



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

3D-Charakterisierung von Washcoatschichten für die Simulation von Reaktion- Diffusionsprozessen in Ammoniakschlupfkatalysatoren

3D characterization of washcoat layers for the simulation of reaction diffusion processes in ammonia slip catalysts

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

Dissertation

von **Julian Sartorius, geb. Proff**
aus **Darmstadt**

Erstgutachter: Prof. Dr. Martin Votsmeier
Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. John Linkhorst

Darmstadt 2024

Tag der Einreichung: 23. Mai 2024

Tag der mündlichen Prüfung: 08. Juli 2024

Sartorius, Julian: 3D-Charakterisierung von Washcoatschichten für die Simulation von Reaktion-Diffusionsprozessen in Ammoniak-schlupfkatalysatoren
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2024
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-286831
URI: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/28683>
Tag der mündlichen Prüfung: 08.07.2024

Veröffentlicht unter CC BY 4.0 International
<https://creativecommons.org/licenses/>

Erklärungen laut Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den 23.05.2024

Julian Sartorius



Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Menschen danken, die mir bei der Erstellung dieser Arbeit direkt oder indirekt geholfen haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Martin Votsmeier für die Ermöglichung und Betreuung meiner Arbeit. Die hilfreichen Ideen und Diskussionen sowie die Möglichkeit, Konferenzen zu besuchen und meine Ergebnisse dort vorzustellen, haben wesentlich zu dieser Arbeit beigetragen.

Prof. Dr.-Ing. John Linkhorst möchte ich für die Bereitschaft danken, diese Arbeit als Co-Referent zu begutachten.

Prof. Dr.-Ing. Alfons Drochner möchte ich für die Bekanntmachung mit Prof. Votsmeier und der Firma Umicore danken. In diesem Zuge möchte ich mich bei Michael Haas für die großartige Betreuung der Masterarbeit bedanken, die zu meiner weiteren Zusammenarbeit mit der Firma Umicore geführt hat.

Mein Dank gilt ebenso all meinen Kollegen im Arbeitskreis. Insbesondere möchte ich mich bei Felix Döppel, Felix Biermann, Riccardo Bono, Daniel Eisenbeil und Felix Kornemann für die angenehme Atmosphäre und gute Zusammenarbeit bedanken.

Weiterhin möchte ich den vielen Kollegen der Firma Umicore danken: Massimo Colombo und Alexander Scheuer für die Betreuung im Bereich Catalyst Design; Michelle Bendrich, Robert Greiner, Riccardo Uglietti und Benjamin Betz für den Austausch und die Zusammenarbeit im Bereich Modelling; Anke Schuler, Elodie Quinet, Andreas Eich, Gordon Keitl und Richt van Alten für den Austausch und die Zusammenarbeit beim Catalyst Design; Björn Dickenberger, Armin Wagner, Patrick Artus, Bruno Brand, Nils Meiser, Mario Butzek und nicht zuletzt dem verstorbenen Bernd Lösche für die angenehme Zusammenarbeit im Labor.

Ebenfalls gilt mein Dank Prof. Dr. Christian Kübel, Matthias Mail, Adrian Lindern und all den anderen beteiligten Personen am KIT für die Zusammenarbeit bei FIB-SEM und Diffusionssimulationen.

Zuletzt möchte ich meiner Familie für ihre Unterstützung danken. Besonders danke ich meinen Eltern dafür, dass sie mir diesen Bildungsweg ermöglicht haben und mich unterstützten, wann immer ich es benötigte. Ganz speziell meiner Frau Jana danke ich für ihre schier endlose Geduld und Aufmunterung.

Ich bedanke mich bei euch allen für euren Beitrag! Ohne euch und euren Anteil würde es diese Arbeit nicht geben.



1 Inhaltsverzeichnis

1 Inhaltsverzeichnis	i
2 Einleitung und Motivation	1
3 Aufgabenstellung	7
4 Grundlagen	9
4.1 Ammoniakschlupfkatalysator	9
4.2 Aufbau und Simulation katalytischer Partikelfilter.....	12
4.3 FIB-SEM-Tomographie	16
4.4 Diffusionssimulationen.....	19
4.5 Splines	22
5 Experimentelle Methoden	25
5.1 FIB-SEM Charakterisierung	25
5.1.1 Probenvorbereitung für FIB-SEM Tomographien.....	26
5.1.2 FIB-SEM-Tomographie.....	26
5.1.3 Bildbearbeitung	27
5.2 Experimente an Laborprüfständen.....	29
5.2.1 CO-Oxidationsexperimente	30
5.2.2 NH ₃ -Oxidationsexperimente	31
6 Modelle	33
6.1 1D+1D-Monolithreaktormodell	33
6.2 Random-Walk-Modell	37
6.3 2D-axialsymmetrisches Modell eines Ammoniakschlupfkatalysators	40
6.4 2D+1D-COMSOL-Modell eines Ammoniakschlupfkatalysators	42
6.5 2D-Porenskalenmodell eines Filters.....	45
6.6 Kinetische Modelle	48
6.6.1 Kinetisches Modell der Ammoniakoxidation.....	48
6.6.2 Kinetisches Modell der Selektiven Katalytischen Reduktion.....	50
6.6.3 Kinetisches Modell der CO-Oxidation.....	54
6.7 Spline-Erstellung für das 2D+1D-COMSOL-Modell eines Ammoniakschlupfkatalysators	55
7 Ergebnisse und Diskussion	56
7.1 FIB-SEM-basierte Simulation von Porenskalendiffusion in SCR-Katalysatorschichten.....	56
7.1.1 Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten der rekonstruierten 3D-Porenstruktur aus FIB-SEM Daten.....	56
7.1.2 Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten aus CO-Oxidationsexperimenten am ASC-Zweischichtkatalysator	63
7.1.3 Validierung durch Simulation von NH ₃ -Oxidationsexperimenten am ASC-Zweischichtkatalysator	64
7.1.4 Vergleich der effektiven Diffusionskoeffizienten aus FIB-SEM und CO-Oxidationsexperimenten	66
7.2 Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten mit Random-Walk-Simulationen	70
7.3 Validierung und Auswertung des 2D+1D-Modells eines ASC in COMSOL	74

7.3.1	Validierung gegen 2D-axialsymmetrisches Modell in COMSOL.....	74
7.3.2	Einfluss der Washcoatverteilung mit Reaktion 1. Ordnung in der unteren Schicht	77
7.3.3	Validierung des 2D+1D-COMSOL-Modells gegen das 1D+1D-Monolithreaktormodell.....	81
7.3.4	Einfluss der Washcoatverteilung mit AOC-Mechanismus in der unteren Schicht.....	85
7.4	Auswertung des 2D-Porenskalenmodells eines Filters.....	89
7.4.1	Bestimmung des globalen Wirkungsgrads der Porengeometrie.....	90
7.4.2	Katalysatorwirkungsgrad der Washcoatphase	95
7.4.3	Bestimmung des Wirkungsgrads über Partitionierung des 2D-Porenskalenmodells	96
7.4.4	Verweilzeitverhalten des 2D Porenskalenmodells.....	98
7.4.5	Vereinfachtes Ersatzmodell für das 2D Porenskalenmodell.....	99
7.4.6	Einfluss der axialen Diffusion auf das 2D Porenskalen- und das 1D Surrogatmodell.....	101
7.4.7	Einfluss des externen Massentransfers	103
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	105
9	Anhang.....	112
	Abbildungsverzeichnis.....	112
	Abkürzungsverzeichnis.....	116
	Symbolverzeichnis.....	117
	Indexverzeichnis	118
	Literaturverzeichnis.....	119

2 Einleitung und Motivation

Die heterogene Katalyse hat viele Anwendungen in industriellen und alltäglichen Prozessen, um diese hinsichtlich Reaktionsgeschwindigkeit und Energie zu optimieren, wirtschaftlicher zu gestalten oder erst zu ermöglichen. Die Bezeichnung "heterogen" bezieht sich auf die Eigenschaft dieser Art von Katalyse, da Katalysator und an der Reaktion beteiligte Stoffe in verschiedenen Phasen vorliegen. Dies erleichtert z.B. die Abtrennung oder Aufreinigung. Heterogene Katalysatoren, auch Kontakte genannt, liegen meist in fester Form vor. Von entscheidender Bedeutung für die Effizienz ist dabei der Zugang der reagierenden Stoffe zur aktiven Komponente des heterogenen Katalysators während des Prozesses. Um den Zugang zu erhöhen, wird eine möglichst große Kontaktfläche im Verhältnis zum eingesetzten Material angestrebt. Ein Beispiel hierfür sind Platin/Rhodium-Netze, die beim Ostwald-Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure zum Einsatz kommen.

Die Katalysatorgeometrie besteht selten vollständig aus der aktiv katalytischen Komponente, da diese – beispielsweise Edelmetalle – sehr kostspielig sein können. Zusätzlich weisen nicht alle katalytischen Materialien eine ausreichende mechanische Stabilität für die eingesetzte Geometrie unter Prozessbedingungen auf. Der Einsatz von Trägermaterialien, auch als Support oder Substrat bezeichnet, ermöglicht die Verwendung kostengünstigerer Materialien und gewährleistet eine ausreichende mechanische Stabilität. Die Dispersion der aktiven Komponente auf der Oberfläche des Trägermaterials resultiert in einer größeren Kontaktfläche bei minimiertem Einsatz kostspieliger Materialien. Der Einsatz poröser Trägermaterialien vergrößert die zur Verfügung stehende Oberfläche.

Die Porendiffusion im Trägermaterial zur aktiven Komponente stellt eine wesentliche Einflussgröße hinsichtlich der Effizienz dieser Systeme dar. Neben der Auswahl neuer bzw. Optimierung bereits vorhandener aktiver Komponenten liegt ein besonderes Augenmerk beim Katalysatordesign auf der Verbesserung der Porendiffusion. Ein Beispiel für solche geträgerten Katalysatorsysteme, in denen Porendiffusion eine wesentliche Rolle spielt, sind Autoabgaskatalysatoren. Üblicherweise werden dafür monolithische Substrate mit einer wabenförmigen Kanalstruktur und einer hohen Anzahl an Kanälen als Katalysatorsysteme verwendet. Auf den Kanalwänden werden eine oder mehrere Katalysatorschichten aufgebracht, welche auch als Washcoat bezeichnet werden und die aktiven Komponenten enthalten. Die Abgase strömen durch die Kanäle in der Wabenstruktur und gelangen über Porendiffusion in und durch die Washcoatschichten, wo sie zu ungefährlicheren Gasen wie Stickstoff umgesetzt zu werden. Diese gelangen dann wieder durch Porendiffusion in den Kanal und werden aus dem Abgassystem ausgetragen.

Generell wird das beschichtete Substrat als Katalysator bezeichnet, nicht nur der katalytische Washcoat bzw. die aktive Komponente. Die stetige Forschung an Autoabgaskatalysatoren zielt auf eine kontinuierliche Verbesserung ab, um den zunehmend strengeren Vorgaben der Gesetzgeber sowie den Anforderungen der Automobilhersteller zu genügen. Neben der experimentellen Untersuchung von

neuen Materialien und Katalysatordesigns spielt auch die simulative Darstellung von Katalysatoren eine immer größere Rolle. Durch den Einsatz von geeigneten Modellen können verschiedenste Bedingungen, Einflüsse und – hypothetische – Veränderungen untersucht werden, ohne dass entsprechende experimentelle Untersuchungen durchgeführt werden müssen. Dies resultiert in einer Reduktion der benötigten Zeit und Kosten, welche durch die Fertigung der erforderlichen Katalysatoren sowie die Durchführung von Experimenten entstehen würden. Bei der Auswahl der Modelle muss zudem eine Abwägung zwischen dem erforderlichen Detailgrad und dem damit verbundenen Rechenaufwand erfolgen. Je höher der Detailgrad und damit die Genauigkeit der Ergebnisse, desto höher der Rechenaufwand. Nicht zuletzt um die Simulationszeit möglichst kurz zu halten, muss daher eine Balance abhängig von der Anwendung gefunden werden.

Die simultane Beschreibung verschiedener Skalenebenen stellt eine Herausforderung bei der Modellierung von Autoabgaskatalysatoren dar. Dies umfasst die chemischen Reaktionen sowie Sorptionsprozesse auf molekularer Ebene, Transportprozesse wie Porendiffusion im Washcoat und eventuell in der porösen Substratwand auf Mikroskala sowie Konvektion und Diffusion auf Makroskala. Da eine Berechnung des gesamten Systems erforderlich ist, werden häufig Vereinfachungen oder Ersatzmodelle verwendet, um Teilbereiche zu beschreiben. So können zum Beispiel chemische Reaktionen mit komplexen mikrokinetischen oder einfacheren, globalkinetischen Ansätzen dargestellt werden. Anstelle einer expliziten Lösung der Mikroskala der Porenstruktur findet häufig eine Beschreibung der Diffusion mittels volumengemittelter, effektiver Diffusionskoeffizienten Anwendung. Des Weiteren können Wirkungsgrade zur Verbindung der molekularen Ebene mit der Makroskala herangezogen werden, um auf diese Weise die Auflösung der Mikroskala zu umgehen.

1D+1D-Modelle werden häufig zur Beschreibung von monolithischen Katalysatoren in der Autoabgasindustrie wie beispielsweise SCR (engl. *Selective Catalytic Reduction*) und ASC (engl. *Ammonia Slip Catalyst*) verwendet [Nova2011; Scheuer2012a; Dhillon2019b; Bendrich2021]. In diesen 1D+1D-Modellen wird zunächst ein repräsentativer Kanal des Substrats gerechnet und anschließend auf das gesamte System hochskaliert. 1D+1D steht dabei für die jeweils eindimensionale Berechnung in radialer und axialer Richtung. Die Katalysatorschichten weisen üblicherweise eine Mikroporenstruktur auf, um die erforderliche Kontaktfläche zu erreichen. Die Katalysatorleistung wird neben der intrinsischen Aktivität der katalytischen Oberflächenplätze maßgeblich durch die Diffusion in der Porenstruktur beeinflusst und limitiert.

Es ist in der wissenschaftlichen Literatur hinlänglich dokumentiert, dass zeolithbasierte Katalysatoren für die selektive Reduktion von Stickoxiden (SCR) unter typischen Betriebsbedingungen Diffusionslimitierung erfahren können [Metkar2011; Nova2011; Yu2021]. Dies ist von besonderer Bedeutung in Zweischichtsystemen, in denen die Reaktanden durch die obere Schicht hindurchdiffundieren müssen, um auf der unteren Schicht zu reagieren. Ein Beispiel für ein solches Zweischichtsystem ist der ASC, bei dem sich in der unteren Schicht ein geträgerter Platinkatalysator und

in der oberen Schicht ein SCR-Katalysator befinden. Das beschriebene Konzept ermöglicht die Reaktion zwischen - auf der unselektiven unteren Schicht gebildetem - NO und NH₃ in der oberen Schicht und reduziert somit den NO-Ausstoß bzw. erhöht die N₂-Selektivität. Die Leistungsfähigkeit von Zweischicht-ASCs wird maßgeblich durch die Diffusion in der oberen SCR-Schicht beeinflusst [Colombo2012; Scheuer2012a; Novák2015; Shrestha2016].

In bisherigen Simulationsansätzen für das gesamte katalytische System wurden die Effekte auf Mikroskala nicht explizit berücksichtigt. Stattdessen wurden volumengemittelte, effektive Diffusionskoeffizienten sowie Reaktionsraten, die aus makroskopischen Messungen der katalytischen Aktivität gewonnen wurden, verwendet. In der Regel werden diese volumengemittelten, effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} unter Verwendung eines sogenannten Tortuositätsfaktors τ als Fitfaktor in Zusammenhang mit den Gasphasendiffusionskoeffizienten in der Bulkphase D_{gas} und der Porosität ε der Porenstruktur gebracht:

$$D_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{\text{gas}} \quad (2.1)$$

In dieser Gleichung wird der Tortuositätsfaktor oft als Fitparameter verwendet, welcher den Einfluss der Porengeometrie auf die effektive Diffusion beschreibt. In einer vereinfachten Betrachtung kann er als Parameter interpretiert werden, der den Effekt der vergrößerten effektiven Pfadlänge durch die gewundene Porenstruktur beschreibt.

Alternativ lässt sich die relative effektive Diffusivitäten $D_{\text{eff}}/D_{\text{gas}}$ nutzen, um Katalysatoren mit unterschiedlichen Porositäten und Tortuositätsfaktoren zu vergleichen.

In zahlreichen Fällen ist eine exakte Beschreibung der Katalysatoren mit der makroskopischen Betrachtung der Diffusion auf der Porenskala möglich, sodass die erhaltenen Modelle erfolgreich für die makroskopische Optimierung des Katalysatordesigns verwendet werden können. Die Anpassung von Simulationsmodellen von Zweischichtkatalysatoren an experimentell bestimmte NH₃-Umsatzkurven erlaubt die Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten in der SCR-Schicht [Scheuer2012a]. Dhillon et al. weisen nach, dass eine Erhöhung der Makroporosität in der Zeolithschicht zu einer signifikanten Steigerung des NH₃-Umsatzes in einem Zweischichtkatalysator führt [Dhillon2021]. Eine rationale Optimierung der Mikrostruktur erfordert allerdings Charakterisierungsmethoden und Simulationsmodelle, welche diese explizit auf Porenskala auflösen. Des Weiteren ist an dieser Stelle zu bedenken, dass bei derzeitigen Herangehensweisen zur Modellierung die effektiven Diffusionskoeffizienten zusammen mit den kinetischen Parametern aus demselben Satz an Experimenten bestimmt werden, was zu einer Korrelation der so bestimmten Parameter führt. Wenn stattdessen die effektiven Diffusionskoeffizienten aus Geometriedaten der Mikrostruktur berechnet werden, fügt dies unabhängige Informationen hinzu und verbessert so die Qualität der kinetischen Parameter und des

gesamten Modells. Ebenfalls wurde aufgezeigt, dass Modifikationen der Mikroporenstruktur, welche eine signifikante Reduzierung der effektiven Diffusion zur Folge haben, einen maßgeblichen Mechanismus bei der thermischen Alterung von Abgaskatalysatoren darstellen [Dhillon2019a]. Die Verifizierung und Quantifizierung solcher Alterungsmodelle erfordert eine unabhängige experimentelle Charakterisierung der Porenstruktur und ein eingehendes Verständnis des Einflusses von strukturellen Änderungen in der Mikrostruktur auf das makroskopische Verhalten von Katalysatoren.

