwindigkeitsbestimmend für die Desorption einer Spezies, so ergibt sich die zu dieser Reaktion zugehörige Aktivierungsenergie.

Handelt es sich um eine Reaktion erster Ordnung (z. B. NO-Desorption), so hängen Aktivierungsenergie E_a und Vorfaktor A und T_{\max} über die folgende Beziehung zusammen:

$$\frac{E_a}{RT_{\max}^2} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{E_a}{RT_{\max}}\right).$$

Im Falle einer Reaktion zweiter Ordnung (z. B. O₂-Desorption) lautet der Zusammenhang:

$$\frac{E_a}{RT_{\max}^2} = 2\frac{A}{\beta}\Theta_{\max} \exp\left(\frac{E_a}{RT_{\max}}\right).$$

Θ_{\max} steht in diesem Ausdruck für den bei T_{\max} verbliebenen Bedeckungsgrad der betrachteten Spezies.

Aus den obigen Gleichungen läßt sich numerisch die Aktivierungsenergie E_a bestimmen. Allerdings muß hierzu der Vorfaktor A vorgegeben werden.

Die Vorgabe des Vorfaktors kann wegfallen, wenn die Heizgeschwindigkeit β variiert wird. In diesem Fall kann aus der Auftragung von $\ln\left(\frac{T_{\max}^2}{\beta}\right)$ über T_{\max}^{-1} die Aktivierungsenergie aus der Steigung der sich ergebenden Geraden und der Vorfaktor aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der y-Achse ermittelt werden, denn es gilt die Beziehung

$$\ln\left(\frac{T_{\max}^2}{\beta}\right) = \frac{E_a}{RT_{\max}} + \ln\left(\frac{E_a}{AR}\right).$$

Eine ausführliche Übersicht über die TPD-Methode und ihre Auswertung findet sich beispielsweise in [24].

Anhang B

HC-SCR: Reaktionsmechanismen

B.1 Bildungsenthalpien

Tabelle B.1: Standardbildungsenthalpien für die Gasphase und die Platinoberfläche in kJ/mol.

Oberflächenspezies	Standardbildungs- enthalpie (Gas)	Adsorptions- enthalpie (Pt)	Standardbildungs- enthalpie (surface)
CH ₃ (s)	143, 5 ^j	158, 99 ^a	-15,5
CH ₂ (s)	376, 6 ^j	284, 5 ^a	92,1
CH(s)	594, 1 ^j	405, 8 ^a	188,3
C(s)	711, 3 ^j	627, 6 ^a	87,5
H(s)	217, 98 ^j	255, 2 ^a	-37,2
C ₂ H ₃ (s)	476, 9 ^b	405, 85 ^b	71,1
C ₃ H ₆ (s)	20, 4 ^c	72, 7 ^d	-52,3
C ₃ H ₅ (s)	464, 2 ^f	405, 8 ^e	-58,4
C ₃ H ₅ (s1)	169, 1 ^c	31 ^d	-138,1
CH ₃ CO(s)	-12 ^c	167, 4 ^b	-179,4
OH(s)	39, 3 ^c	251, 4 ^k	-212,1
H ₂ O(s)	-241, 8 ^j	62, 8 ^k	-304,6
O(s)	249, 4 ^c	365, 5 ^d	-116,1

Oberflächenspezies	Standardbildungs- enthalpie (Gas)	Adsorptions- enthalpie (Pt)	Standardbildungs- enthalpie (surface)
CO(s)	-110,4 ^c	146,4 ^d	-256,8
CO ₂ (s)	-393,5 ^c	27,1 ^h	-420,6
NO(s)	90,2 ^c	140 ^d	-49,8
NO ₂ (s)	33,9 ^c	60 ^d	-26,91
N ₂ O(s)	82 ^c	54,4 ^d	27,6
N(s)	472,6 ^c	427,05 ⁱ	45.55

- a) [15] entnommen.
- b) Shustorovich/Bell [97] entnommen.
- c) [98] entnommen.
- d) Desorptionsenergie.
- e) C₂H₃(s) Wert.
- f) MOPAC [99] Rechnung.
- h) Physisorptionsenthalpie aus Atkins [100].
- i) Shustorovich/Bell [87] entnommen.
- j) [21] entnommen.
- k) [22] entnommen.

B.2 HC-SCR Mechanismus

C₃H₆-Oxidation

Tabelle B.2: Oberflächenreaktionsmechanismus der C₃H₆-Oxidation auf Platin. Die Einheiten sind A [mol, cm, s], E_a [kJ/mol]. Θ_i beschreibt die Variation der Aktivierungsenergie bzw. Reaktionsordnung gemäß Gleichung (2.48) mit dem Bedeckungsgrad der Spezies i .