Heutzutage sind mehrere experimentelle Methoden zur Charakterisierung der 3D-Porenstruktur vorhanden, welche eine Auflösung im Nanometerbereich ermöglichen. Zu diesen zählen die auf Röntgenstrahlung basierende Nanotomographie (Nano-CT), ein Rasterelektronenmikroskop kombiniert mit einer Ionenfeinstrahlanlage (FIB-SEM) und ptychographische Röntgen-Mikrotomographie. Die FIB-SEM-Methode wurde bereits erfolgreich eingesetzt, um Tomographien auf Nanoskala an porösen Medien zu erstellen und die Porengeometrie dreidimensional zu rekonstruieren [Stoeckel2014; Hlushkou2018; Kroll2018; Kroll2021].

Auf Basis der rekonstruierten 3D-Geometrien der Porenstruktur können volumengemittelte, effektive Diffusionskoeffizienten simulativ berechnet werden. Die 3D-Geometrien resultieren aus tomographischen Methoden, zu denen die zuvor erwähnten Verfahren FIB-SEM und Nano-CT zählen. Es existiert eine Vielzahl an kommerziellen sowie in der Literatur verfügbaren Simulationswerkzeugen bzw. -methoden. Eine Liste dieser Methoden ohne Anspruch auf Vollständigkeit sei hier genannt [Cooper2013]:

- Simulation des diffusiven Flusses durch das Porennetzwerk
- Star-CCM+
- Avizo Xlab
- Finite-Volumen-Methode
- Random Walk
- Mittlere freie Weglänge
- Porenschwerpunkt
- Bruggeman-Korrelation.

Nachteile dieser Werkzeuge sind eine variierende Genauigkeit sowie Recheneffizienz [Cooper2016]. Cooper et al. kritisieren die signifikante Inkonsistenz bei der Auswertung von 3D-Geometrien sowie die damit einhergehende eingeschränkte Vergleichbarkeit. Als Lösungsansatz stellen sie eine *open-source* Applikation in MATLAB zur Verfügung, die auf der Simulation des diffusiven Flusses durch das Porennetzwerk basiert. Dadurch erhoffen sie sich eine konsistentere und stringenter Analyse von Mikrostrukturdaten.

Eine in der Literatur verwendete Methode zur pseudo-experimentellen Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten in der oberen Schicht von Zweischichtsystemen ist die Anwendung von Sondierungsreaktionen, die nur in der unteren Schicht aktiv sind [Novák2012; Shrestha2015]. Die obere Schicht fungiert in diesem Fall nur als inerte Diffusionswiderstand. Novák et al. wenden diese Methode zur Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten in Aluminiumoxid-Washcoats mittels CO-Oxidation an. Shrestha et al. studieren NH₃-Oxidation in einem Zweischichtsystem mit einer Na-ausgetauschten ZSM-5 Zeolithblindschicht auf einer Pt/Al₂O₃-Schicht.

Unabhängig bestimmte effektive Diffusionskoeffizienten können für alle Washcoats in der Autoabgaskatalyse und natürlich auch darüber hinaus verwendet werden, um die Qualität der Modelle zu verbessern. Zusätzlich müssen aber auch Effekte über die Skala der Diffusion im Washcoat hinaus betrachtet werden. In den gängigen 1D+1D-Modellen wird eine homogene Katalysatorschicht über das gesamte Substrat – sowohl axial als auch radial – angenommen. In der Realität ist der Washcoat jedoch nicht ideal gleichmäßig verteilt, sodass sich vor allem radial unterschiedliche Schichtdicken ergeben können. Dies trifft insbesondere auf die üblicherweise verwendeten keramischen Substrate mit quadratischen Kanälen zu. Während der Einfluss der Diffusionslimitierung durch die Washcoatdicke bei solchen Katalysatoren wie SCR und besonders ASC bereits umfassend untersucht wurde, gibt es nur wenige Modelle bzw. Studien, welche die inhomogene radiale Verteilung des Washcoats berücksichtigen oder untersuchen. Joshi et al. führen einen internen Massentransferkoeffizienten in der Washcoatschicht ein, um die Ungleichverteilung des Katalysators in 1D+1D-Modellen zu berücksichtigen [Joshi2009b, 2009a]. Dhillon et al. verwenden eine effektive Washcoatdicke berechnet aus der absoluten Schichtdicke basierend auf REM-Bildern des Kanalquerschnitts [Dhillon2019b]. Behnam Mozaffari vergleicht homogene 1D+1D und 2D-Modelle mit einem 3D-Modell in COMSOL, bei welchem eine inhomogene Washcoatverteilung verwendet wird [Mozaffari2022]. Im Rahmen seiner Untersuchung legt er den Fokus auf die Übereinstimmung der verwendeten Modelle und gelangt zu dem Ergebnis, dass die Abweichung beim 3D-Modell mit inhomogener Verteilung bei Zweischichtsystemen am größten ist. Den Einfluss der Verteilung untersucht er nicht weiter. Hier bietet sich ein Ansatzpunkt mit Hilfe von Pseudo-3D Modellen die radiale Washcoatverteilung zu berücksichtigen und gleichzeitig den Rechenaufwand in Grenzen zu halten. Anhand verschiedener Washcoatgeometrien kann so der potentielle Einfluss der radialen Verteilung quantitativ bestimmt und Optimierungsmöglichkeiten aufgezeigt werden.

Neben der Form des Washcoats ist auch dessen Umgebung von Interesse. Ein Beispiel dafür sind katalytische Filtersysteme für die Partikelfiltration der Abgase. In diesem Fall ist der Washcoat in den porösen Wänden des monolithischen Substrats lokalisiert. Ein solches System weist mehrere Vorteile gegenüber unbeschichteten Filtern auf [Knoth2005; Votsmeier2007; Southward2010; Richter2012; Spiess2013], welche in Kapitel 4.2 näher beschrieben werden. Für die simulative Beschreibung der Strömung, Diffusion und Reaktion durch die poröse Substratwand werden üblicherweise vereinfachte Effektivmodelle als Ersatz verwendet, um den Rechenaufwand zu reduzieren [Greiner2019; Belot2020;

Belot2021]. Dies kann über die Berechnung des Wirkungsgrades mithilfe des (verallgemeinerten) Thiele-Moduls θ erfolgen, welches von der effektiven Diffusion im Washcoat sowie der Reaktionsgeschwindigkeit abhängig ist. Auch hierfür bietet sich die Verwendung von unabhängig bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten im Washcoat an. Der Wirkungsgrad wird dann beispielsweise für ein Katalysatorpellet mit äquivalenter effektiver Schichtdicke zum Washcoat berechnet. Bei einer logarithmischen Auftragung des Wirkungsgrades gegen das Thiele-Modul wird erwartet, dass er bei hohen Thiele-Modulen gegen die Asymptote $1/\theta$ konvergiert. In ihren Untersuchungen stellten Belot et al. [Belot2021] und Greiner [Greiner2022] jedoch eine Verschiebung dieser Asymptote für die rekonstruierten Washcoats in der Filterwand fest. Übereinstimmend finden sie einen Faktor von 1.4 für die charakteristische Länge (effektive Washcoatdicke), um die Asymptoten entsprechend anzupassen. Die effektive Washcoatdicke lässt sich aus dem Verhältnis des Washcoatvolumens dividiert durch die Austauschfläche zwischen Washcoat und Pore berechnen. Als mögliche Ursache für die Verschiebung wird die Verwendung voxelbasierter Strukturen diskutiert, wodurch die Grenzfläche unnatürlich kantig dargestellt und folglich vergrößert wird. Ebenfalls kommt nach Belot et al. [Belot2021] eine Berücksichtigung von Mikrostrukturinformationen unter der Diffusionslänge oder Massentransferlimitation in der Porenphase infrage. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt eine Erläuterung der Ursachen für die Abweichung und ein Lösungsansatz wird vorgestellt.

3 Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Betrachtung von Porendiffusion und deren Einfluss auf verschiedenen Skalenebenen in heterogenen Katalysatorsystemen. Anhand der Ergebnisse dieser Betrachtungen wird auf die Verwendung bzw. Beschreibung der Diffusion in Modellen eingegangen, die zur Simulation der Katalysatorsysteme dienen. Dazu wird die Diffusion schrittweise von kleinerer zu größerer Skala untersucht, beginnend in einzelnen Katalysatorschichten, über die Diffusion durch mehrere Katalysatorschichten hin zu makroskopischen Betrachtungen von Kanälen und Wänden in Monolithsubstraten.

In einem ersten Schritt wird die 3D-Porenstruktur einer SCR-Schicht eines ASC-Modellkatalysators mittels FIB-SEM-Tomographie bestimmt. Im Anschluss erfolgt eine Rekonstruktion der Porenstruktur sowie eine Durchführung von Diffusionssimulationen auf den erhaltenen 3D-Strukturen, um die effektiven Diffusionskoeffizienten in der oberen Schicht zu berechnen. Des Weiteren erfolgt eine experimentelle Bestimmung der effektiven Diffusivität der oberen Schicht, indem die CO-Oxidation des Zweischichtsystems gemessen wird, um die FIB-SEM-basierten effektiven Diffusionskoeffizienten zu validieren. In diesen Messungen fungiert die obere SCR-Schicht als inaktive Diffusionsbarriere, sodass die effektive Diffusivität direkt aus dem beobachteten Umsatz berechnet wird. Mit den so erhaltenen effektiven Diffusionskoeffizienten aus den FIB-SEM-basierten Diffusionssimulationen und den CO-Oxidationsexperimenten werden NH_3 -Oxidationssimulationen auf dem Zweischichtkatalysator durchgeführt, welche die Reaktionen in beiden Schichten – der oberen SCR- und der unteren Pt-Schicht – berücksichtigen. Die entsprechenden Simulationsergebnisse werden mit experimentell gemessenen NH_3 -Umsätzen am Zweischichtkatalysator verglichen, um so die aus FIB-SEM und CO-Oxidation erhaltenen effektiven Diffusionskoeffizienten zu validieren.

Für die Diffusionssimulationen werden verschiedene Diffusionssimulationswerkzeuge – kommerziell und *open-source* – verwendet. Ebenfalls wird ein eigenes Programm basierend auf Random Walk in MATLAB erstellt, um unabhängig mit großen – und in Zukunft noch größeren – 3D-Porenstrukturen zu rechnen und mit angemessenem Rechen- sowie Zeitaufwand valide Ergebnisse zu erhalten. Das erstellte Programm wird anhand der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse mit den anderen verwendeten Diffusionssimulationswerkzeugen verglichen.

Des Weiteren wird ein 2D+1D-Modell eines beschichteten Kanals in COMSOL erstellt, um Diffusion und Reaktion in mehreren Washcoatschichten zu untersuchen. Das Modell wird mit einem kreisförmigen Washcoat in COMSOL gegen ein 2D-axialsymmetrisches Modell anhand einer Reaktion 1. Ordnung validiert. Ebenfalls wird es so mit einem 1D+1D-Monolithreaktormodell verglichen. Anhand der Reaktion 1. Ordnung werden verschiedene radiale Verteilungen des Washcoats in einem Zweischichtsystem untersucht. Im nächsten Schritt werden komplexe Mechanismen implementiert, wofür in MATLAB Splines erstellt werden, welche in COMSOL für die Berechnung im 2D+1D Modell

aufgerufen werden. Diese werden mit einer kreisförmig homogenen Geometrie gegen das entsprechende 1D+1D Monolithreaktormodell validiert. Abschließend werden die Simulationen des Zweischichtsystem mit verschiedenen radialen Washcoatverteilungen unter Verwendung eines NH_3 -Oxidationsmechanismus in der unteren und eines SCR-Mechanismus in der oberen Schicht wiederholt und der Einfluss der Verteilung auf den NH_3 -Umsatz und die Selektivität untersucht.

Zum Abschluss wird in COMSOL ein 2D-Porenskalenmodell einer porösen Filterwand erstellt, um den Einfluss und die Beschreibung von Diffusion auf Skala der Substratwände zu untersuchen. Die verwendete Geometrie wird in Porosität, Porengrößen und Washcoatverteilung ähnlich zu rekonstruierten Filterwänden erstellt, um deren Eigenschaften widerzuspiegeln, ohne die für Pixel- bzw. Voxel-basierte Rekonstruktionen typische kantige Struktur aufzuweisen. Das 2D-Porenskalenmodell wird zunächst äquivalent wie bei Belot et al. [Belot2021] und Greiner [Greiner2022] ausgewertet, um die Verschiebung der Asymptote $1/\theta$ zu bestätigen. Im Anschluss erfolgt eine detaillierte Untersuchung der Ursachen für die Verschiebung, welche mittels weiterer Simulationen, spezifischer Auswertemethoden sowie der Bestimmung der Verweilzeit im Porensystem erfolgt. Auf Basis der Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen wird ein einfaches Ersatzmodell erstellt, welches die identifizierten Phänomene, einschließlich der Verschiebung der Asymptote, berücksichtigt und adäquat wiedergibt.

Aufgrund der Nutzung von MATLAB für die Erstellung von Abbildungen wird in dieser Arbeit generell der Punkt als Dezimaltrennzeichen verwendet.

4 Grundlagen

Dieses Kapitel dient der Einführung in die theoretischen Grundlagen, welche dieser Arbeit zugrunde liegen. Die folgenden Ausführungen dienen der Vermittlung eines Überblicks über die behandelten Themen, der Beschreibung des aktuellen Stands der Technik sowie der Hervorhebung des Fokus dieser Arbeit bezüglich offener Ansatzpunkte.

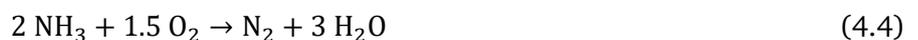
4.1 Ammoniak Schlupfkatalysator

Ammoniak stellt keinen vom Motor produzierten Teil des Abgases dar, sondern wird bei der Abgasnachbehandlung zur Vermeidung toxischer NO_x -Emissionen in Form von wässrigen Harnstofflösungen eingespritzt. Im heißen Abgas erfolgt durch thermische Zersetzung die Freisetzung des benötigten Ammoniaks für die SCR-Reaktion (*Selective Catalytic Reduction*). Die drei Hauptreaktionen der SCR sind die Standard-SCR (4.1), Fast-SCR (4.2) und NO_2 -SCR (4.3).



In der Regel wird Ammoniak überstöchiometrisch eingesetzt, um einen möglichst hohen Umsatz von NO_x zu harmlosem N_2 zu erreichen. Ein Überschuss an Ammoniak muss jedoch ebenfalls einer Nachbehandlung unterzogen werden, da Ammoniak auch toxisch für den Menschen sowie die Umwelt ist und somit gesetzlich reglementiert wird.

Im Bereich der Autoabgaskatalyse soll das überschüssige Ammoniak durch Oxidation möglichst selektiv in Stickstoff umgesetzt werden. Bei der Oxidation von Ammoniak mit Sauerstoff können vier Produkte entstehen, die formal nach den folgenden Gleichungen gebildet werden:



Die hierfür benötigten Ammoniakoxidationskatalysatoren (AOC) enthalten in der Regel Platin oder andere Edelmetalle, da diese eine hohe Aktivität bei niedrigen Temperaturen aufweisen. Eine hohe Aktivität bei niedrigen Temperaturen ist von entscheidender Bedeutung für die Leistungsfähigkeit des Abgassystems, da Downstream-Temperaturen unter 200°C keine Seltenheit sind. Neben dem

Kostenfaktor weisen diese Katalysatoren jedoch den Nachteil einer geringeren Selektivität zu Stickstoff auf, wobei ebenfalls NO, NO₂ und N₂O gebildet werden. Die Bildung von NO und NO₂ aus Ammoniak ist konträr, da Ammoniak eigentlich zur Vermeidung von NO_x-Emissionen eingesetzt wird. Die Entstehung von N₂O hingegen ist besonders problematisch, da die Emission von N₂O streng reglementiert ist. Es handelt sich hierbei um ein äußerst potentes Treibhausgas (300-mal stärker als CO₂), welches zudem über das Abgasnachbehandlungssystem praktisch nicht reduzierbar ist. Das bedeutet: alles an im Abgassystem gebildeten N₂O verlässt dieses auch, daher ist die Selektivität zu N₂O ein entscheidendes Kriterium zur Auswahl von Katalysatoren. Edelmetallfreie Katalysatoren hingegen weisen eine hohe Selektivität zu Stickstoff auf und sind auch kostengünstiger, ihnen fehlt es allerdings an Aktivität bei niedrigeren Temperaturen. Aus diesem Grund stellen Platin- oder andere Edelmetallhaltige Katalysatoren nach wie vor den Stand der Technik dar.

Um die geringe Selektivität der Platin-basierten AOCs zu optimieren, ist eine Reduktion der gebildeten Stickoxide erforderlich. Dazu kann ein vorgeschalteter Katalysator (SCR) verwendet werden, für den der Ammoniak überhaupt in das System eingebracht wurde. Um die Addition eines weiteren Katalysators hinter dem AOC sowohl aus Platz- als auch aus Kostengründen zu vermeiden, werden alternative Möglichkeiten erläutert, einen AOC und SCR-Katalysator in einem Katalysatorsystem synergetisch zusammenzubringen. Analog zu den Anforderungen an den AOC ist für den SCR-Katalysator eine möglichst hohe Aktivität bei niedrigen Temperaturen erforderlich. Cu-Chabasit erweist sich als geeigneter und häufig verwendeter Katalysator. Im Folgenden werden drei Systeme näher betrachtet:

- Gemischte Schichten
- Zweischichtkatalysatoren
- Komplexe Systeme

Im ersten Fall wird eine einzelne Katalysatorschicht auf die Kanalwände des Substrates aufgebracht, die aus einer Mischung aus AOC und SCR-Katalysator besteht. Dies ermöglicht die direkte Umsetzung von am AOC gebildetem NO_x an benachbarten SCR-Zentren zu Stickstoff. In diesem System wird bei einem vergleichbaren Ammoniakumsatz die Selektivität zu Stickstoff erhöht.

Bei Zweischichtkatalysatoren werden auf das gleiche Substrat zwei Katalysatorschichten nacheinander aufgebracht. In der Regel wird dabei der AOC als untere und der SCR-Katalysator als obere Schicht verwendet. Dies bedingt, dass das Ammoniak zunächst durch die SCR-Schicht zur unteren Schicht diffundieren muss, während die am AOC entstandenen NO_x-Gase dann jedoch gezwungenermaßen durch die SCR-Schicht diffundieren und mit in Gegenrichtung diffundierendem Ammoniak reagieren. Des Weiteren führt dies zu einer Verringerung der N₂O-Bildung, da weniger Ammoniak auf der unteren Schicht oxidiert wird. Ein Schema, welches die beschriebenen Prozesse veranschaulicht, ist in Abbildung

1 dargestellt. Dieses System weist eine sehr hohe Selektivität zu Stickstoff auf, der Ammoniakumsatz wird aber durch den Diffusionswiderstand der oberen SCR-Schicht limitiert.