	Reaktion		A / S^0	β / μ	E_a	Ref.
I	Adsorption:					
1.	$O_2 + Pt(s) + Pt(s) \rightarrow O(s) + O(s)$		$S^0 = 7,0 \cdot 10^{-2}$	0,0	0,0	[37, 101] ^a
2.	$C_3H_6 + Pt(s) + Pt(s) \rightarrow C_3H_6(s)$		$S^0 = 9,8 \cdot 10^{-1}$	0,0	0,0	^b
3.	$C_3H_6 + O(s) + Pt(s) \rightarrow C_3H_5(s1) + OH(s)$		$S^0 = 5,0 \cdot 10^{-2}$	0,0	0,0	^c
		$\Theta_{Pt(s)}$		-0,9		
4.	$H_2 + Pt(s) + Pt(s) \rightarrow H(s) + H(s)$		$S^0 = 4,6 \cdot 10^{-2}$	0,0	0,0	[37, 101]
		$\Theta_{Pt(s)}$		-1,0		
5.	$H_2O + Pt(s) \rightarrow H_2O(s)$		$S^0 = 7,5 \cdot 10^{-1}$	0,0	0,0	[37, 101]
6.	$OH + Pt(s) \rightarrow OH(s)$		$S^0 = 1,0 \cdot 10^{-0}$	0,0	0,0	[22, 37]
7.	$CO_2 + Pt(s) \rightarrow CO_2(s)$		$S^0 = 5,0 \cdot 10^{-3}$	0,0	0,0	[37]
8.	$CO + Pt(s) \rightarrow CO(s)$		$S^0 = 8,4 \cdot 10^{-1}$	0,0	0,0	[37, 102]
II	Desorption:					
9.	$O(s) + O(s) \rightarrow O_2 + Pt(s) + Pt(s)$		$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	232,2	^b
		$\Theta_{O(s)}$			90,0	
10.	$C_3H_6(s) \rightarrow C_3H_6 + Pt(s) + Pt(s)$		$1,00 \cdot 10^{13}$	0,0	72,7	[72]
11.	$C_3H_5(s1) + OH(s) \rightarrow C_3H_6 + O(s) + Pt(s)$		$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	31,0	^c
12.	$H(s) + H(s) \rightarrow H_2 + Pt(s) + Pt(s)$		$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	67,4	[74]
		$\Theta_{H(s)}$			6,0	
13.	$H_2O(s) \rightarrow Pt(s) + H_2O$		$1,00 \cdot 10^{13}$	0,0	40,3	[74]
14.	$OH(s) \rightarrow Pt(s) + OH$		$1,00 \cdot 10^{13}$	0,0	251,4	[22]
15.	$CO(s) \rightarrow CO + Pt(s)$		$1,00 \cdot 10^{13}$	0,0	146,4	[37]
		$\Theta_{CO(s)}$			33,0	
16.	$CO_2(s) \rightarrow CO_2 + Pt(s)$		$1,00 \cdot 10^{13}$	0,0	27,1	[37]
III	Oberflächenreaktionen:					
IIIa	C ₃ H ₅ (s1)-Oxidation					
17.	$C_3H_5(s1) + O(s) \rightarrow C_3H_4(s1) + OH(s)$		$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	95,0	^d
18.	$C_3H_4(s1) + O(s) \rightarrow C_3H_3(s1) + OH(s)$		$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	0,0	^e
19.	$C_3H_3(s1) + O(s) \rightarrow C_2H_2(s1) + OH(s) + C(s)$		$1,36 \cdot 10^{40}$	0,0	0,0	^e
20.	$C_2H_2(s1) + O(s) \rightarrow OH(s) + C(s) + CH(s1)$		$1,36 \cdot 10^{40}$	0,0	0,0	^e
21.	$CH(s1) + O(s) \rightarrow OH(s) + C(s)$		$3,70 \cdot 10^{40}$	0,0	0,0	^e
IIIb	C ₃ H ₆ (s) -Abbau					
22.	$C_3H_6(s) \rightarrow C_3H_5(s) + H(s)$		$1,00 \cdot 10^{13}$	0,0	75,4	[72]
23.	$C_3H_5(s) + H(s) \rightarrow C_3H_6(s)$		$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	48,8	^f
24.	$C_3H_5(s) + Pt(s) \rightarrow C_2H_3(s) + CH_2(s)$		$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	108,2	[72]
25.	$C_2H_3(s) + CH_2(s) \rightarrow C_3H_5(s) + Pt(s)$		$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	3,2	^f
26.	$C_2H_3(s) + Pt(s) \rightarrow CH_3(s) + C(s)$		$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	46,0	[37] ^g
27.	$CH_3(s) + C(s) \rightarrow C_2H_3(s) + Pt(s)$		$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	46,9	[37]