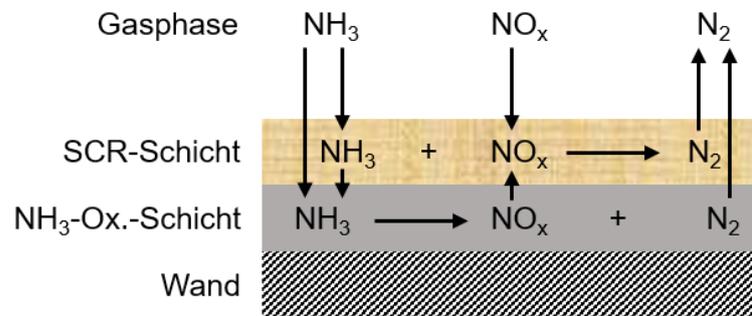


Abbildung 1 Schematische Diffusions- und Reaktionswege von NH_3 , NO_x und N_2 von der Gasphase (weiß) über die SCR-Schicht (gelb) zur AOC-Schicht (grau) und zurück. Die Substratwand (schwarz-weiß) ist undurchlässig und inert.

In den vergangenen Jahren wurde an komplexeren Systemen geforscht, die sowohl eine hohe Selektivität zu Stickstoff als auch einen hohen Ammoniakumsatz aufweisen. An dieser Stelle sei auf die Arbeit von Ghosh et al. verwiesen, in der $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel mit einer SCR-Schicht ausgestattet werden – sogenannte Core-Shell-Katalysatoren (siehe Abbildung 2). [Ghosh2020] Diese weisen eine exzellente Stickstoff-Selektivität und einen hohen Ammoniakumsatz auf. Allerdings erweist sich die großtechnische Realisierung solcher Katalysatoren als herausfordernd, sodass sie bislang noch keine industrielle Anwendung finden.

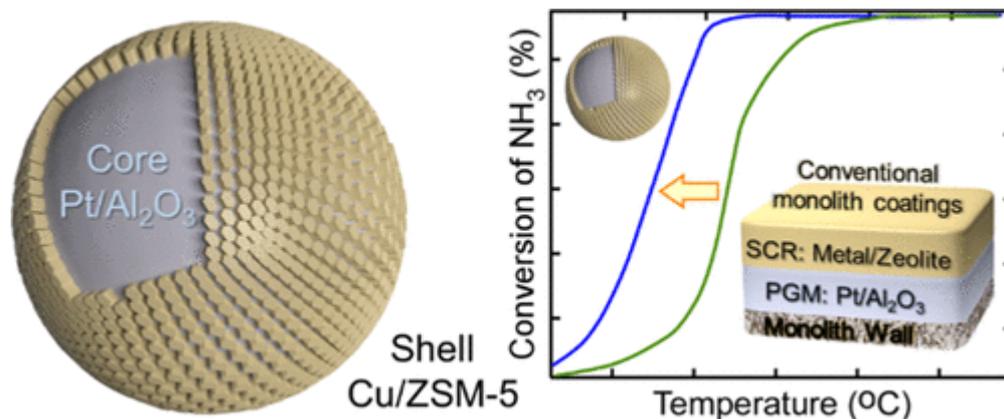


Abbildung 2 Darstellung eines Core-Shell-Katalysators aus einem mit einer SCR-Schicht ausgestatteten $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel (ca. $40\ \mu\text{m}$ Durchmesser). [Ghosh2020]

Die Stickstoff-Selektivität bleibt aber eines der wichtigsten Kriterien für die Auswahl des Ammoniak-schlupfkatalysators, deshalb sind Zweischichtsysteme mit einer unteren AOC und einer oberen SCR-Schicht die Katalysatoren der Wahl.

Bei der Simulation der Zweischichtsysteme müssen die auftretenden Prozesse auf verschiedenen Skalenebenen dargestellt werden. Dazu zählen chemische Reaktionen sowie Sorptionsprozesse auf molekularer Ebene, Transportprozesse in Washcoat, poröser Substratwand sowie im offenen Kanal und das gekoppelte Systemverhalten. In der Regel werden Vereinfachungen eingesetzt, um die Komplexität des Modells und damit die benötigte Rechenleistung sowie Simulationszeit zu reduzieren. So kann beispielsweise in den Kanälen aufgrund des schmalen Durchmessers eine laminare Strömung angenommen und der Massentransfer zwischen Bulk- und Washcoatphase über geometrieabhängige Sherwood-Zahlen [Tronconi1992] dargestellt werden (siehe Kapitel 6.1). Die Diffusion im Washcoat wird ebenfalls nicht explizit gelöst, sondern durch volumengemittelte, effektive Diffusionskoeffizienten D_{eff} in der jeweiligen Schicht beschrieben. Diese werden aus dem Diffusionskoeffizienten in der Gasphase D_{gas} und dem Verhältnis aus der Porosität ϵ und dem Tortuositätsfaktor τ nach Gleichung (2.1) berechnet.

In Kapitel 4.4 werden Diffusionssimulationen und die Definitionen von Porosität und Tortuositätsfaktor detailliert beschrieben.

Die chemischen Reaktionen und Sorptionsprozesse im Washcoat können über global- oder mikrokinetische Ansätze dargestellt werden. Mikrokinetische Mechanismen sind in der Regel komplexer als globale Kinetiken und benötigen daher oftmals eine höhere Rechenleistung. Insbesondere in Systemen wie dem ASC, in dem in verschiedenen Washcoatschichten unterschiedliche Reaktionen ablaufen, muss daher abgewogen werden, ob komplexe Reaktionsmechanismen mit jeweils potentiell vielen Reaktionen oder weniger extensive, globale Ansätze verwendet werden.

4.2 Aufbau und Simulation katalytischer Partikelfilter

Bei der unvollständigen Verbrennung von Kraftstoff entstehen Rußpartikel, aber auch Partikel aus unverbrannten Kohlenwasserstoffen, Metalloxiden und Sulfaten sind Teil der Partikelemissionen eines Motors [Kittelson1998]. Die Ursache der unvollständigen Verbrennung ist dabei die lokale Ungleichverteilung des Kraftstoffes und kein globaler Mangel an Sauerstoff [van Basshuysen2017]. Diese Ungleichverteilung kann auf die unzureichende Durchmischung des Luft-Kraftstoff-Gemisches durch geringe Zeit zwischen Kraftstoffeinspritzung und Zündung zurückgeführt werden. Um die gesundheitsschädlichen Partikel zu entfernen, werden Partikelfilter eingesetzt.

Heutzutage werden hauptsächlich Wanddurchflusspartikelfilter eingesetzt [Howitt1981], welche aus wabenförmigen Monolithen mit parallelen Wänden bestehen. Die Wände bestehen aus porösen Materialien wie Cordierit, Siliciumcarbid oder Aluminiumtitanat. Die Filtration erfolgt durch erzwungene Strömung der Abgase durch die Kanalwände des Partikelfilters. Dies wird durch alternierend an Kanalein- und -ausgang angebrachte Stopfen erreicht. Abbildung 3 zeigt schematisch

den Aufbau eines Partikelfilters und den Gasfluss durch ein Einlass- und Auslasskanalpaar. Die Abscheidung der Partikel aus dem Abgasstrom erfolgt auf den porösen Wänden.

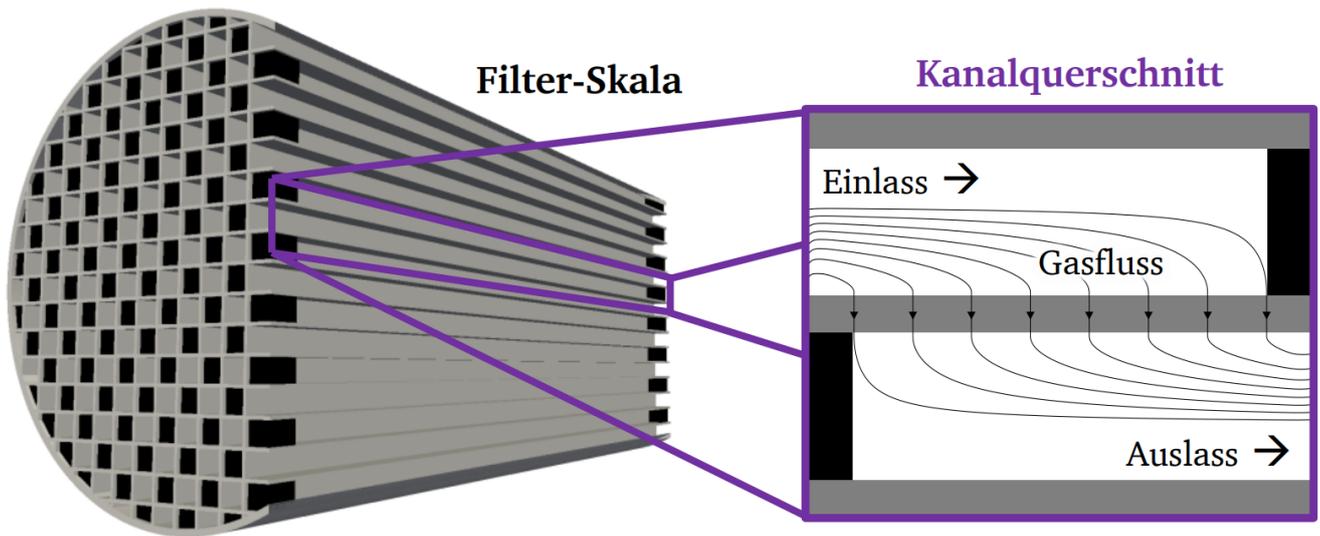


Abbildung 3 Schematische Darstellung eines Partikelfilters. Schnitt durch einen monolithischen Wabenkörper (links), Gasfluss durch ein Einlass- und Auslasskanalpaar (rechts). [Greiner2022]

Im Gegensatz zu der möglicherweise angenommenen Vorgehensweise erfolgt die Filtration nicht nach dem Siebmechanismus, da die verwendeten Partikelfilter in der Regel einen mittleren Porendurchmesser von $10\text{-}30\ \mu\text{m}$ aufweisen [Zhong2012], was größer ist als der Partikeldurchmesser der meisten emittierten Partikel. Stattdessen wird die Abscheidung der Partikel in der porösen Wand in der Literatur hauptsächlich durch Sperreffekte, Trägheits- und Diffusionsabscheidung beschrieben [Konstandopoulos1989; Adler2005; Yang2009].

Bei dieselbetriebenen Fahrzeugen konnte vor dem Einsatz von Partikelfiltern die Rußentwicklung durch dunklen Rauch im Abgas oder als Rückstand auf dem Boden visuell gut erkannt werden. In der Tat sind die auftretenden Partikelmengen so groß, dass eine regelmäßige Reinigung – auch als Regeneration bezeichnet – erforderlich ist [Howitt1981]. Der Grund dafür ist die Entstehung eines sogenannten Filterkuchens, der durch das Abscheiden von Ruß in der porösen Wand gebildet wird. Dieser erhöht die Filtrationseffizienz des Filters erheblich, hat aber auch eine deutliche Zunahme des Druckverlustes zur Folge [Wirojsakunchai2007]. Grundsätzlich korrelieren Filtrationseffizienz und Druckverlust eines Filters, d.h. eine verbesserte Filtration hat üblicherweise auch einen größeren Druckverlust zur Folge (und umgekehrt). Der durch den Druckverlust eines Partikelfilters bedingte Strömungswiderstand im Abgasstrang reduziert die für den Vortrieb verfügbare Energie. Um den Druckverlust zu reduzieren, wird die Regeneration durch Oxidation der Partikel erreicht, deren exotherme Reaktion zu Temperaturen von über $1000\ \text{°C}$ führen kann [Haralampous2004b; Tsuneyoshi2013].

Die Effizienz eines Partikelfilters kann durch die Integration einer zusätzlichen Funktionalität in Form eines katalytischen Washcoats, welcher sich ebenfalls in der porösen Wand befindet, gesteigert werden. Diese Art von System weist potenzielle Vorzüge auf, allerdings müssen auch mögliche Nachteile wie das Verhältnis von Filtrationseffizienz zu Druckverlust sowie spezifische Anforderungen an den verwendeten Katalysator hinsichtlich der Betriebsbedingungen (beispielsweise hohe Temperaturen während der Regeneration) berücksichtigt werden. Als Vorteile sind zu nennen:

- Das Abgassystem wird kleiner [Spiess2013]
- Der Katalysator wirkt sich positiv auf die Regeneration aus [Southward2010]
- Die erzwungene Durchströmung durch den in der Substratwand verteilten Katalysator führt zu einem höheren Ausnutzungsgrad [Knoth2005; Votsmeier2007]
- Die Katalysatorbeschichtung erhöht die Filtrationseffizienz [Richter2012; Spiess2013].

Als mögliche Katalysatoren, die mit Partikelfiltern von dieselbetriebenen Fahrzeugen kombiniert werden können, sind der Dieseloxydationskatalysator (DOC) und der SCR-Katalysator zu nennen. Im ersten Fall spricht man dann auch von einem cDPF (engl. *catalyzed diesel particulate filter*), im zweiten Fall von einem SDPF. Die Funktion des DOCs ist die Oxidation von CO und unverbranntem Kraftstoff – bestehend aus Kohlenwasserstoffen – zu CO₂ und Wasser. Dabei kann ebenfalls NO zu NO₂ oxidiert werden, welches bereits bei Temperaturen ab 250 °C Ruß oxidieren kann. Die Oxidation mit Sauerstoff erfolgt erst ab 550 °C [Hawker1997]. Im SDPF sorgt der SCR-Katalysator für die Umsetzung der NO_x-Gase zu Stickstoff, dabei stehen die Fast-SCR-Reaktion mit NO₂ und NO in Konkurrenz mit der Rußoxidation. Vor allem die Nutzung eines cDPFs kann sich hinsichtlich der Kosten lohnen, da sie meist einen vergleichsweise hohen Edelmetallanteil aufweisen, der daher möglichst effizient genutzt werden sollte. Dies ist im Partikelfilter aufgrund der erzwungenen Durchströmung durch den in der Substratwand verteilten Katalysator der Fall.

Die Betriebs- und Abgasbedingungen von Benzinmotoren weisen teilweise erhebliche Unterschiede zu denen von Dieselmotoren auf. So ist die Abgastemperatur deutlich höher, was für die Aktivität der Katalysatoren in der Regel förderlich ist, allerdings müssen diese und alle verwendeten Materialien auch bei höheren Temperaturen stabil sein. Des Weiteren ist die Sauerstoffkonzentration im Abgas vergleichsweise gering, sodass eine Oxidation des Rußes lediglich an bestimmten Betriebspunkten erfolgen kann und gegebenenfalls sogar eine aktive Regenerationsphase eingeleitet werden muss [Saito2011; Richter2012]. Ein signifikanter Unterschied besteht in der Ausbildung eines sogenannten Filterkuchens in Dieselpartikelfiltern, der wesentlich zur Filtrationseffizienz beiträgt. In einem GPF (*gasoline particulate filter*) ist die Rußmasse deutlich geringer, daher bildet sich – auch aufgrund passiver, kontinuierlicher Regeneration – kein Filterkuchen aus. Üblicherweise wird ein Drei-Wege-Katalysator mit einem Benzinpartikelfilter kombiniert, der CO und unverbrannte Kohlenwasserstoffe oxidiert und

NO_x-Gase reduziert [Richter2012; Spiess2013; Schoenhaber2017]. Für die optimale Funktion dieses Katalysators ist ein definiertes Luft-Kraftstoff-Verhältnis erforderlich, da ein Sauerstoffüberschuss die Reduktion von NO_x-Gasen und ein Sauerstoffmangel die Oxidationsreaktionen verhindern würden. Dieses gekoppelte System wird auch als Vier-Wege-Katalysator oder cGPF (engl. *catalyzed gasoline particulate filter*) bezeichnet.

Die Simulation katalytisch aktiver Partikelfilter umfasst Prozesse, die auf verschiedenen Skalenebenen stattfinden. Dazu zählen chemische Reaktionen sowie Sorptionsprozesse auf molekularer Ebene, Transportprozesse im Washcoat, in der porösen Substratwand sowie im offenen Kanal und das gekoppelte Systemverhalten. Die Komplexität der Prozesse bedingt einen enormen Aufwand für die gleichzeitige Simulation aller Teilprozesse. Daher werden in der Praxis Effektivmodelle und Annahmen eingesetzt, um die Komplexität der Prozesse zu reduzieren. Es sei jedoch angemerkt, dass Effektivmodelle die betreffenden Prozesse physikalisch möglichst sinnvoll abbilden und alle relevanten Phänomene berücksichtigen sollten.

Für die Simulation des gesamten Partikelfilters ist es eigentlich erforderlich, alle Kanäle zu betrachten. Da die Wabenstruktur des Filters periodisch aufgebaut ist, kann unter der Annahme gleicher Beschaffenheit und Verhalten aller Kanäle ein einzelnes Kanalpaar simuliert und später hochskaliert werden. Die derzeit am häufigsten verwendete Form der Simulation ist dieses repräsentative Kanalpaar [Koltsakis2013; Yang2016], welches auf den Arbeiten von Bisset [Bisset1984] und Bisset et al. [Bisset1985] basiert. Im Laufe der Zeit wurden Modifikationen an diesen Modellen vorgenommen, um die Beschreibung von Prozessen zu optimieren und neue Prozesse zu integrieren [Koltsakis2013]. Zu den jüngsten Entwicklungen zählt die Berücksichtigung katalytischer Reaktionen in der Filterwand [Haralampous2004a; Opitz2015].

In der Systemsimulation erfolgt die Beschreibung der porösen Filterwand mittels Effektivmodellen. Die dreidimensionale, reaktive Strömung durch ungeordnete, poröse Filterwände wird somit in eine eindimensionale Darstellung überführt. Die eindimensionalen Effektivmodelle stellen eine gemittelte Beschreibung der vorliegenden Eigenschaften und Prozesse wie Druckverlust, Filtrationseffizienz, Reaktion sowie Stofftransport durch Diffusion und Konvektion dar. Da die Parameter dieser Modelle von der Porengeometrie abhängen, müssen diese entsprechend angepasst werden.

Porenskalenmodelle, bei denen die dreidimensionale Porenstruktur für die Simulation räumlich aufgelöst wird, stellen eine Möglichkeit zur Bestimmung der relevanten Parameter für die eindimensionalen Effektivmodelle dar. Eine Charakterisierung der dreidimensionalen Porenstruktur ist jedoch unerlässlich. In der Regel wurden dafür aus zweidimensionalen Rasterelektronenmikroskop (REM)-Bildern mithilfe von Algorithmen dreidimensionale Geometrien digital rekonstruiert [Muntean2003; Vlachos2006; Dillon2007; Matte-Deschênes2016]. Der Vorteil ist dabei, dass REM-Bilder eine hohe Auflösung bei guter Materialunterscheidbarkeit aufweisen. Dennoch handelt es sich nur um digital rekonstruierte Geometrien. Daher ist es unerlässlich, alle relevanten Materialparameter zu

erfassen und wiederzugeben, um die Eigenschaften der tatsächlich vorliegenden Geometrie adäquat abzubilden [Hazlett1997]. Die Mikro-Computertomographie (μ CT) stellt eine vielversprechende Methode zur Charakterisierung von dreidimensionalen Geometrien dar, die seit wenigen Jahren auch bei kommerziellen Geräten eine ausreichende Auflösung bietet, um Partikelfilter auf der Porenskala zu untersuchen [Václavík2017]. Eine weitere Methode ist die FIB-SEM Tomographie, die im nächsten Kapitel näher beschrieben wird.

4.3 FIB-SEM-Tomographie

In dieser Arbeit wird die 3D-Struktur von Washcoatschichten zur Bestimmung der effektiven Diffusivität in diesen mittels Simulation verwendet. Die Ermittlung der 3D-Struktur erfordert die Anwendung einer 3D-Charakterisierungsmethode zur Strukturaufklärung. In dieser Arbeit wurde dafür die FIB-SEM Tomographie angewandt. Die Durchführung einer FIB-SEM-Tomographie erfordert neben einem Rasterelektronenmikroskop (engl. *scanning electron microscopy* – SEM) auch eine Ionenfeinstrahlanlage (engl. *focused ion beam* – FIB). Die Rasterelektronenmikroskopie stellt dabei das bildgebende Verfahren dar, während der Ionenstrahl der Bearbeitung der Probenoberfläche durch Materialabtrag dient. Das FIB-SEM-Gerät ist folglich mit einer Elektronenquelle sowie einer Ionenquelle ausgestattet. Als Ionenquelle für den Materialabtrag findet üblicherweise Gallium Verwendung. In Abbildung 4 ist eine schematische Abbildung einer FIB-SEM Apertur dargestellt.

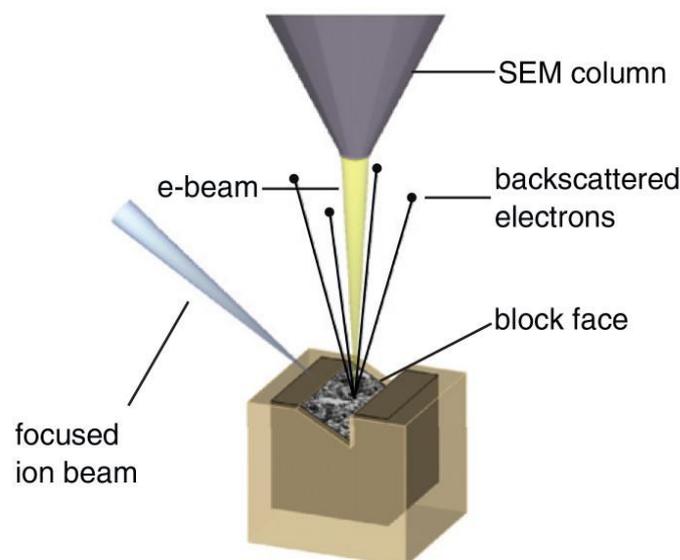


Abbildung 4 Schematische Darstellung einer FIB-SEM Apparatur. [Briggman2012]

Mit einer FIB-SEM Anordnung ist es möglich Tomographien von Proben zu erstellen, indem abwechselnd Schnitte mit dem Ionenstrahl und Bildaufnahmen durch das Elektronenmikroskop erfolgen. Interessant

ist dabei vor allem die hohe Auflösung durch die Elektronenmikroskopie, sodass – inklusive der Schnittrichtung – Auflösungen bis in den niedrigen Nanometerbereich möglich sind [Nan2019].

Dennoch treten im Zuge einer FIB-SEM-Tomographie material- und methodenabhängige Effekte sowie Herausforderungen auf:

- Sichtbare Überreste des abgetragenen Materials
- Vorhangeffekt
- Aufladungseffekte
- Durchscheineffekt

Aus Abbildung 5 können diese beispielhaft an einem porösen SCR-Washcoat aus Cu-Chabasit gezeigt werden. Vor der FIB-SEM Tomographie wird zuerst mit dem Ionenstrahl ein Loch in die Probe gegraben, welches breiter und tiefer als die spätere Tomographie-Schnittfläche sein sollte, da während der Tomographie Überreste des abgetragenen Materials in das zuvor ausgehobene Loch fallen. Ist dieses nicht tief genug ausgehoben bzw. der gewählte Bildausschnitt zu groß, können die Überreste des abgetragenen Materials sichtbar sein, wie am unteren Bildrand in Abbildung 5 zu erkennen ist. Ein weiterer sowohl material- als auch methodenbedingter Effekt ist der Vorhangeffekt (engl. *curtaining*) bei dem sich Linien durch das Bild ziehen, als wäre das aufgenommene Bild hinter einem Vorhang. Die Ursache dafür sind lokal unterschiedliche Materialeigenschaften, sodass der Ionenstrahl mal mehr und mal weniger Material abträgt, was zu einer unebenen Betrachtungsebene führt. Diese Unebenheiten erzeugen die im Bild erscheinenden Linien, wobei deren Intensität durch den Einsatz sanfterer Ionenstrahlen reduziert werden kann. Aufladungseffekte treten häufig bei nicht- bzw. schlechtleitenden Materialien (Isolatoren) auf. Dabei können sich lokale Stellen der Probe durch den Elektronenstrahl aufladen und erscheinen beispielsweise sehr hell im Bild. Da Aufladungseffekte die Bildnachbearbeitung deutlich verschlechtern können, sollten sie generell vermieden werden, indem die Probenoberfläche mit einer dünnen Edelmetallschicht aus z.B. Gold oder Platin versehen wird. Der letzte und wichtigste aus Abbildung 5 ersichtliche Effekt ist der Durchscheineffekt. Dieser ist besonders für poröse Materialien von Bedeutung, deren dreidimensionale Porenstruktur man mithilfe von FIB-SEM Tomographie bestimmen möchte. Der Durchscheineffekt beschreibt das Durchscheinen der dreidimensionalen Porenstruktur in einer aufgenommenen zweidimensionalen Querschnittsfläche. Primärelektronen treffen nicht nur auf das Material der Querschnittsfläche, sondern können auch hinter dieser mit Material in den Poren Sekundärelektronen erzeugen. Ein solches Bild eignet sich nicht zur Rekonstruktion der dreidimensionalen Porengeometrie, da sie bereits in den zweidimensionalen Bildern dreidimensionale Informationen enthalten. Es ist daher erforderlich, eine Wechselwirkung der Primärelektronen mit Material in den offenen Poren hinter der Querschnittsfläche zu verhindern.

Aufladungseffekt

Durchscheineffekt

Vorhangeffekt

Abtragungsüberreste

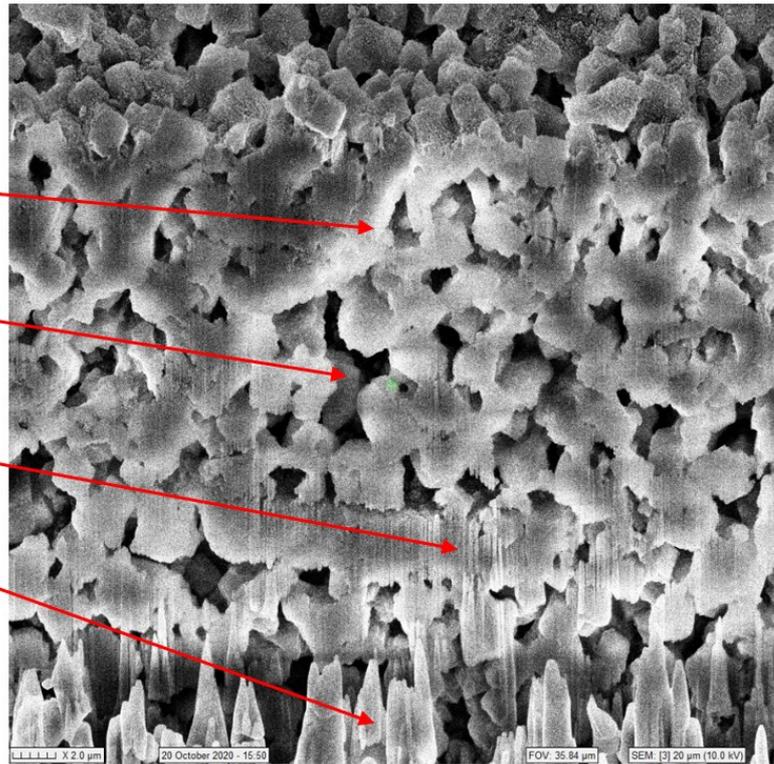


Abbildung 5 Auftretende Effekte bei der FIB-SEM Tomographie eines porösen SCR-Washcoats aus Cu-Chabasit. Diese Grafik ist am KNMF und INT des KIT entstanden.

Der Durchscheineffekt kann verhindert werden, indem die Poren mit einem leitenden Material gefüllt werden. Dafür infrage kommen z.B. Epoxidharze. Zuerst werden die Poren der Probe von dem flüssigen Epoxidharz infiltriert, welches später aushärtet. Das Epoxidharz darf dabei chemisch nicht mit der Probe wechselwirken oder sich beim Aushärten ausdehnen und dadurch die Materialstruktur zerstören oder verändern. Als positiver Nebeneffekt ist auch der Kontrast zwischen Porenraum (Epoxidharz) und Probenmaterial sehr gut, welches für die Bildnachbearbeitung und Segmentation äußerst hilfreich ist. Die hier beschriebene Methode wurde von [Stoeckel2014] anhand eines porösen Silika-Monolithen demonstriert.

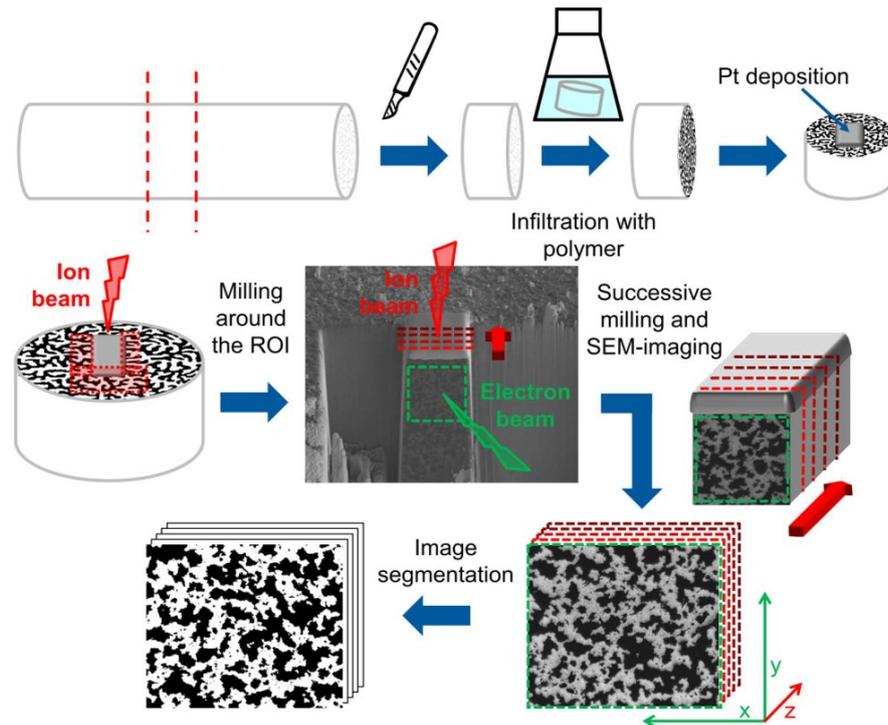


Abbildung 6 Verfahren zur Durchführung von FIB-SEM Tomographie an porösen Medien mithilfe von gefüllten Poren [Stoeckel2014].

4.4 Diffusionssimulationen

In dieser Arbeit wird die 3D-Struktur von Washcoatschichten zur Bestimmung der effektiven Diffusivität mittels Simulation verwendet. Die dreidimensionale Struktur poröser Medien kann durch tomographische Charakterisierungsmethoden wie FIB-SEM oder μ CT dargestellt werden (siehe Kapitel 4.3). Zur Bestimmung der Diffusionseigenschaften der Struktur sind Diffusionssimulationen erforderlich. Von Interesse sind dabei Eigenschaften wie Porosität und Tortuosität – spezifischer der Tortuositätsfaktor. Die Porosität lässt sich direkt aus der erhaltenen, segmentierten 3D-Struktur berechnen, indem das Volumen der freien Porenstruktur ins Verhältnis zum Gesamtvolumen gesetzt wird. Wird die 3D-Struktur beispielsweise in segmentierte Volumenelemente gleicher Größe – auch Voxel genannt – aufgeteilt so kann die Porosität ε nach Gleichung (4.8) aus der Anzahl Voxel der freien Pore N_{void} und der Gesamtanzahl Voxel N_{total} berechnet werden.

$$\varepsilon = \frac{N_{\text{void}}}{N_{\text{total}}} \quad (4.8)$$

Bei der Tortuosität ist das anders und es muss eine wichtige Differenzierung des Begriffes getroffen werden. Die Tortuosität stellt eine geometrische Eigenschaft dar, deren Konzept in der Literatur oft

zweidimensional ähnlich wie Abbildung 7 dargestellt wird [Clennell1997; Kishimoto2011; Ghanbarian2013].

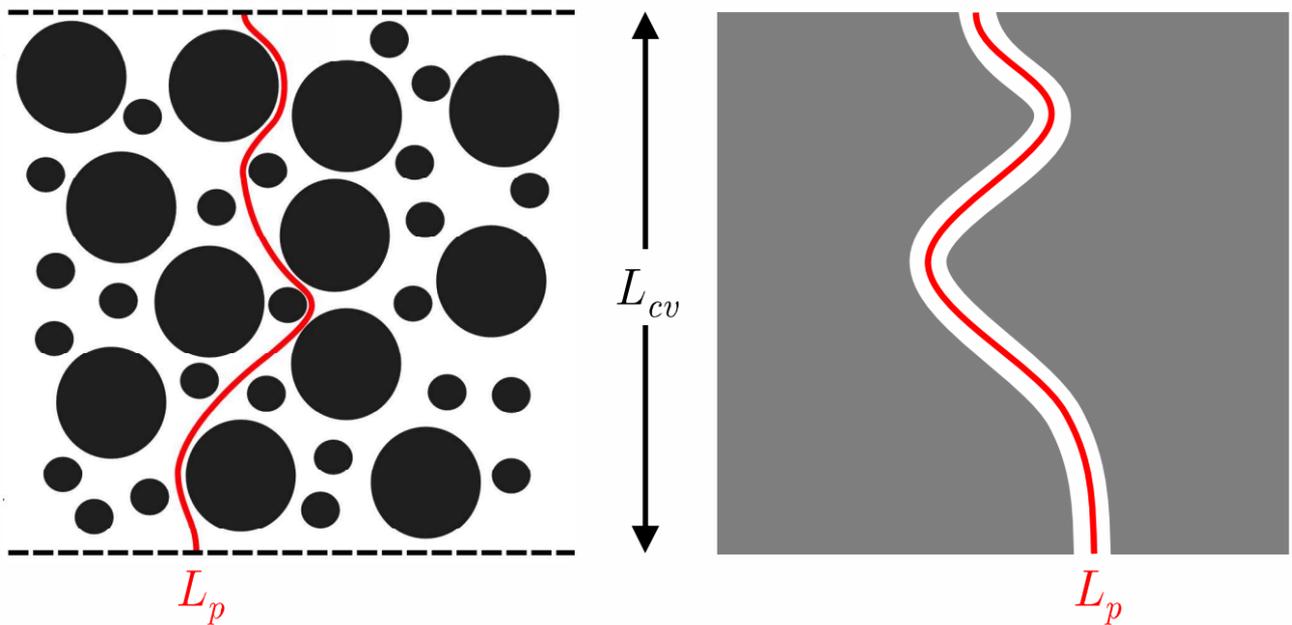


Abbildung 7 Darstellung des Konzepts der geometrischen Tortuosität. [Cooper2015]

Die geometrische Tortuosität ζ ist als das Verhältnis der Pfadlänge L_p zu der euklidischen Distanz L_{cv} definiert (Gleichung (4.9)).

$$\zeta = \frac{L_p}{L_{cv}} \quad (4.9)$$

Der Tortuositätsfaktor hingegen ist ein Maß für den Transportwiderstand aufgrund der Windung der Fließwege und wird häufig in homogenen Modellen verwendet, um den intrinsischen Transport zu modifizieren und somit die poröse Mikrostruktur zu berücksichtigen. Die geometrische Tortuosität ζ und der Tortuositätsfaktor τ sind nicht identisch, können aber für einfache, prismatische Poren nach Gleichung (4.10) in Relation gesetzt werden [Epstein1989].

$$\tau = \zeta^2 \quad (4.10)$$

Dies ist aber vor allem für komplexere Strukturen oft nicht möglich, daher wird der Tortuositätsfaktor mithilfe von verschiedenen Methoden (siehe Kapitel 2) bestimmt. Eine dieser Methoden sind Diffusionssimulationen, die wiederum sowohl durch physikalische als auch statistische Prozesse beschrieben werden können. [Cooper2016]

Im ersten Fall wird der diffusive Fluss durch das Porennetzwerk berechnet. Im Porennetzwerk wird dafür das 2. Fick'sche Gesetz mit isotropem Diffusionskoeffizienten D gelöst (Gleichung (4.11)). Im *steady-state* vereinfacht sich diese zu einer sogenannten Laplace-Gleichung (Gleichung (4.12)).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (4.11)$$

$$\nabla^2 c = 0 \quad (4.12)$$

In eine Raumrichtung wird ein fester Konzentrationsgradient angelegt. Dies wird über Dirichlet-Randbedingungen an zwei gegenüberliegenden Grenzflächen des betrachteten Volumens erreicht (Gleichung (4.13) und Gleichung (4.14)). Die übrigen, seitlichen Flächen werden mit einer Neumann-Randbedingung versehen (Gleichung (4.15)).

$$c = 1 \quad (4.13)$$

$$c = 0 \quad (4.14)$$

$$\nabla c = 0 \quad (4.15)$$

Im *steady-state* ergibt sich dann der Diffusionsfluss J_{eff} in Richtung des Konzentrationsgradienten analog zu dem 1. Fick'schen Gesetz (Gleichung (4.16)) nach Gleichung (4.17) mit der Porosität ε und dem Tortuositätsfaktor τ .

$$J = D \nabla c \quad (4.16)$$

$$J_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} D \nabla c \quad (4.17)$$

Wird die Simulation mit einem einphasigen Kontrollvolumen gleicher Dimension durchgeführt, kann der effektive Diffusionsfluss J_{eff} mit dem Fluss durch das Kontrollvolumen J_{CV} ins Verhältnis gesetzt werden, so ergibt sich die Tortuosität τ aus Gleichungen (4.16) und (4.17) nach Gleichung (4.18).

$$\tau = \frac{1 J_{\text{CV}}}{\varepsilon J_{\text{eff}}} \quad (4.18)$$

Diese Methode wird sowohl in GeoDict® 2022 (mit der Einstellung „Bulkdiffusion“) und TauFactor – einer *open-source* MATLAB-Applikation – angewandt [Cooper2016; Math2Market2022].