Reaktion			A / S^0	β / μ	E_a	Ref.
IIIc	CH _x -Abbau					
28.	CH ₃ (s) + Pt(s)	→ CH ₂ (s) + H(s)	$1,26 \cdot 10^{22}$	0,0	70,4	[37,73]
29.	CH ₂ (s) + H(s)	→ CH ₃ (s) + Pt(s)	$3,09 \cdot 10^{22}$	0,0	0,0	[73]
30.	CH ₂ (s) + Pt(s)	→ CH(s) + H(s)	$7,00 \cdot 10^{22}$	0,0	0,0	[37,73] ^h
31.	CH(s) + H(s)	→ CH ₂ (s) + Pt(s)	$3,09 \cdot 10^{22}$	0,0	0,0	[73]
32.	CH(s) + Pt(s)	→ C(s) + H(s)	$3,09 \cdot 10^{22}$	0,0	0,0	[73]
33.	C(s) + H(s)	→ CH(s) + Pt(s)	$1,25 \cdot 10^{22}$	0,0	138,0	[37,73]
IIIId	C ₂ H _x -Oxidation					
34.	C ₂ H ₃ (s) + O(s)	→ CH ₃ CO(s) + Pt(s)	$3,70 \cdot 10^{19}$	0,0	62,3	<i>f</i>
35.	CH ₃ CO(s) + Pt(s)	→ C ₂ H ₃ (s) + O(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	196,7	[97]
		$\Theta_{O(s)}$			-45,0	
36.	CH ₃ (s) + CO(s)	→ CH ₃ CO(s) + Pt(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	92,9	<i>f</i>
37.	CH ₃ CO(s) + Pt(s)	→ CH ₃ (s) + CO(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	0,0	<i>f</i>
		$\Theta_{CO(s)}$			-33,0	
IIIe	CH _x -Oxidation					
38.	CH ₃ (s) + O(s)	→ CH ₂ (s) + OH(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	36,6	[15] ^j
39.	CH ₂ (s) + OH(s)	→ CH ₃ (s) + O(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	25,1	[15]
40.	CH ₂ (s) + O(s)	→ CH(s) + OH(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	25,1	[15]
41.	CH(s) + OH(s)	→ CH ₂ (s) + O(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	25,2	[15] ^j
42.	CH(s) + O(s)	→ C(s) + OH(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	25,1	[15]
43.	C(s) + OH(s)	→ CH(s) + O(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	224,8	[15] ^j
IIIIf	H, OH, H ₂ O Reaktionen					
44.	O(s) + H(s)	→ OH(s) + Pt(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	11,5	[74]
45.	OH(s) + Pt(s)	→ O(s) + H(s)	$5,77 \cdot 10^{22}$	0,0	74,9	[74] ^k
46.	H(s) + OH(s)	→ H ₂ O(s) + Pt(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	17,4	[74]
47.	H ₂ O(s) + Pt(s)	→ H(s) + OH(s)	$3,66 \cdot 10^{21}$	0,0	73,6	[74] ^k
48.	OH(s) + OH(s)	→ H ₂ O(s) + O(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	48,2	[74]
49.	H ₂ O(s) + O(s)	→ OH(s) + OH(s)	$2,35 \cdot 10^{20}$	0,0	41,0	[74] ^k
IIIg	CO-Oxidation					
50.	CO(s) + O(s)	→ CO ₂ (s) + Pt(s)	$1,00 \cdot 10^{18}$	0,0	108,0	[37,74] ^l
		$\Theta_{CO(s)}$			33,0	
		$\Theta_{NO(s)}$			-90,0	
51.	CO ₂ (s) + Pt(s)	→ CO(s) + O(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	155,1	<i>f</i>
		$\Theta_{O(s)}$			-45,0	
52.	C(s) + O(s)	→ CO(s) + Pt(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	0,0	[15]
		$\Theta_{CO(s)}$			-33,0	
53.	CO(s) + Pt(s)	→ C(s) + O(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	228,5	[15] ^j
		$\Theta_{O(s)}$			-45,0	

- a) Literaturwert ohne Temperaturabhängigkeit von S^0
b) Mittelwert aus Literaturdaten
c) Abschätzung durch Vergleich von Simulation und Experiment (C₃H₆-Oxidation auf Pt/Al₂O₃)
d) Abgeleitet aus der Aktivierungsenergie der C-H Spaltung in CH₂CH₃(s) [97]
e) Pseudo Reaktion
f) Aktivierungsenergie abgeleitet aus Bildungsenthalpien
g) Literaturwert ohne Anstieg der Aktivierungsenergie mit $\Theta_{C(s)}$
h) Literaturwert wegen thermodynamischer Konsistenz um 0,3 kJ/mol erhöht
j) Aktivierungsenergie an die hier verwendete Bildungsenthalpie von OH(s) und O(s) angepaßt
k) Explizite Angabe der in [74] verwendeten Gleichgewichtsreaktion