Eine weitere Methode, die auf Statistik beruht, ist der sogenannte Random Walk. Dabei werden nicht-sorbierende Partikel im freien Porenraum verteilt, wandern dann zufällig in der Geometrie und erfahren die poröse Mikrostruktur. Falls dies z.B. in einer Voxel-basierten Geometrie geschieht, handelt es sich

um eine diskrete Gittermethode. Ausgenutzt wird dabei der Zusammenhang zwischen der mittleren quadratischen Verschiebung der Random Walker in einem einphasigen Kontrollvolumen gleicher Dimension $\langle r^2(t) \rangle$ und in der Porenstruktur $\langle r_{\text{eff}}^2(t) \rangle$ nach Gleichungen (4.19) [NAKASHIMA2002; Watanabe2002; Stauffer2014] und (4.20) [NAKASHIMA2007; Kishimoto2009, 2011].

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt \quad (4.19)$$

$$\langle r_{\text{eff}}^2(t) \rangle = 6D_{\text{eff,pore}}t \quad (4.20)$$

Wichtig ist hierbei zu beachten, dass $D_{\text{eff,pore}}$ den effektiven Diffusionskoeffizienten bezogen auf den offenen Porenraum darstellt. Dieser ist nicht äquivalent zum homogenen Diffusionskoeffizienten D_{eff} der gesamten Struktur inklusive Festkörperanteil. Dementsprechend muss D_{eff} aus $D_{\text{eff,pore}}$ und der Porosität ε nach Gleichung (4.21) berechnet werden.

$$D_{\text{eff}} = \varepsilon D_{\text{eff,pore}} \quad (4.21)$$

Analog zu Gleichung (4.18) kann auch hier aus dem Verhältnis der beiden mittleren quadratischen Verschiebungen der Tortuositätsfaktor aus den Gleichungen (4.19) und (4.20) nach Gleichung (4.22) berechnet werden. Die Porosität kürzt sich dabei unter Verwendung von Gleichung (2.1) und (4.21) heraus.

$$\tau = \frac{\langle r^2(t) \rangle}{\langle r_{\text{eff}}^2(t) \rangle} \quad (4.22)$$

Dabei ist darauf zu achten, dass genügend Random Walker eingesetzt und über einen längeren Zeitraum betrachtet werden, um die statistischen Auswirkungen zu minimieren und den Walkern genügend Zeit zu lassen, mit der Porenstruktur zu interagieren. Eine genauere Beschreibung der Umsetzung eines Random Walk Modells befindet sich in Kapitel 6.2.

4.5 Splines

In dieser Arbeit werden Splines verwendet, um in komplexeren Modellen chemische Reaktionen implementieren zu können und die für die Berechnung benötigte Zeit sowie Leistung auf ein akzeptables Maß zu reduzieren.

Mit der kontinuierlichen Verbesserung der Rechenleistung von Computern sowie des Verständnisses von chemischen und physikalischen Prozessen ist aus der Simulation solcher Prozesse in chemischen Reaktoren ein unverzichtbar wichtiges Werkzeug geworden. Diese Simulationen umfassen Reaktion und

Diffusion in heterogenen Katalysatoren im Nanometerbereich bis hin zu Transportprozessen auf Reaktorskala im Meterbereich und werden daher auch Multiskalenmodelle genannt. Durch Simulation aller Skalen in heterogenen katalysierten Systemen können die Effekte von auftretenden Phänomenen untersucht, die wichtigsten Parameter im System identifiziert und daraus Verbesserungen der Katalysator- oder Reaktorkonfiguration abgeleitet werden. Idealerweise sollten derartige Modelle sämtliche chemischen und physikalischen Prozesse, die auf den unterschiedlichen Skalen auftreten können, exakt reproduzieren. Diese Modelle mit herkömmlichen Methoden zu lösen ist allerdings hinsichtlich der Computeranforderungen (Rechenzeit und -leistung) zu anspruchsvoll [Nien2013]. Insbesondere die Kopplung von chemischen Reaktionen in Form von mikrokinetischen Modellen zur Beschreibung von Oberflächenreaktionen in heterogenen Katalysatoren und mit CFD-Simulationen (*computational fluid dynamics*) sind von großem Interesse und erfordern eine effiziente Implementierung möglichst ohne Erhöhung der Rechenzeit [Partopour2016, 2017].

Eine Lösungsstrategie zur Bewältigung dieser Problematik besteht in der Implementierung vorab berechneter Lösungen der chemischen Ratengleichungen. In einem vorangestellten Schritt werden dafür die Ratengleichungen unter Festhalten der Gasphasenspezies sowie Temperatur für eine große Bandbreite an Operationsbedingungen nach stationären Oberflächenbedeckungsgraden gelöst. Mit den Gasphasenzustandsgrößen und den dazugehörigen Lösungen der Ratengleichungen wird eine Interpolationsfunktion für die gerasterten Lösungen erstellt. Während der eigentlichen Reaktorsimulation wird die numerische Integration der Oberflächenkinetik mit einem Aufruf der Interpolationsfunktion ersetzt und damit die Berechnungszeit signifikant verkürzt. Diese Methode wurde bereits in vielen katalytischen Systemen angewandt [Votsmeier2009; Votsmeier2010; Scheuer2011; Scheuer2012a; Nien2013; Partopour2016; Klingenberg2017; Partopour2017; Döppel2022].

Multivariate Splines haben sich als geeignet zur Interpolation von Datensätzen, vorberechnet aus Oberflächenkinetikmodellen, erwiesen. Splinefunktionen sind abschnittsweise für definierte Intervalle (zwischen sogenannten Breakpoints) zusammengesetzte Polynome, deren Koeffizienten zur Evaluierung der Splinefunktionen an abgefragten Punkten benötigt werden. Die Punkte, an denen die Polynome der einzelnen Intervalle verbunden werden, werden als Knotenpunkte oder auch Breakpoints bezeichnet. Die Konstruktion konventioneller Splines erfolgt gemäß den folgenden Schritten:

1. Auf einem rechteckigen Raster angeordnete Funktionswerte werden bereitgestellt.
2. Für jedes Intervall werden die Koeffizienten der Polynome bestimmt.
3. Die Koeffizienten werden für die Evaluierung der Splinefunktion gespeichert.

In de Boors "A Practical Guide to Splines" [Boor2001] sind verschiedene Arten von Splines beschrieben. Für $n + 1$ Datenpunkte werden bei einer Dimension n Polynome benötigt. Abhängig von der Ordnung der Polynome wird eine bestimmte Anzahl von Koeffizienten verwendet, z.B. erster Ordnung zwei, zweiter

Ordnung drei usw.. Typischerweise werden Polynome zwischen erster und dritter Ordnung angewandt. Man spricht dann von linearen, quadratischen und kubischen Splines für Polynome respektive erster, zweiter und dritter Ordnung. Dabei entspricht ein linearer Spline nichts anderem als der typischen linearen Interpolation.

Im Gleichungssystem (4.23) sind die Polynome für einen kubischen Spline dargestellt. Zum Bestimmen der Koeffizienten werden $4n$ Bedingungen benötigt.

$$S(x) = \begin{cases} P_1(x) = a_1 + b_1x + c_1x^2 + d_1x^3, & x \in [x_0, x_1) \\ P_2(x) = a_2 + b_2x + c_2x^2 + d_2x^3, & x \in [x_1, x_2) \\ \vdots \\ P_n(x) = a_n + b_nx + c_nx^2 + d_nx^3, & x \in [x_{n-1}, x_n) \end{cases} \quad (4.23)$$

Bei der Erstellung der Splines ist zu berücksichtigen, dass die Reaktionsraten für eine Spezies mehrere Größenordnungen umspannen können. Daher werden die Raten und Konzentrationen logarithmisch sowie die Temperatur invers skaliert, um die Qualität der Interpolation zu verbessern. [Votsmeier2009; Votsmeier2010; Partopour2016] Diese logarithmische Skalierung ist allerdings ausschließlich anwendbar, wenn die skalierten Raten nicht das Vorzeichen ändern, also strikt positiv (skaliert als $\ln(\dot{s})$) oder negativ (skaliert als $\ln(-\dot{s})$) sind. In Kontrast dazu beinhalten zahlreiche Reaktionssysteme von praktischer Relevanz Spezies, welche unter bestimmten Bedingungen gebildet und unter anderen Bedingungen verbraucht werden. Ein neuer Ansatz erlaubt auch diese Art von Skalierung selbst bei wechselnden Vorzeichen der Raten, indem die Hin- und Rückreaktion separat gerastert werden und diese erst nach der Interpolation zu einer Gesamtrate verrechnet werden. [Döppel2022]

In MATLAB stehen verschiedene Optionen zur Verfügung, um Splines für eine spätere Verwendung zu speichern. Zum einen gibt es sogenannte *bbform*-Splines; diese nehmen weniger Speicherplatz ein, dafür ist jedoch bei der Evaluation der Splines eine längere Rechenzeit notwendig. Sie bieten sich daher für Modelle an, bei denen der Speicherplatz eine größere Rolle spielt als die benötigte Rechenzeit. Zum anderen gibt es sogenannte *ppform*-Splines, diese benötigen im Vergleich zu *bbform*-Splines deutlich mehr Speicherplatz, dafür ist die notwendige Rechenzeit bei der Evaluation jedoch signifikant kürzer. Sie bieten sich daher für Modelle an, bei denen die Splines häufig zur Berechnung aufgerufen werden und daher einen signifikanten Anteil an der Rechenzeit ausmachen. In dieser Arbeit werden *ppform*-Splines verwendet, die mit der Funktion *fnval* evaluiert werden.

5 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit angewandten experimentellen Methoden zur Charakterisierung der Katalysatorstruktur mittels FIB-SEM sowie die in Prüfständen durchgeführten Experimente zur Bestimmung der effektiven Diffusivität in der SCR-Washcoatschicht beschrieben.

5.1 FIB-SEM Charakterisierung

Um die für die Diffusionssimulationen notwendige 3D-Struktur zur Bestimmung der effektiven Diffusivität in der SCR-Washcoatschicht eines ASCs zu bestimmen, wird der Washcoat mittels FIB-SEM charakterisiert. Die Aufnahme der FIB-SEM-Tomographien, deren Bearbeitung und Teile der Diffusionssimulationen fanden in Kooperation mit dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT) statt. Für die Tomographien wurden sogenannte Bohrkerne eines Modellkatalysators mit ASC-Zweischichtsystem verwendet, welche aus einem Vollteil gebohrt wurden. Der Modellkatalysator besteht aus einem Cordierit-Substrat mit hexagonalen Kanälen, das mit einer Platin-haltigen unteren Schicht (AOC) und einer oberen Schicht aus Cu-Chabazit (SCR) beschichtet ist. Aufgrund der hexagonalen Kanalgeometrie sind die resultierenden Washcoatschichten annähernd kreisförmig (siehe Abbildung 8).

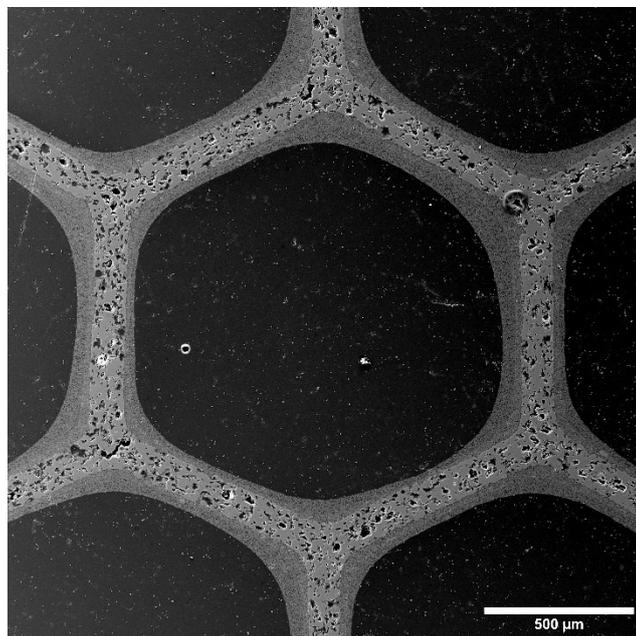


Abbildung 8 REM-Bild eines Kanalquerschnitts, welcher die hexagonale Kanalgeometrie und die daraus resultierenden, näherungsweise kreisförmigen Washcoatschichten zeigt. Diese Grafik ist am KNMF und INT des KIT entstanden.

5.1.1 Probenvorbereitung für FIB-SEM Tomographien

Im ersten Schritt der Probenvorbereitung werden von den Bohrkernen Scheiben mit einer Dicke von ca. 5 mm mithilfe einer Nasstrenn-Schleifmaschinen (ATM) abgeschnitten. Dabei wurden ein Diamantsägeblatt und Wasser als Kühlflüssigkeit verwendet. Die Drehzahl der Säge betrug 2000 U/min und der automatische Vorschub 0.05 mm/s. Mit einer Pinzette wurden kleine Stücke von den Scheiben abgebrochen, um kleinere Fragmente zu erhalten, die im nächsten Schritt eingebettet wurden.

Die Fragmente wurden zum Einbetten in einer Silikongussform platziert, sodass die Querschnittsfläche der Probe mit den zwei Washcoatschichten an der Spitze der Gussform liegt. Die Gussform wurde dann in einem Exsikkator platziert, der anschließend evakuiert wurde. Ein Zweikomponentenepoxidharz (Epoxy L & Härter L; R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH) wurde angemischt (10:4) und die Gussform im Exsikkator mit einer Spritze befüllt, damit das Harz in die Poren eindringen konnte. Nach 8 h Aushärungszeit wurde die Gussform aus dem Exsikkator entnommen und die eingebetteten Proben aus der Form entnommen.

Um die Proben im FIB-SEM System verwenden zu können, wurde das hintere Ende der eingebetteten Proben mit einer Rasierklinge abgeschnitten. Weiterhin mussten die Bereiche von Interesse (ROIs) freigelegt werden, da sie von einer dünnen Schicht Epoxidharz bedeckt sind. Dies wurde durch Abschleifen der Flächen mit zwei verschiedenen Typen von Schleifpapier (800 & 2000) und Polieren mit einer Diamantschleifpaste (Partikelgröße 6 μm) auf einem Objektträger erreicht.

Die polierten Proben wurden entweder auf ein 90°-Probenhalter geklebt oder auf einem Klemmprobenhalter befestigt. In beiden Fällen wurde Silberpaste zur Fixierung der Proben verwendet, um eine leitende Verbindung zwischen Probe und Probenhalter zu gewährleisten.

In einem letzten Schritt wurden die Proben mit einer Goldschicht mit einer Dicke von 20 nm gesputtert (Sputter Coater 108 auto, Cressington), um eine leitfähige Oberfläche zu erhalten.

5.1.2 FIB-SEM-Tomographie

Die vorbereiteten Proben wurden in das FIB-SEM-System transferiert (Auriga 60, Carl Zeiss). Die ROI wurde mit einem Elektronenstrahl (3 kV Beschleunigungsspannung) identifiziert, auf die Euzentrische Höhe gebracht und senkrecht zum Ionenstrahl ausgerichtet. Vor der ROI wurde ein Graben mit dem Ionenstrahl (Stromstärke des Strahls: 4 nA, 30 kV Beschleunigungsspannung) gefräst. Nach dem Fräsen des Grabens wurde die ROI für die Tomographie festgelegt und ein Stapel von Scheiben abgetragen sowie entsprechende Bilder aufgenommen. Dazu wurde die Probe mit dem Ionenstrahl geschnitten (Stromstärke des Strahls: 600 pA, 30 kV Beschleunigungsspannung, Schnittdicke: 70 nm) und die Bilder mit einem Elektronenstrahl (3 kV Beschleunigungsspannung) aufgenommen, sodass die Pixelgröße 20 nm betrug.

5.1.3 Bildbearbeitung

Um die Mikrostruktur quantifizieren zu können, müssen die FIB-SEM Tomographiedaten verschiedene Bildbearbeitungsschritte durchlaufen. Die Bilder werden Schnitt-für-Schnitt mithilfe eines Zusatzprogrammes der Fiji-Distribution von ImageJ, welches auf skaleninvarianter Merkmalstransformation basiert [Lowe2004], grob auf die relevante ROI zurechtgeschnitten sowie axial ausgerichtet und verbunden. Alle weiteren Schritte wie genaueres Zurechtschneiden, Bildsegmentierung und Nachverarbeitung wurden mit der aktuellen Version von GeoDict® 2022 durchgeführt. Alle FIB-SEM-Tomographiedatensätze werden identisch bearbeitet, angefangen mit der Korrektur der Scheibendicken durch *Nearest-Neighbour*-Interpolation, um kubische volumetrische Pixel – sogenannte Voxel – mit einer Größe von 20x20x20 nm zu erhalten. Die kubischen Voxel werden zur Evaluierung der 3D-Strukturen verwendet. Aufgrund des starken Kontrastes zwischen Feststoffphase (*solid*) und Porenphase (*void*) ist eine Segmentierung anhand von Graustufengrenzwerten für den Bilderstapel ausreichend. Nach der Segmentierung wird die in Feststoffphase und Porenphase binarisierte Mikrostruktur nachbearbeitet, indem unverbundene 3D-Feststoffartefakte entfernt sowie Störungen an den Kanten der Feststoffphase durch morphologisches Schließen unterdrückt werden. Der Effekt der Nachbearbeitung wird aus Abbildung 9 ersichtlich. Der Gesamtprozess von Probenvorbereitung bis zur prozessierten 3D Struktur ist in Abbildung 10 dargestellt.