- l) Adaption der Literaturwerte ($3,70 \cdot 10^{21}$, 105,0 kJ/mol; $3,70 \cdot 10^{19}$, 117,6 kJ/mol) und Hinzunahme der Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von $\Theta_{\text{NO(s)}}$

NO-Reduktion und -Oxidation

Tabelle B.3: Oberflächenreaktionsmechanismus der NO-Reduktion und -Oxidation auf Platin. Die Einheiten sind A [mol, cm, s], E_a [kJ/mol]. Θ_i beschreibt die Variation der Aktivierungsenergie bzw. Reaktionsordnung gemäß Gleichung (2.48) mit dem Bedeckungsgrad der Spezies i .

	Reaktion		A / S^0	β / μ	E_a	Ref.	
I	Adsorption:						
54.	$\text{NO} + \text{Pt(s)}$	\rightarrow	NO(s)	$8,50 \cdot 10^{-1}$	0,0	0,0	[85,103–105] ^a
55.	$\text{NO}_2 + \text{Pt(s)}$	\rightarrow	$\text{NO}_2\text{(s)}$	$9,00 \cdot 10^{-1}$	0,0	0,0	[106]
56.	$\text{N}_2\text{O} + \text{Pt(s)}$	\rightarrow	$\text{N}_2\text{O(s)}$	$2,50 \cdot 10^{-2}$	0,0	0,0	[107] ^a
II	Desorption:						
57.	NO(s)	\rightarrow	$\text{NO} + \text{Pt(s)}$	$1,00 \cdot 10^{16}$	0,0	140,0	[78,80,82,83] ^{a j}
			$\Theta_{\text{O(s)}}$		10,0		
58.	$\text{NO}_2\text{(s)}$	\rightarrow	$\text{NO}_2 + \text{Pt(s)}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,0	60,0	[78,79] ^a
59.	$\text{N(s)} + \text{N(s)}$	\rightarrow	$\text{N}_2 + \text{Pt(s)} + \text{Pt(s)}$	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	113,9	[87] ^b
			$\Theta_{\text{CO(s)}}$		75,0		
60.	$\text{N}_2\text{O(s)}$	\rightarrow	$\text{N}_2\text{O} + \text{Pt(s)}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,0	54,4	[87]
III	NO-Oberflächenreaktionen:						
61.	$\text{NO} + \text{O(s)}$	\rightarrow	$\text{NO}_2\text{(s)}$	$1,40 \cdot 10^{10}$	0,5	97,5	^{e c}
			$\Theta_{\text{O(s)}}$		45,0		
62.	$\text{NO}_2\text{(s)}$	\rightarrow	$\text{NO} + \text{O(s)}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,0	98,7	[78] ^{e i}
63.	$\text{NO(s)} + \text{Pt(s)}$	\rightarrow	$\text{N(s)} + \text{O(s)}$	$4,00 \cdot 10^{21}$	0,0	107,8	[85] ^f
			$\Theta_{\text{CO(s)}}$		-3,0		
64.	$\text{N(s)} + \text{O(s)}$	\rightarrow	$\text{NO(s)} + \text{Pt(s)}$	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	128,1	^e
			$\Theta_{\text{O(s)}}$		45,0		
65.	$\text{NO(s)} + \text{N(s)}$	\rightarrow	$\text{N}_2\text{O(s)} + \text{Pt(s)}$	$1,00 \cdot 10^{21}$	0,0	90,9	[87] ^{g c}
66.	$\text{N}_2\text{O(s)} + \text{Pt(s)}$	\rightarrow	$\text{NO(s)} + \text{N(s)}$	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	66,9	[108] ^h

a) Mittelwert aus Literaturdaten

b) Variation der Aktivierungsenergie mit $\Theta_{\text{CO(s)}}$ hinzugenommen

c) Vorfaktor abgeschätzt durch Vergleich von Simulation und Experiment

e) Aktivierungsenergie abgeleitet aus Bildungsenthalpien

f) Verringerung der Aktivierungsenergie und des Vorfaktors gegenüber den

Literaturwerten ($7,40 \cdot 10^{23}$, 119 kJ/mol); Bedeckungsabhängigkeit eingeführt

g) Aktivierungsenergie erhöht gegenüber dem Literaturwert (87,9 kJ/mol)

h) Aktivierungsenergie erhöht gegenüber dem Literaturwert (64,89 kJ/mol)

i) Aktivierungsenergie erhöht gegenüber dem Literaturwert (92,1 kJ/mol)

j) Bedeckungsabhängigkeit wird nur bei der Simulation der NO-Oxidation ohne C_3H_6 verwendet

Anhang C

3-Wege-Katalysator: Reaktionsmechanismen

Der Oberflächenreaktionsmechanismus eines Pt/Rh-3-Wege Katalysators setzt sich aus dem bereits zur Simulation der HC-SCR verwendeten C_3H_6 -Oxidationsmechanismus auf Pt/ Al_2O_3 , einem vereinfachten NO-Reduktionsmechanismus auf Platin und einem Reaktionsmechanismus der NO-Reduktion bzw. CO-Oxidation auf Rhodium zusammen. Der zur Simulation der HC-SCR auf Pt/ Al_2O_3 verwendete Reaktionsmechanismus wurde in den folgenden Punkten modifiziert:

- Vernachlässigung der OH-Adsorption und Desorption,
- Verringerung der Desorptionsenergie von CO(s) um 10 kJ/mol und thermodynamische Anpassungen der Reaktionen 36, 51 und 53,
- Vereinfachung des NO-Reaktionssystems,
- Hinzunahme von NO-Reduktion bzw. CO-Oxidation auf Rhodium.

C₃H₆/CO-Oxidation auf Pt

Tabelle C.1: Oberflächenreaktionsmechanismus der C₃H₆/CO-Oxidation auf Platin. Die Einheiten sind A [mol, cm, s], E_a [kJ/mol]. Θ_i beschreibt die Variation der Aktivierungsenergie bzw. Reaktionsordnung gemäß Gleichung 2.48 mit dem Bedeckungsgrad der Spezies i .

	Reaktion		A / S^0	β / μ	E_a	Ref.	
I	Adsorption:						
1.	O ₂ + Pt(s) + Pt(s)	→	O(s) + O(s)	$S^0 = 7,0 \cdot 10^{-2}$	0,0	0,0	[37, 101] ^a
2.	C ₃ H ₆ + Pt(s) + Pt(s)	→	C ₃ H ₆ (s)	$S^0 = 9,8 \cdot 10^{-1}$	0,0	0,0	^b
3.	C ₃ H ₆ + O(s) + Pt(s)	→	C ₃ H ₅ (s1) + OH(s)	$S^0 = 5,0 \cdot 10^{-2}$	0,0	0,0	^c
			$\Theta_{\text{Pt(s)}}$		-0,9		
4.	H ₂ + Pt(s) + Pt(s)	→	H(s) + H(s)	$S^0 = 4,6 \cdot 10^{-2}$	0,0	0,0	[37, 101]
			$\Theta_{\text{Pt(s)}}$		-1,0		
5.	H ₂ O + Pt(s)	→	H ₂ O(s)	$S^0 = 7,5 \cdot 10^{-1}$	0,0	0,0	[37, 101]
6.	CO ₂ + Pt(s)	→	CO ₂ (s)	$S^0 = 5,0 \cdot 10^{-3}$	0,0	0,0	[37]
7.	CO + Pt(s)	→	CO(s)	$S^0 = 8,4 \cdot 10^{-1}$	0,0	0,0	[37, 102]
II	Desorption:						
8.	O(s) + O(s)	→	O ₂ + Pt(s) + Pt(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	232,2	^b
			$\Theta_{\text{O(s)}}$		90,0		
9.	C ₃ H ₆ (s)	→	C ₃ H ₆ + Pt(s) + Pt(s)	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,0	72,7	[72]
10.	C ₃ H ₅ (s1) + OH(s)	→	C ₃ H ₆ + O(s) + Pt(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	31,0	^c
11.	H(s) + H(s)	→	H ₂ + Pt(s) + Pt(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	67,4	[74]
			$\Theta_{\text{H(s)}}$		6,0		
12.	H ₂ O(s)	→	Pt(s) + H ₂ O	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,0	40,3	[74]
13.	CO(s)	→	CO + Pt(s)	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,0	136,4	[91] ^{m n}
			$\Theta_{\text{CO(s)}}$		33,0		
14.	CO ₂ (s)	→	CO ₂ + Pt(s)	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,0	27,1	[37]
III	Oberflächenreaktionen:						
IIIa	C ₃ H ₅ (s1)-Oxidation						
15.	C ₃ H ₅ (s1) + O(s)	→	C ₃ H ₄ (s1) + OH(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	95,0	^d
16.	C ₃ H ₄ (s1) + O(s)	→	C ₃ H ₃ (s1) + OH(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	0,0	^e
17.	C ₃ H ₃ (s1) + O(s)	→	C ₂ H ₂ (s1) + OH(s) + C(s)	$1,36 \cdot 10^{40}$	0,0	0,0	^e
18.	C ₂ H ₂ (s1) + O(s)	→	OH(s) + C(s) + CH(s1)	$1,36 \cdot 10^{40}$	0,0	0,0	^e
19.	CH(s1) + O(s)	→	OH(s) + C(s)	$3,70 \cdot 10^{40}$	0,0	0,0	^e
IIIb	C ₃ H ₆ (s) - Abbau						
20.	C ₃ H ₆ (s)	→	C ₃ H ₅ (s) + H(s)	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,0	75,4	[72]
21.	C ₃ H ₅ (s) + H(s)	→	C ₃ H ₆ (s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	48,8	^f
22.	C ₃ H ₅ (s) + Pt(s)	→	C ₂ H ₃ (s) + CH ₂ (s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	108,2	[72]
23.	C ₂ H ₃ (s) + CH ₂ (s)	→	C ₃ H ₅ (s) + Pt(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	3,2	^f
24.	C ₂ H ₃ (s) + Pt(s)	→	CH ₃ (s) + C(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	46,0	[37] ^g
25.	CH ₃ (s) + C(s)	→	C ₂ H ₃ (s) + Pt(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	46,9	[37]
IIIc	CH _x -Abbau						
26.	CH ₃ (s) + Pt(s)	→	CH ₂ (s) + H(s)	$1,26 \cdot 10^{22}$	0,0	70,4	[37, 73]
27.	CH ₂ (s) + H(s)	→	CH ₃ (s) + Pt(s)	$3,09 \cdot 10^{22}$	0,0	0,0	[73]
28.	CH ₂ (s) + Pt(s)	→	CH(s) + H(s)	$7,00 \cdot 10^{22}$	0,0	59,2	[37, 73] ^h
29.	CH(s) + H(s)	→	CH ₂ (s) + Pt(s)	$3,09 \cdot 10^{22}$	0,0	0,0	[73]
30.	CH(s) + Pt(s)	→	C(s) + H(s)	$3,09 \cdot 10^{22}$	0,0	0,0	[73]
31.	C(s) + H(s)	→	CH(s) + Pt(s)	$1,25 \cdot 10^{22}$	0,0	138,0	[37, 73]