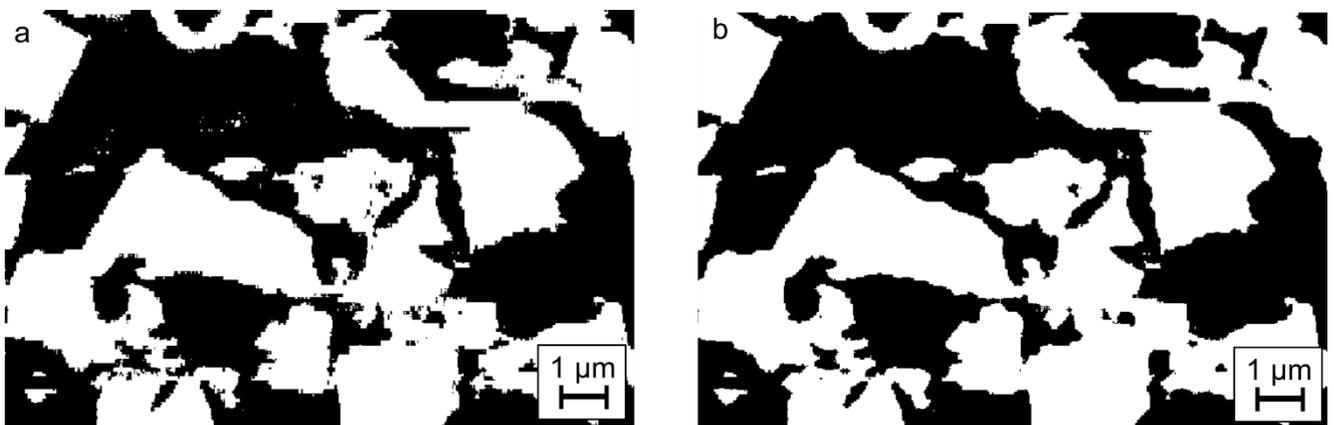


Abbildung 9 Vergleich eines binären Bildes vor (a) und nach (b) Nachbearbeitung. Die Feststoffphase ist in Weiß, Porenphase in Schwarz eingefärbt. Kleine, unverbundene Artefakte werden während der Nachbearbeitung entfernt und ebenfalls eine Störungsunterdrückung durchgeführt. Diese Grafik ist am IAM-ET des KIT entstanden.

In einem dreidimensionalen, binarisierten Bild ist die Porosität definiert als die Anzahl der Voxel zugehörig zum Porenraum dividiert durch die Gesamtanzahl der Voxel. Zusätzlich zu der Porosität wird ein weiterer transportlimitierender Faktor, auch bekannt als Tortuositätsfaktor, mit GeoDict® 2022 sowie der *open source* MATLAB-Applikation TauFactor [Cooper2016] und einem selbst erstellten Random-Walk-Modell (siehe Kapitel 6.2 und 7.2) bestimmt. Dieser Faktor berücksichtigt die

Gewundenheit des Porenraums und deren limitierenden Einfluss auf die Gasdiffusion (siehe Kapitel 4.4 und Gleichung (2.1)).

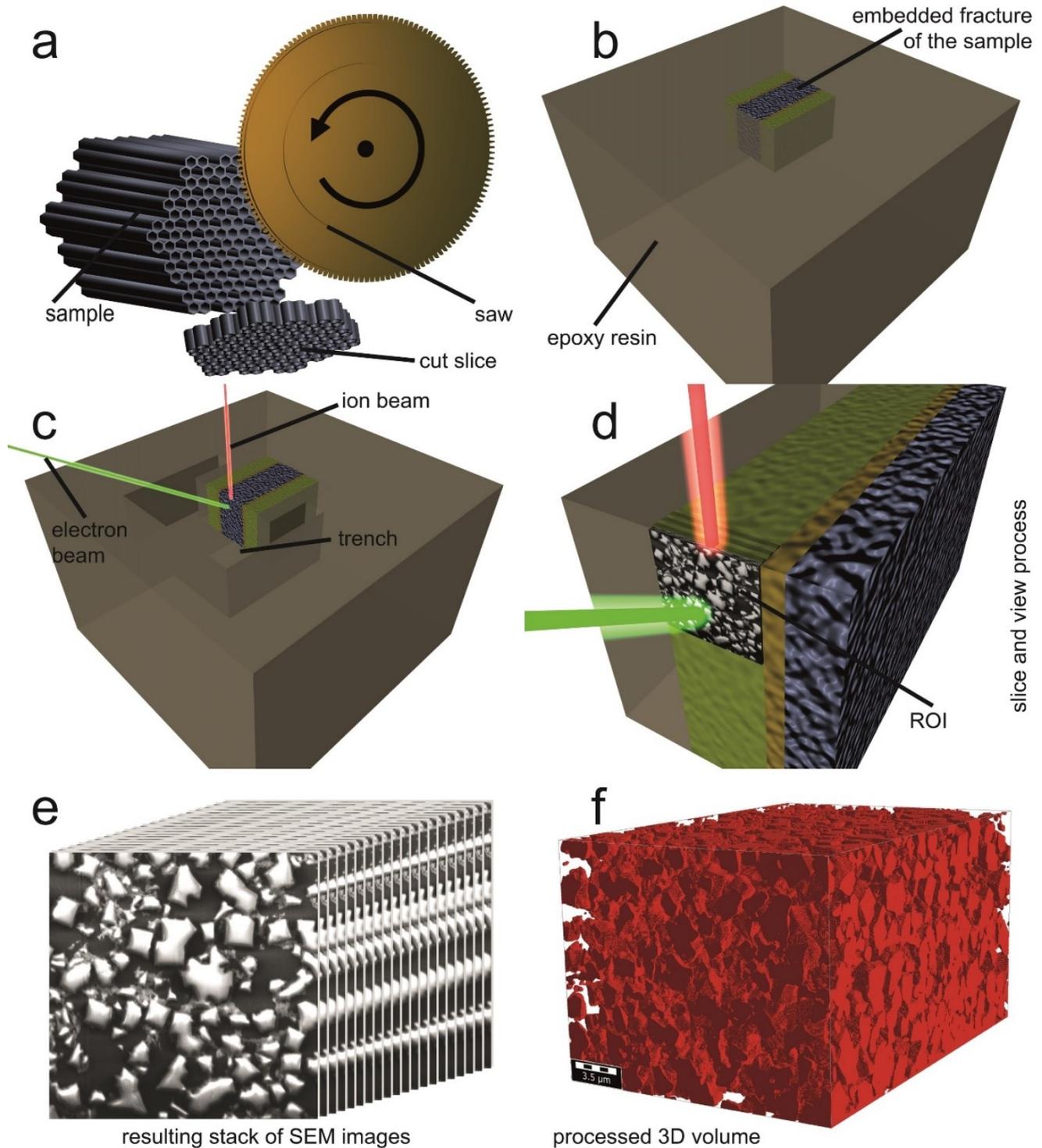


Abbildung 10 Schematische Zeichnung des Workflows zur Probenvorbereitung, Bildaufnahme und Analyse der Washcoatstrukturen. Als erstes wurde die Probe geschnitten (a) und Fragmente eingebettet (b). Nach dem Einspannen und Sputtern wurde ein Graben mit dem FIB-SEM System ausgehoben (c). Anschließend wurden mit dem FIB-SEM System Schnitte durchgeführt und Bilder aufgenommen (d). Der resultierende Bilderstapel (e) wurde mit ImageJ und GeoDict® 2022 nachbearbeitet und ergab einen gefilterten, ausgerichtet und verbundenen Stapel von tiff-Bildern (f) für weitere Evaluation. Diese Grafik ist am KNMF und INT des KIT entstanden. [Proff2023]

Im Rekonstruktionsprozess müssen auch größere schwebende Partikel berücksichtigt werden, die nicht bereits bei der Bildnachbearbeitung entfernt wurden. Diese können entweder Katalysatorsegmente, die außerhalb der aufgenommenen Domäne verbunden sind, Artefakte von der Tomographie wie verbleibende Bruchstücke der Schnittprozedur oder durch das Einbetten zerstörte fragile Strukturen sein. Abbildung 11 zeigt diese schwebenden Partikel für ein rekonstruiertes Volumen. Die meisten der größeren Partikel befinden sich am Rand der Geometrie und sind daher wahrscheinlich mit anderen Zeolithpartikeln außerhalb der Geometrie verbunden. Die Anzahl der restlichen, kleineren Partikel innerhalb der Geometrie ist nicht signifikant, daher werden sie nicht weiter berücksichtigt oder entfernt.

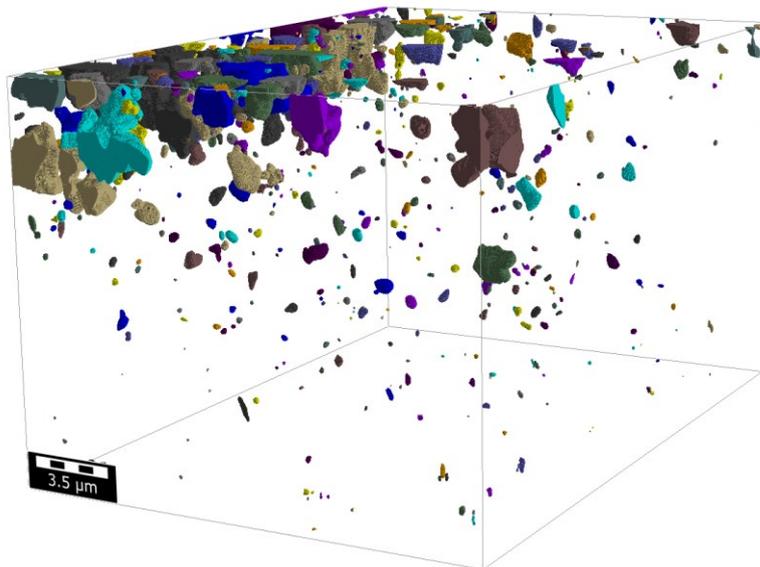


Abbildung 11 Unverbundene, schwebende Partikel der rekonstruierten 3D Struktur aus Abbildung 10. Diese Grafik ist am KNMF und INT des KIT entstanden.

5.2 Experimente an Laborprüfständen

In dieser Arbeit wird die Diffusion durch die obere Washcoatschicht eines ASCs neben Diffusionssimulationen in 3D-Strukturen auch durch makroskopische Umsatzexperimente bestimmt. CO-Oxidationsexperimente sind dafür besonders geeignet, da die CO-Oxidation ausschließlich in der unteren Schicht stattfindet und somit die obere Schicht eine inerte Diffusionsbarriere darstellt. Die Ammoniakoxidationsexperimente dienen hauptsächlich der Validierung der Ergebnisse aus der CO-Oxidation, da NH_3 sowohl in der unteren AOC- als auch in der oberen SCR-Schicht umgesetzt wird. Zur Untersuchung der Katalysatorleistung werden Laborprüfstände eingesetzt. In den Experimenten können der Gasfluss, die Gaszusammensetzung und die Temperatur eingestellt werden. Typischerweise

werden Versuche mit Temperaturrampen von niedriger zu höherer Temperatur durchgeführt – sogenannte light-off Experimente. Im Folgenden wird der typische Aufbau einer solchen Modellgasanlage schematisch beschrieben.

Der Katalysator wird im Quarzglasreaktor eingebaut. Die Temperatur wird über ein Thermoelement reguliert und aufgezeichnet, welches 1 cm vor dem Katalysator sitzt. Hinter dem Reaktor wird der Gasstrom zu Analysegeräten wie z.B. FTIR weitergeleitet. Der Reaktor ist durch Schamottstein isoliert. Eine Modellgasanlage ist schematisch in Abbildung 12 dargestellt.

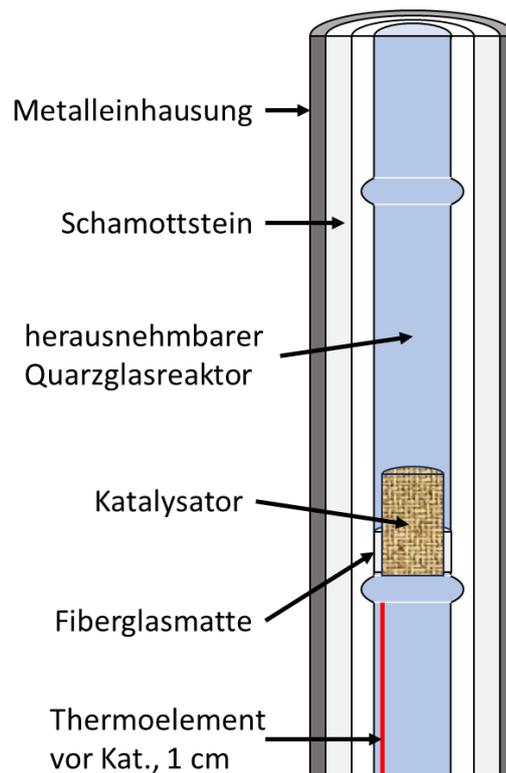


Abbildung 12 Schematische Zeichnung einer mit Schamottstein isolierten Modellgasanlage mit Positionen von Katalysator (grün) und Thermoelement (rot).

5.2.1 CO-Oxidationsexperimente

Für die CO-Oxidationsexperimente wird ein zylindrischer Bohrkern mit 1“ Durchmesser und 1“ Länge in einem röhrenförmigen Quarzglasreaktor platziert. Der Katalysator wird bei 600 °C in 10 % O₂ and 5 % H₂O für 10 min vorbehandelt. Nach dem Abkühlen auf die Starttemperatur von 75 °C wird dem Reaktor eine Gasgemisch von 1050 ppm CO, 10 % O₂ and 5 % H₂O mit einer Raumgeschwindigkeit von 300000 h⁻¹ zugeführt. Anschließend wird eine Aufheizrampe von 75 °C auf 400 °C mit 10 °C/min durchgeführt und die Gasphasenzusammensetzung mit einem nicht-dispersiven Infrarotsensor (NGA 2000 MLT) überwacht. Zur besseren Veranschaulichung sind die Versuchsparameter in Abbildung 13

dargestellt. Dieses Experiment dient der Evaluierung des Diffusionswiderstandes der oberen Schicht in einem Zweischichtkatalysatoren. Die Ergebnisse befinden sich in Kapitel 7.1.2.

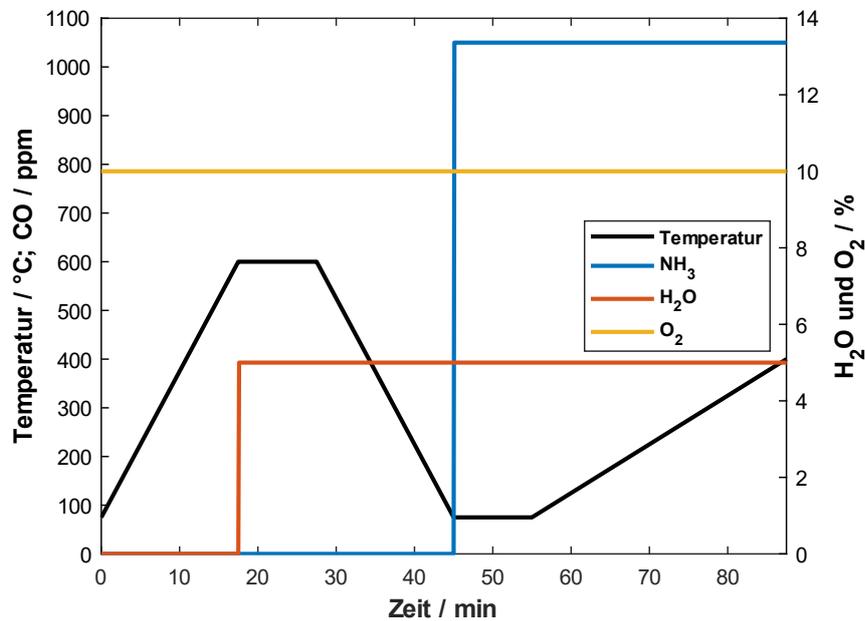


Abbildung 13 Temperaturprofil (schwarz) und Konzentrationen (CO: blau, H₂O: rot, O₂: gelb) des CO-Oxidationsexperiments.

5.2.2 NH₃-Oxidationsexperimente

An dem gleichen Bohrkern wie in 5.2.1 werden NH₃-Oxidationsexperimente durchgeführt, um die Ergebnisse aus den Versuchen mit CO-Oxidation zu validieren. Dafür wird der ASC-Katalysator in einem röhrenförmigen Quarzglasreaktor platziert. Der Katalysator wird bei 500 °C in 10 % O₂ and 5 % H₂O für 10 min vorbehandelt. Nach Abkühlung auf die Starttemperatur von 150 °C wird dem Reaktor eine Gasmischung von 300 ppm NH₃, 10 % O₂ and 5 % H₂O mit einer Raumgeschwindigkeit von 300000 h⁻¹ zugeführt. Anschließend wird eine Aufheizrampe von 150 °C auf 500 °C mit 2 °C/min durchgeführt und die Gasphasenzusammensetzung mit einem FTIR (Antaris™ IGS Gas Analyzer) überwacht. Zur besseren Veranschaulichung sind die Versuchsparameter in Abbildung 14 dargestellt. Die Ergebnisse befinden sich in Kapitel 7.1.3.

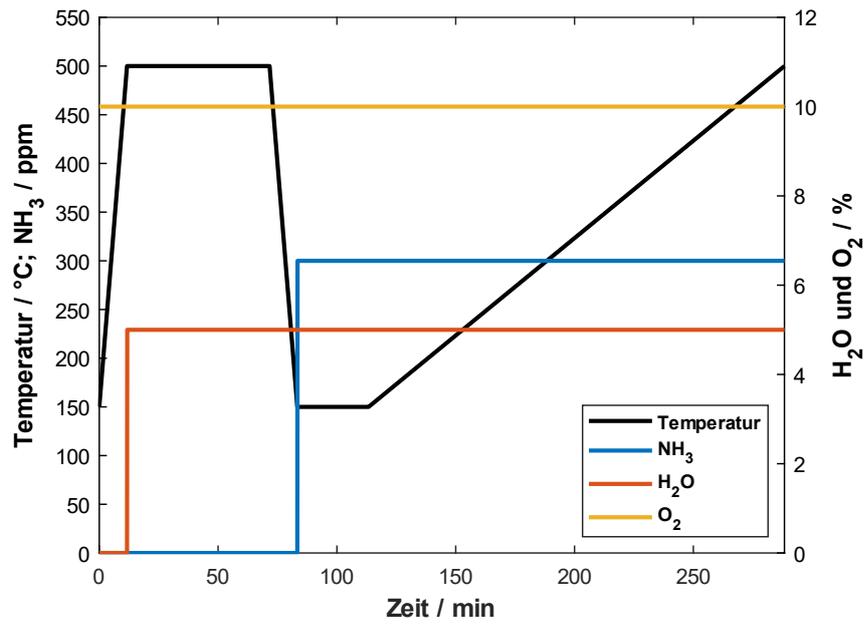


Abbildung 14 Temperaturprofil (schwarz) und Konzentrationen (NH₃: blau, H₂O: rot, O₂: gelb) des NH₃-Oxidationsexperiments.