Reaktion			A / S^0	β / μ	E_a	Ref.
IIIId	C ₂ H _x -Oxidation					
32.	C ₂ H ₃ (s) + O(s)	→ CH ₃ CO(s) + Pt(s)	$3,70 \cdot 10^{19}$	0,0	62,3	<i>f</i>
33.	CH ₃ CO(s) + Pt(s)	→ C ₂ H ₃ (s) + O(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	196,7	[97]
		$\Theta_{O(s)}$			-45,0	
34.	CH ₃ (s) + CO(s)	→ CH ₃ CO(s) + Pt(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	82,9	<i>f</i>
35.	CH ₃ CO(s) + Pt(s)	→ CH ₃ (s) + CO(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	0,0	<i>f</i>
		$\Theta_{CO(s)}$			-33,0	
IIIe	CH _x -Oxidation					
36.	CH ₃ (s) + O(s)	→ CH ₂ (s) + OH(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	36,6	[15] ^{<i>j</i>}
37.	CH ₂ (s) + OH(s)	→ CH ₃ (s) + O(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	25,1	[15]
38.	CH ₂ (s) + O(s)	→ CH(s) + OH(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	25,1	[15]
39.	CH(s) + OH(s)	→ CH ₂ (s) + O(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	25,2	[15] ^{<i>j</i>}
40.	CH(s) + O(s)	→ C(s) + OH(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	25,1	[15]
41.	C(s) + OH(s)	→ CH(s) + O(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	224,8	[15] ^{<i>j</i>}
IIIIf	H, OH, H ₂ O Reaktionen					
42.	O(s) + H(s)	→ OH(s) + Pt(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	11,5	[74]
43.	OH(s) + Pt(s)	→ O(s) + H(s)	$5,77 \cdot 10^{22}$	0,0	74,9	[74] ^{<i>k</i>}
44.	H(s) + OH(s)	→ H ₂ O(s) + Pt(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	17,4	[74]
45.	H ₂ O(s) + Pt(s)	→ H(s) + OH(s)	$3,66 \cdot 10^{21}$	0,0	73,6	[74] ^{<i>k</i>}
46.	OH(s) + OH(s)	→ H ₂ O(s) + O(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	48,2	[74]
47.	H ₂ O(s) + O(s)	→ OH(s) + OH(s)	$2,35 \cdot 10^{20}$	0,0	41,0	[74] ^{<i>k</i>}
IIIg	CO-Oxidation					
48.	CO(s) + O(s)	→ CO ₂ (s) + Pt(s)	$3,70 \cdot 10^{20}$	0,0	108,0	[37, 74] ^{<i>l o</i>}
		$\Theta_{CO(s)}$			33,0	
		$\Theta_{NO(s)}$			-90,0	
49.	CO ₂ (s) + Pt(s)	→ CO(s) + O(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	165,1	<i>f</i>
		$\Theta_{O(s)}$			-45,0	
50.	C(s) + O(s)	→ CO(s) + Pt(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	0,0	[15]
		$\Theta_{CO(s)}$			-33,0	
51.	CO(s) + Pt(s)	→ C(s) + O(s)	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	218,5	[15] ^{<i>j</i>}
		$\Theta_{O(s)}$			-45,0	

- a) Literaturwert ohne Temperaturabhängigkeit von S^0
- b) Mittelwert aus Literaturdaten
- c) Abschätzung durch Vergleich von Simulation und Experiment (C₃H₆-Oxidation auf Pt/Al₂O₃)
- d) Abgeleitet aus der Aktivierungsenergie der C-H Spaltung in CH₂CH₃(s) [97]
- e) Pseudo Reaktion
- f) Aktivierungsenergie abgeleitet aus Bildungsenthalpien
- g) Literaturwert ohne Anstieg der Aktivierungsenergie mit $\Theta_{C(s)}$
- h) Literaturwert wegen thermodynamischer Konsistenz um 0,3 kJ/mol erhöht
- j) Aktivierungsenergie an die hier verwendete Bildungsenthalpie von OH(s) und O(s) angepasst
- k) Explizite Angabe der in [74] verwendeten Gleichgewichtsreaktion
- l) Adaption der Literaturwerte ($3,70 \cdot 10^{21}$, 105,0 kJ/mol; $3,70 \cdot 10^{19}$, 117,6 kJ/mol) und Hinzunahme der Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von $\Theta_{NO(s)}$
- m) Aktivierungsenergie erhöht gegenüber Wert aus TPD Auswertung (130,5 kJ/mol)
- n) Aktivierungsenergie um 10 kJ/mol geringer als im Mechanismus der HC-SCR auf Pt/Al₂O₃
- o) Vorfaktor größer als im Oberflächenmechanismus der HC-SCR auf Pt/Al₂O₃ ($1,00 \cdot 10^{18}$)

NO-Reduktionsmechanismus auf Platin

Tabelle C.2: Oberflächenreaktionsmechanismus der NO-Reduktion auf Platin. Die Einheiten sind A [mol, cm, s], E_a [kJ/mol]. Θ_i beschreibt die Variation der Aktivierungsenergie bzw. Reaktionsordnung gemäß Gleichung (2.48) mit dem Bedeckungsgrad der Spezies i .

	Reaktion		A / S^0	β / μ	E_a	Ref.	
I	Adsorption:						
52.	$\text{NO} + \text{Pt(s)}$	\rightarrow	NO(s)	$8,50 \cdot 10^{-1}$	0,0	0,0	[85,103–105] ^a
II	Desorption:						
53.	NO(s)	\rightarrow	$\text{NO} + \text{Pt(s)}$	$1,00 \cdot 10^{16}$	0,0	140,0	[78,80,82,83] ^a
54.	$\text{N(s)} + \text{N(s)}$	\rightarrow	$\text{N}_2 + \text{Pt(s)} + \text{Pt(s)}$	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	113,9	[87] ^b
			$\Theta_{\text{CO(s)}}$		75,0		
III	NO-Oberflächenreaktionen:						
55.	$\text{NO(s)} + \text{Pt(s)}$	\rightarrow	$\text{N(s)} + \text{O(s)}$	$5,00 \cdot 10^{20}$	0,0	107,8	[85] ^{c e}
			$\Theta_{\text{CO(s)}}$		-3,0		
56.	$\text{N(s)} + \text{O(s)}$	\rightarrow	$\text{NO(s)} + \text{Pt(s)}$	$3,70 \cdot 10^{21}$	0,0	128,1	^d
			$\Theta_{\text{O(s)}}$		45,0		

a) Mittelwert aus Literaturdaten

b) Variation der Aktivierungsenergie mit $\Theta_{\text{CO(s)}}$ hinzugenommen

c) Verringerung der Aktivierungsenergie und des Vorfaktors gegenüber den Literaturwerten ($7,40 \cdot 10^{23}$, 119 kJ/mol); Bedeckungsabhängigkeit eingeführt

d) Aktivierungsenergie abgeleitet aus Bildungsenthalpien

e) Vorfaktor gegenüber Wert im NO-Oberflächenmechanismus der HC-SRC auf Pt/Al₂O₃ verringert

NO/CO-Oberflächenmechanismus auf Rhodium

Tabelle C.3: Oberflächenreaktionsmechanismus der NO-Reduktion und CO-Oxidation auf Rhodium. Die Einheiten sind A [mol, cm², s], E_a [kJ/mol]. Θ_i beschreibt die Variation der Aktivierungsenergie bzw. Reaktionsordnung gemäß Gleichung 2.48 mit dem Bedeckungsgrad der Spezies i .