6 Modelle

Im Folgenden sind die in dieser Arbeit verwendeten Modelle beschrieben. Ziel ist es, den grundsätzlichen Aufbau sowie die grundlegenden Gleichungen und Berechnungen darzustellen. Anpassungen der Modelle oder Spezialfälle werden in den entsprechenden Ergebnisteilen näher erläutert.

6.1 1D+1D-Monolithreaktormodell

Für die Simulation von Autoabgaskatalysatoren werden in der Regel 1D+1D-Monolithreaktormodelle verwendet. 1D+1D-Modelle sind Modelle, bei denen zwei Dimensionen getrennt voneinander betrachtet werden. Im vorliegenden Fall erlaubt dies die gekoppelte Berechnung von Konzentrationen und Temperaturen 1D in axialer (beispielhaft Gleichung (6.1)) und 1D in radialer Richtung (beispielhaft Gleichung (6.3)) und bildet somit ein 1D+1D-Modell. In dieser Arbeit wird dieses für die Simulation von Ammoniakschlupf-, SCR- und CO-Oxidationskatalysatoren verwendet (siehe Kapitel 7.1.2 und 7.1.3). Ebenfalls dient es als Vergleichs- und Validierungsmodell des 2D+1D-Ammoniakschlupfkatalysatormodells in COMSOL (siehe Kapitel 7.3.3), welches zur Untersuchung des Einflusses der radialen Washcoatverteilung auf die Katalysatorleistung dient.

Das 1D+1D-Monolithreaktormodell ist nach dem Schema in Abbildung 15 aufgebaut. Das nachfolgend dargelegte gemischte Differential-algebraische Gleichungssystem – basierend auf [Scheuer2008] und [Scheuer2011] – wird mit dem DASSL-Solver gelöst, der ein solches gemischtes System simultan lösen kann.

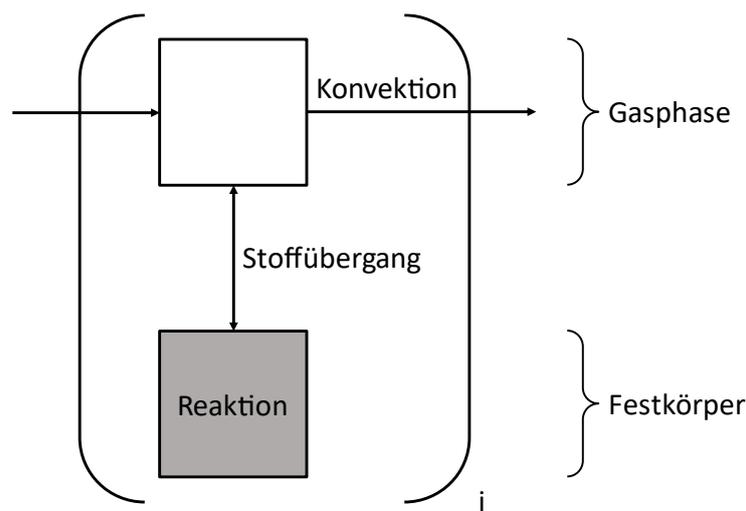


Abbildung 15 Schematische Darstellung des 1D+1D-Monolithreaktormodells.

Mit dem System wird in radialer Richtung (1D) ein einzelner, homogener und kreisförmiger oder quadratischer Kanalquerschnitt simuliert, der daher eindimensional betrachtet werden kann und auf die tatsächliche Anzahl an Kanälen hochgerechnet wird. Der Kanal wird in axialer Richtung (1D) in j Abschnitte im Ort diskretisiert. Die Zusammensetzung in jeder Gasphasenzelle wird als homogen betrachtet, sodass in der Massenbilanz in jedem Volumenelement die Konvektion über die ein- und austretenden Volumenströme bestimmt werden kann. Aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeiten wird die axiale Dispersion vernachlässigt. Zusätzlich ist jede Gasphasenzelle mit einer entsprechenden Festkörperzelle über Massen- und Wärmetransfer verbunden. Da Reaktionen nur in den Festkörperzellen stattfinden, die den Washcoat darstellen, muss kein Reaktionsterm für die Gasphase berücksichtigt werden. Die Massenbilanz einer Komponente i in der Gasphasenzelle j ergibt sich daher nach Gleichung (6.1)

$$\underbrace{\frac{dc_{i,j,Gasphase}}{dt}}_{\text{Akkumulation}} = \underbrace{\frac{\dot{V}}{V_j}(c_{i,j-1,Gasphase} - c_{i,j,Gasphase})}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{\beta_{i,j} \frac{A_j}{V_j}(c_{i,j,Festkörper} - c_{i,j,Gasphase})}_{\text{Massentransfer}} \quad (6.1)$$

mit der Konzentration in der Gasphase $c_{i,j,Gasphase}$ der Komponente i im Volumenelement j , der Zeit t , dem Volumenstrom \dot{V} , dem Volumen V_j des Volumenelements j , dem Stoffübergangskoeffizient $\beta_{i,j}$ der Komponente i im Volumenelement j , der Austauschfläche A_j zwischen Gasphase und Festkörper im Volumenelement j und der Konzentration im Festkörper $c_{i,j,Festkörper}$ der Komponente i im Volumenelement j . Da der Stofftransport durch Konvektion aus dem Volumenelement wesentlich größer ist als die reaktionsbedingte Änderung der Konzentration im Festkörper und der Stoffübergang von Festkörper in Gasphase, kann die zeitliche Änderung der Gasphasenkonzentration $c_{i,j,Gasphase}$ gleich null gesetzt werden. Gleichung (6.1) vereinfacht sich daher zu Gleichung (6.2).

$$0 = \underbrace{\frac{\dot{V}}{V_j}(c_{i,j-1,Gasphase} - c_{i,j,Gasphase})}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{\beta_{i,j} \frac{A_j}{V_j}(c_{i,j,Festkörper} - c_{i,j,Gasphase})}_{\text{Massentransfer}} \quad (6.2)$$

Die Massenbilanz einer Komponente i in der Festkörperzelle j ergibt sich aus dem Massentransfer mit der entsprechenden Gasphasenzelle sowie dem Reaktionsterm, der nur in der Washcoatphase auftritt nach Gleichung (6.3)

$$\underbrace{\frac{dc_{i,j,Festkörper}}{dt}}_{\text{Akkumulation}} = \underbrace{-\beta_{i,j} \frac{A_j}{V_j} (c_{i,j,Festkörper} - c_{i,j,Gasphase})}_{\text{Massentransfer}} + \underbrace{\Gamma \sum_k v_{i,k} r_k}_{\text{Reaktion}} \quad (6.3)$$

mit der Konzentration der Aktivzentren in dem Festkörpervolumen Γ , dem stöchiometrischen Koeffizienten $v_{i,k}$ der Reaktion k bezüglich der Komponente i und der Reaktionsrate r_k der Reaktion k . Gleichung (6.3) und (6.2) sind gekoppelt.

Bei mehreren radialen Zellen k muss auch die Diffusion innerhalb des Festkörpers berücksichtigt und daher ein Diffusionsterm $Diffusion_{j,k}$ an der axialen Position j in der k -ten radialen Zelle an Stelle des Massentransferterms hinzugefügt werden. Der Diffusionsterm $Diffusion_{j,k}$ an der axialen Position j in der k -ten radialen Zelle ergibt sich nach Gleichung (6.4) mit der Teilchenstromdichte J ($J_{i,j,k}$ ist der Fluss von der $(k-1)$ -ten Zelle in die k -te Zelle) und der Dicke $d_{j,k}$ der k -ten Washcoatzelle an der axialen Position j . Die Teilchenstromdichten J werden abhängig von der Position (Position 1 ist die Festkörperzelle, die an die Gasphase grenzt) nach den Gleichungen (6.5) und (6.6) beschrieben. Dabei ist $D_{eff,i}$ der konstante effektive Diffusionskoeffizienten der Spezies i , $c_{i,j,k}$ die Konzentration der Spezies i an der axialen Position j in der k -ten radialen Zelle und d der Durchmesser eines Monolithkanals.

$$Diffusion_{j,k} = \frac{J_{i,j,k} - J_{i,j,k+1}}{d_{j,k}} \quad (6.4)$$

$$J_{i,j,k} = \frac{D_{eff,i}}{d_{j,k-1}} (c_{i,j,k-1} - c_{i,j,k}) \quad \text{für } k \geq 2 \quad (6.5)$$

$$J_{i,j,k=1} = \frac{4\beta_{i,j}}{d} (c_{i,j,Gasphase} - c_{i,j,k=1}) \quad \text{für } k = 1 \quad (6.6)$$

Die Energiebilanz ergibt sich äquivalent zu Gleichung (6.1) mit derselben Vereinfachung wie in Gleichung (6.2) nach Gleichung (6.7)

$$0 = \underbrace{\frac{\dot{V}}{V_j} (T_{j=1,Gasphase} - T_{j,Gasphase})}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{\frac{\alpha_j A_j}{\rho c_p V_j} (T_{j,Festkörper} - T_{j,Gasphase})}_{\text{Wärmeübergang}} \quad (6.7)$$

mit der Temperatur $T_{j,Gasphase}$ im Volumenelement j in der Gasphase, dem Wärmeübergangskoeffizienten α_j im Volumenelement j , der Dichte ρ des Gasgemisches, der Wärmekapazität c_p des Gasgemisches und der Temperatur $T_{j,Festkörper}$ im Volumenelement j im Festkörper. Die Temperaturänderung des Festkörpers ergibt sich durch Wärmetransport aus der Gasphase und Reaktionswärme in den Festkörperzellen nach Gleichung (6.8)

$$\underbrace{\frac{dT_{j,Festkörper}}{dt}}_{\text{Temperaturänderungsrate}} = - \underbrace{\frac{\alpha_j A_j}{\rho c_p V_j} (T_{j,Festkörper} - T_{j,Gasphase})}_{\text{Wärmeübergang}} + \underbrace{\frac{\Gamma}{\rho c_p} \sum_k r_k \Delta H_k}_{\text{Reaktion}} \quad (6.8)$$

mit der Reaktionsenthalpie ΔH_k der Reaktion k . Die Ratengleichungen werden nach Gleichung (6.9) mit dem Arrhenius-Ansatz für die Temperaturabhängigkeit der Ratenkonstanten berechnet

$$r_k = k_{0,k} \exp\left(-\frac{E_{A,k}}{RT_{j,Festkörper}}\right) \prod_k c_{i,j,Festkörper} \prod_k \theta_{i,j,Festkörper} \quad (6.9)$$

mit dem präexponentiellen Faktor $k_{0,k}$ der Reaktion k , der Aktivierungsenergie $E_{A,k}$ der Reaktion k , der universellen Gaskonstante R und dem Bedeckungsgrad $\theta_{i,j}$ der Komponente i im Festkörper des Volumenelements j . Der verwendeten Stoff- und Wärmeübergangskoeffizienten werden aus der Sherwood-Zahl Sh (Gleichung (6.10)) bzw. Nusselt-Zahl Nu (Gleichung (6.11)) berechnet. Dabei ist die charakteristische Länge L hier der Durchmesser des kreisförmigen Kanals, D_i der Gasphasendiffusionskoeffizient nach [Fuller1966] und λ der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient von Stickstoff.

$$Sh_j = \frac{\beta_{i,j} L}{D_i} \quad (6.10)$$

$$Nu_j = \frac{\alpha_j L}{\lambda} \quad (6.11)$$

Aufgrund der Analogie zwischen Stoff- und Wärmetransport werden die Sherwood- und Nusselt-Zahl gleichgesetzt. Die Nusselt-Zahl kann mit der Graetz-Zahl Gz nach [Tronconi1992] für ein Strömungsprofil, das sich in einem zylindrischen Kanal entwickelt, nach Gleichung (6.12) berechnet werden.

$$Nu_j = 3.657 + 8.827 \left(\frac{1000}{Gz_j}\right)^{-0.545} \exp\left(-\frac{48.2}{Gz_j}\right) \quad (6.12)$$

Die Graetz-Zahl lässt sich nach [Hayes2021] über die charakteristische Länge L , der Reynolds-Zahl Re , der Prandtl-Zahl Pr und dem Abstand z_j zum Kanaleingang durch Gleichung (6.13) bestimmen.

$$Gz_j = LRePr \frac{1}{z_j} \quad (6.13)$$

Für die Prandtl-Zahl wird der Wert für Luft verwendet und die Reynolds-Zahl kann nach [Baerns2013] mit der Gleichung (6.14) über die Strömungsgeschwindigkeit u , die charakteristische Länge L und die kinematische Viskosität ν berechnet werden. Da Stickstoff die Hauptkomponente der Gaszusammensetzung ist, wird dessen Wert für die kinematische Viskosität gewählt.

$$Re = \frac{uL}{\nu} \quad (6.14)$$

6.2 Random-Walk-Modell

Im Folgenden ist der Aufbau des Random-Walk-Modells in MATLAB ausgeführt. Es basiert auf den Modellbeschreibungen wie sie in [NAKASHIMA2007], [Kishimoto2009] und [Kishimoto2011] veröffentlicht sind. Das Modell wird in dieser Arbeit zur Bestimmung der effektiven Diffusivität in der SCR-Washcoatschicht verwendet und mit den Ergebnissen aus GeoDict® 2022 und TauFactor verglichen. Diese beiden Programme basieren nicht auf Random Walk, sondern lösen den diffusiven Fluss in den offenen Poren der Geometrie und beschreiben somit die vorliegenden physikalischen Prozesse. Im Gegensatz dazu ist der Random Walk ein statistischer Prozess, bei dem eine Vielzahl von Teilchen oder Partikeln ausgewertet werden, sodass eine repräsentative Aussage über die betrachtete Geometrie getroffen werden kann. Die Ergebnisse sind in Kapitel 7.2 aufgeführt.

Voraussetzung für das Random-Walk-Modell ist die Verwendung einer voxelbasierten 3D-Struktur in Form einer 3D Matrix. In diesem Fall ist eine Unterteilung in zwei Phasen vorgesehen – Feststoff und Pore, auch als *solid* bzw. *void* bezeichnet. Die jeweilige Phase wird mit einem Farbcode verbunden – weiß bzw. schwarz – und entsprechend in der 3D Matrix hinterlegt. Dies ist notwendig, da der Random Walk innerhalb der Voxelstruktur stattfindet und die betrachteten Random Walker von Voxel zu Voxel springen. Damit die Random Walker genau von einem Voxel zu einem direkt über die Fläche, nicht aber Kante oder Ecke, angrenzenden Voxel springen, wird die mittlere quadratische Verschiebung $\langle r^2(t) \rangle$ eines dreidimensionalen Schritts auf das Quadrat der Kantenlänge eines Voxels gesetzt. Der entsprechende Zeitschritt ergibt sich dann nach Gleichung (6.15) aus der mittleren quadratischen Verschiebung $\langle r^2(t) \rangle$ und dem Diffusionskoeffizienten D :

$$dt = \frac{\langle r^2(t) \rangle}{6D} \quad (6.15)$$

Zur Vorbereitung für den Random Walk werden die Random Walker mit Hilfe der MATLAB-Funktion *randi* zufällig auf die als Pore definierten Voxel verteilt. Jetzt wird der Random Walk für eine festgelegte Anzahl von Schritten durchgeführt. In jedem Schritt wird für alle Random Walker mit *randi* zufällig eine der sechs möglichen Richtungen gewählt, wie in Abbildung 16 dargestellt.

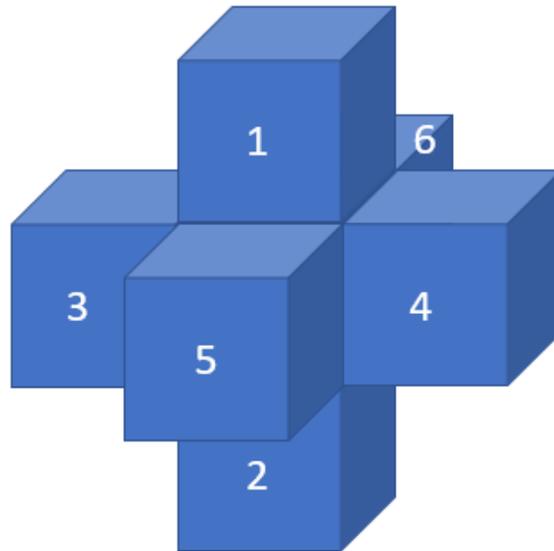


Abbildung 16 Die sechs möglichen Richtungen beim Random Walk in der Voxelstruktur. Ausgangspunkt ist der zentrale, eingeschlossene Voxel.

Nach jedem Schritt wird geprüft, ob sich der Random Walker außerhalb der Voxelstruktur befindet, also ob er in einer der drei Dimensionen die entsprechende Anzahl Voxel über- (größer als die maximale Anzahl Voxel in der Dimension) oder unterschreitet (kleiner als null). Da die Voxelstruktur an ihren Rändern gespiegelt wird, um die Kontinuität der Random Walker zu gewährleisten, werden zwei Variablen für die Bestimmung der Position benötigt. Eine Variable beschreibt die tatsächliche (absolute) Position in Relation zur Startposition zu Beginn des Random Walks und wird zur Berechnung der mittleren quadratischen Abweichung verwendet. Diese Variable ändert sich entsprechend bei Überschreitung der Symmetriefläche. Zusätzlich wird beim nächsten Schritt die Richtung bei Anpassung dieser Variablen gespiegelt, da aufgrund der Symmetriebedingung die Bewegungsrichtung bezogen auf die originale Voxelstruktur gespiegelt wird. Die andere Variable beschreibt die relative Position des Random Walkers in der ursprünglichen Voxelstruktur und dient der Überprüfung, ob der Zielvoxel *solid* oder *void* ist und ändert sich im Falle einer Überschreitung der Symmetriefläche nicht.

In der Anwendung bedeutet dies beispielhaft, dass bei einem eindimensionalen Schritt +1 eines Random Walkers im 1000. Voxel mit der maximalen Voxelanzahl 1000 in der betrachteten Dimension sich die tatsächliche Position auf das 1001. Voxel ändert (absolute Position). Aufgrund der Spiegelsymmetrie entspricht dieses Voxel der Position des 1000. Voxels bezogen auf die originale Voxelstruktur (relative

Position). Bei einem weiteren Schritt -1 ist nun die Position der 999. Voxel in der ursprünglichen Voxelstruktur. Dies entspricht aber der tatsächlichen Position des (gespiegelten) 1002. Voxels. Für die tatsächliche Position 1001 nach dem ersten Schritt muss also die Schrittrichtung für den zweiten Schritt umgekehrt werden, d.h. auf +1 (1001+1=1002). Erreicht wird diese symmetriebedingte Änderung durch eine Multiplikation mit -1 für die Schrittrichtung der tatsächlichen Position bei jedem Überschreiten einer der Symmetrieebenen.