Reaktion		A / S^0	β / μ	E_a	Ref.
I	Adsorption:				
57.	$O_2 + Rh(s) + Rh(s) \rightarrow O(Rh) + O(Rh)$ $\Theta_{Rh(s)}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	0,0 -1,0	0,0	[92]
58.	$CO + Rh(s) \rightarrow CO(Rh)$	$5,00 \cdot 10^{-1}$	0,0	0,0	[92]
59.	$NO + Rh(s) \rightarrow NO(Rh)$	$5,00 \cdot 10^{-1}$	0,0	0,0	[92]
II	Desorption:				
60.	$O(Rh) + O(Rh) \rightarrow O_2 + Rh(s) + Rh(s)$	$3,00 \cdot 10^{21}$	0,0	293,3	[38]
61.	$CO(Rh) \rightarrow CO + Rh(s)$ $\Theta_{N(Rh)}$ $\Theta_{CO(Rh)}$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0,0	132,3 41,9 18,8	[92]
62.	$NO(Rh) \rightarrow NO + Rh(s)$	$5,00 \cdot 10^{13}$	0,0	108,9	[92]
63.	$N(Rh) + N(Rh) \rightarrow N_2 + Rh(s) + Rh(s)$ $\Theta_{N(Rh)}$	$1,11 \cdot 10^{19}$	0,0	136,9 16,7	[93] ^a
III	NO/CO-Oberflächenreaktionen:				
64.	$CO(Rh) + O(Rh) \rightarrow CO_2 + Rh(s) + Rh(s)$	$3,70 \cdot 10^{20}$	0,0	59,9	[92]
65.	$NO(Rh) + Rh(s) \rightarrow N(Rh) + O(Rh)$	$2,22 \cdot 10^{22}$	0,0	79,5	[92]

a) Aktivierungsenergie verringert gegenüber dem Literaturwert (153,6 kJ/mol)

Danksagung

Die Arbeit soll nicht abgeschlossen werden, ohne all jenen zu danken, die zu ihrem Gelingen beigetragen haben:

Insbesondere danke ich:

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. J. Warnatz für die interessante Aufgabenstellung sowie Unterstützung und Förderung, die er mir in jeder Hinsicht zuteil werden ließ.

Herrn Prof. Dr. J. Wolfrum für sein Interesse an dieser Arbeit und die freundliche Übernahme der Begutachtung.

Herrn Dr. O. Deutschmann für seine kollegiale Betreuung, seine konstruktiven Anregungen und die vielen fruchtbaren Diskussionen, die in besonderer Form zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Dipl.-Chem. V. Karbach und Herrn Dipl.-Chem. I. Orlandini für die zahlreichen Anregungen bei chemischen Fragestellungen.

Herrn Dipl.-Ing. T. Katzenmeier, Herrn Dipl.-Phys. M. Nullmeier und Herrn Dipl.-Chem. S. Kleditzsch für ihre Unterstützung und ihre Tipps im Umgang mit Hard- und Software jeglicher Art.

Herrn Dipl.-Phys. S. Tischer für die Bereitstellung des BL-Codes.

Herrn Dipl.-Chem. E. Frank und Herrn Prof. Dr. W. Weisweiler für die hervorragende Zusammenarbeit und Bereitstellung experimenteller Daten.

Dem FVV-Arbeitskreis „DeNOx-Modell“ unter Leitung von Herrn Dr. B. Krutzsch für die zahlreichen konstruktiven Diskussionen und die finanzielle Förderung.

Der J. Eberspächer GmbH und insbesondere den geschätzten Gesprächspartnern Frau Dr. H. Toeppen und Herrn Dr. T. Hauber für die ausgezeichnete Zusammenarbeit.

Allen Mitarbeitern der FG Reaktive Strömung des IWR der Universität Heidelberg für ihr Entgegenkommen und ihre Unterstützung sowie für das angenehme Klima innerhalb und außerhalb des IWR.

Frau Katrin Becker für das entgegengebrachte Verständnis und die Unterstützung zu jeder Zeit.

Ausdrücklich möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken. Ohne ihre langjährige Unterstützung in vielen Bereichen wäre mir mein Studium und diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Erklärung:

Ich versichere, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den

.....

(Unterschrift)