Anschließend wird überprüft, ob sich die Random Walker nach dem Schritt in einem *solid* oder *void* Voxel befinden. Alle Random Walker, die sich nach dem Schritt in einem *solid* Voxel befinden, werden auf ihre Position vor dem Schritt zurückgesetzt. Für die anderen, die sich nach dem Schritt in einem *void* Voxel befinden, wird die neue Position übernommen. Nach Abschluss dieser Überprüfungen wird der nächste Schritt auf die gleiche Weise durchgeführt.

Die Überprüfungen und Entscheidungen nach jedem Schritt sind in Abbildung 17 schematisch dargestellt.

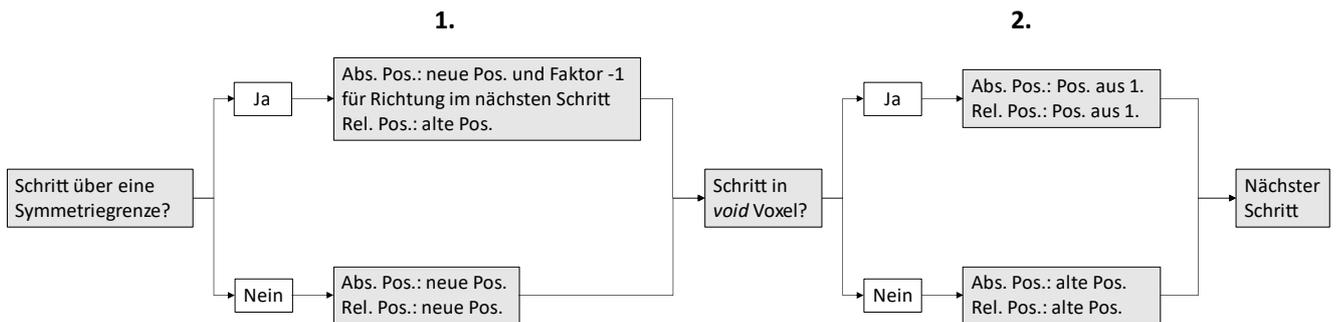


Abbildung 17 Schematischer Darstellung der Überprüfungen und Entscheidungen nach jedem Schritt im Random Walk Modell,

Die mittlere quadratische Verschiebung wird dreidimensional als $\langle r^2(t) \rangle$ nach Gleichung (6.16) sowie eindimensional als $\langle x^2(t) \rangle$, $\langle y^2(t) \rangle$ und $\langle z^2(t) \rangle$ nach den Gleichungen (6.17), (6.18) und (6.19) für die entsprechenden Dimensionen x, y und z der Voxelstruktur berechnet. Dabei entspricht n der Anzahl Random Walker; $x_i(t)$, $y_i(t)$ sowie $z_i(t)$ sind die kartesischen Koordinaten des i -ten Random Walkers zum Zeitpunkt t .

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [\{x_i(t) - x_i(0)\}^2 + \{y_i(t) - y_i(0)\}^2 + \{z_i(t) - z_i(0)\}^2] \quad (6.16)$$

$$\langle x^2(t) \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \{x_i(t) - x_i(0)\}^2 \quad (6.17)$$

$$\langle y^2(t) \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \{y_i(t) - y_i(0)\}^2 \quad (6.18)$$

$$\langle y^2(t) \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \{y_i(t) - y_i(0)\}^2 \quad (6.19)$$

Aus den mittleren quadratischen Verschiebungen wird der effektive Diffusivitätsfaktor $D_{\text{eff}}/D_{\text{gas}}$ nach Gleichung (6.20) berechnet. Analog gilt die Gleichung auch für effektive Diffusion entlang einer Dimension. $\langle r^2(t) \rangle$ ergibt sich nach Gleichung (6.21) abhängig von der Anzahl betrachteter Dimensionen N .

$$\frac{D_{\text{eff}}}{D_{\text{gas}}} = \frac{\langle r_{\text{eff}}^2(t) \rangle}{\langle r^2(t) \rangle} \quad (6.20)$$

$$\langle r^2(t) \rangle = 2NDt \quad (6.21)$$

6.3 2D-axialsymmetrisches Modell eines Ammoniakschlupfkatalysators

In diesem Kapitel wird das 2D-axialsymmetrische Modell in COMSOL Multiphysics® Version 5.4 und 6.1 (im Anschluss nur als COMSOL bezeichnet) beschrieben, welches zur Validierung des 2D+1D-Modells (siehe Kapitel 6.4) dient. Für den Fall, dass der Kanalquerschnitt symmetrisch kreisförmig ist, sollten beide Modelle übereinstimmen. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Kapitel 7.3.1 beschrieben. Die betrachtete Geometrie des 2D-axialsymmetrischen Modells ist in Abbildung 18 dargestellt.

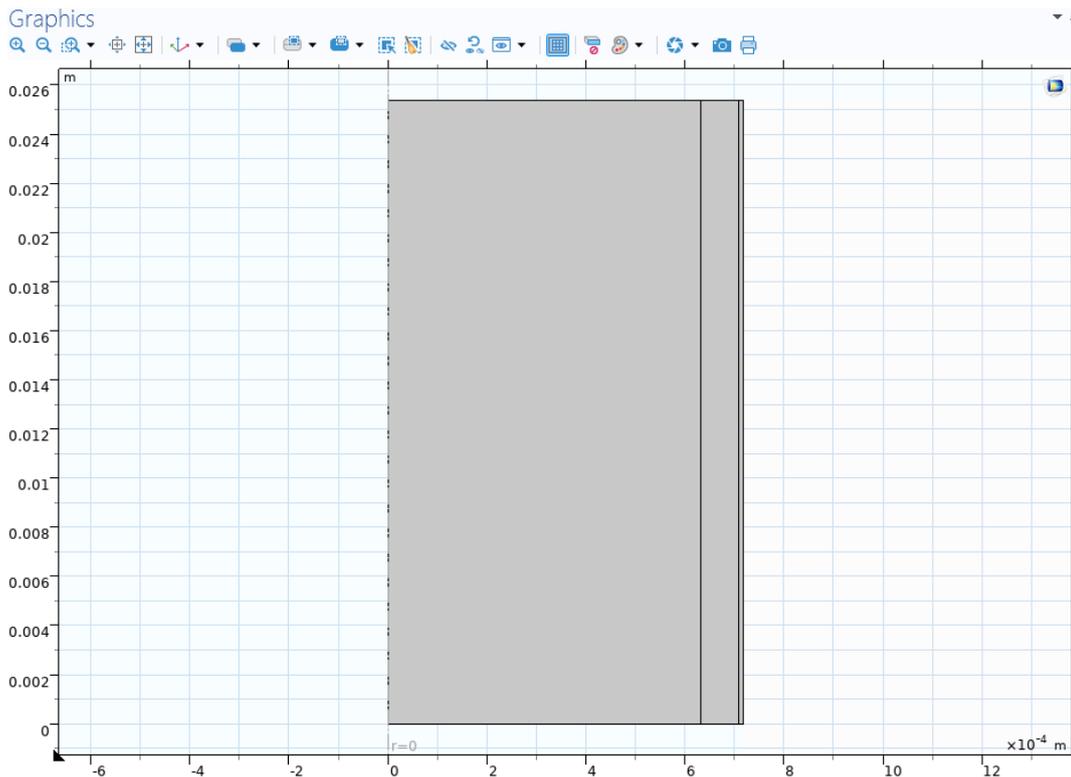


Abbildung 18 Überblick der Geometrie des 2D-axialsymmetrischen Modells. Die x-Achse stellt die radiale und die y-Achse die axiale Dimension dar. Von der Symmetrieachse bei $r=0$ (gestrichelte Linie entlang der y-Achse) in radiale Richtung (nach außen entlang x) ausgehend befindet sich zunächst der offene Kanal, dann die obere Washcoatschicht und dann die untere Washcoatschicht.

Zur Lösung des Geschwindigkeitsfeldes wird in COMSOL eine ausgebildete laminare Strömung verwendet. Die Gleichungen (6.22) und (6.23) sind daher vereinfachte Formen der Navier-Stokes-Gleichungen mit der Dichte ρ , der Geschwindigkeit u , Viskosität μ , Temperatur T und Volumenkräftdichte F (z.B. Gravitation).

$$\rho \nabla u = 0 \quad (6.22)$$

$$\rho(u \cdot \nabla)u = \nabla[-pI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T)] + F \quad (6.23)$$

Die laminare Strömung wird ausschließlich auf die Gasphase angewandt. Als Einlauf dient die untere Begrenzung der Gasphase, an der eine konstante Strömungsgeschwindigkeit vorgegeben wird. Am Auslass, der rechten Begrenzung des Ausströmbereichs, wird ein konstanter Druck vorgegeben. An den Grenzen zu der Washcoatphase wird eine *No-Slip*-Bedingung sowie an der linken Grenze der Geometrie eine Axialsymmetriebedingung angewandt. Die verwendete Viskosität und Dichte des Fluids entsprechen denen von Stickstoff in COMSOL.

Die Konzentration c_i einer Spezies i wird über *transport of diluted species* (tds) gelöst und bezieht sich sowohl auf Gas- als auch Washcoatphase. Das verwendete Geschwindigkeitsprofil u entspricht der Lösung der laminaren Strömung. Die zu lösende Gleichung (6.24) beinhaltet einen Diffusionsterm

abhängig vom phasenspezifischen Diffusionskoeffizienten $D_{i,j}$, einen Konvektionsterm mit dem Geschwindigkeitsfeld und einen Quellterm \dot{s} .

$$\nabla(-D_{i,j}\nabla c_i) + u\nabla c_i = \dot{s}_i \quad (6.24)$$

Der Quellterm \dot{s} ist Null für die Gasphase und die obere Washcoatphase, da die Reaktion ausschließlich in der unteren Washcoatphase stattfindet. Für den Quellterm im unteren Washcoat wird eine Reaktion 1. Ordnung mit der Reaktionsrate k nach Gleichung (6.25) verwendet.

$$\dot{s}_i = -kc_i \quad (6.25)$$

An den Grenzen zu der Substratphase wird eine *No-Slip*-Bedingung sowie an der linken Grenze der Geometrie eine Axialsymmetriebedingung angewandt. Am Einlass auf der unteren Seite der Gasphase wird nach Gleichung (6.26) ein Diffusionsfluss j über eine Danckwerts-Randbedingung mit der Konzentration c_0 vorgegeben.

$$j_i = uc_{i,0} - uc_i \quad (6.26)$$

Der Auslass an der oberen Begrenzung der Gasphase wird so definiert, dass keine Diffusion zurück in die Geometrie stattfindet. Dies wird erreicht, indem der Diffusionsfluss j zurück in die Geometrie auf null gesetzt wird.

6.4 2D+1D-COMSOL-Modell eines Ammoniakschlupfkatalysators

In diesem Kapitel wird das in dieser Arbeit verwendete 2D+1D-Ammoniakschlupfkatalysatormodell in COMSOL beschrieben, welches zur Untersuchung der Diffusion durch mehrere Katalysatorschichten und des Einflusses der radialen Washcoatverteilung auf die Katalysatorleistung dient. Die Ergebnisse sind in Kapitel 7.3 aufgeführt.

Üblicherweise sind Modelle zur Beschreibung von Monolithreaktoren wie in der Autoabgaskatalyse auf einen Kanal beschränkt, um die Komplexität der Modelle und den damit verbundenen Rechenaufwand zu reduzieren. Die Lösung des einen Kanals wird dann unter Annahme, dass alle Kanäle identisch sind, auf den gesamten Monolithen hochskaliert. Der einzelne Kanal wird typischerweise als 1D+1D-Modell – 1D in radialer und 1D in axialer Richtung – gelöst, um die Komplexität weiter zu reduzieren. [Scheuer2012b] Dies bietet den Vorteil, dass Simulationen innerhalb von Sekunden bis wenigen Minuten durchgeführt werden können. Da diese Modelle den Kanal in radialer (und axialer) Richtung

nur eindimensional auflösen, können ausschließlich homogene Verteilungen des Katalysators mit einer fixen Schichtdicke auf den Kanalwänden simuliert werden. Dennoch werden 1D+1D-Modelle zur Simulation realer Katalysatoren mit realen Kanalgeometrien und Washcoatverteilungen verwendet.

Im Folgenden wird der Aufbau eines 2D+1D-Modells eines Ammoniak-schlupfkatalysators mit zwei Washcoatschichten (AOC und SCR) in COMSOL beschrieben. Dieses Modell ist in der Lage, das Geschwindigkeitsprofil der Gasphase abhängig von der Geometrie des Kanalquerschnitts, die radiale Diffusion von Gasphase zu Washcoat und innerhalb der jeweiligen Phase sowie die Speziesbildungs- und -verbrauchsrate der Gasspezies in den Washcoatschichten zu berechnen. Die axiale Diffusion wird nicht berücksichtigt.

Das Geschwindigkeitsprofil wird als ausgebildetes laminares Profil mit einer mittleren Geschwindigkeit u_0 angenommen. Eventuelle Änderungen aufgrund von Reaktionen und damit einhergehenden Zusammensetzungsänderungen innerhalb der Gasphase werden vernachlässigt, da die Reaktanden in geringer Konzentration vorliegen und sich die Zusammensetzung daher in guter Näherung nicht ändert. Dementsprechend muss lediglich ein stationäres Geschwindigkeitsprofil für die Kombination aus Gasphasenzusammensetzung zu Beginn einer Simulation, Kanalgeometrie und Temperatur berechnet werden. Dies kann um einen weiteren Parameter reduziert werden, da unter Annahme des idealen Gasgesetzes die Geschwindigkeit proportional zur Temperatur ist. Diese Annahme ist für die betrachteten Bedingungen von 150 °C bis 500 °C und 1 bar Druck erfüllt. Das Geschwindigkeitsprofil u wird nach Gleichung (6.27) als partielle Differentialgleichung mit dem Laplace-Operator Δ in COMSOL gelöst.

$$\Delta u = f \quad (6.27)$$

Diese Methode zur Berechnung wird verwendet, da sie für Geometrien mit beliebigem Querschnitt des offenen Kanals ein laminares Geschwindigkeitsprofil liefert. Der Quellterm f wird dabei willkürlich gewählt, denn das resultierende Profil ist zu jeder gewünschten mittleren Geschwindigkeit u_0 skalierbar. Das verwendete Geschwindigkeitsprofil ergibt sich daher aus der gewünschten mittleren Geschwindigkeit u_0 sowie der berechneten mittleren Geschwindigkeit \bar{u} und dem zugehörigen Profil u_{calc} bezüglich des Quellterms f nach Gleichung (6.28).

$$u = \frac{u_0}{\bar{u}} u_{calc} \quad (6.28)$$

Für die Gasphase im offenen Kanal wird als Startwert u_0 angegeben und an dem Übergang zum Washcoat eine Dirichlet-Randbedingung mit $u = 0$ gesetzt. Die Konvektion wird in den Washcoatphasen

ebenfalls auf 0 gesetzt, daher muss Gleichung (6.27) ausschließlich im offenen Kanal gelöst werden. Die mittlere Geschwindigkeit \bar{u} wird integral für den offenen Kanalquerschnitt nach Gleichung (6.29)

$$\bar{u} = \frac{\int u \, dA}{\int dA} \quad (6.29)$$

mit der Geschwindigkeit u und der Querschnittsfläche A des offenen Kanals berechnet. Für das axiale Konzentrationsprofil wird die sogenannte Mixing Cup Konzentration c_{mix} verwendet. Diese berechnet sich nach Gleichung (6.30) mit der Geschwindigkeit u und der Konzentration c .

$$c_{mix} = \frac{\int cu \, dA}{\int u \, dA} \quad (6.30)$$

Für die Gasphasenspezies des ASC werden Konvektion in axialer, Diffusion in radialer Richtung und Reaktion in den entsprechenden Washcoatphasen gelöst (siehe Abbildung 19).

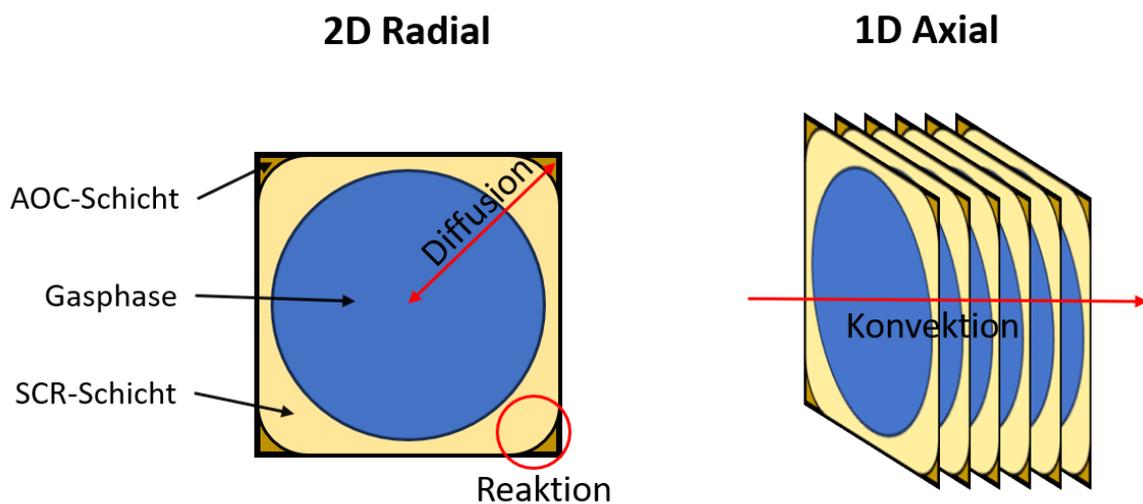


Abbildung 19 Rechengomäne des 2D+1D COMSOL Modells.

Der Konvektionsterm verwendet dabei das angepasste Geschwindigkeitsprofil u aus Gleichung (6.28). In 1D+1D Modellen wird der Massentransfer in der Gasphase typischerweise über spezifische Sherwood-Zahl Zusammenhänge bezüglich der Kanalgeometrie (z.B. kreisförmig oder quadratisch) gerechnet. In diesem 2D+1D Modell wird der radiale Stofftransport über Diffusion aufgelöst. Die verwendeten Diffusionskoeffizienten (in der Bulkphase) der Gasspezies werden wie im 1D+1D Monolithreaktormodell (siehe Kapitel 6.1) nach [Fuller1966] berechnet. In Gleichung (6.31) ist die zu lösende partielle Differentialgleichung der Gasspezies i dargestellt.

$$u \frac{\partial c_i}{\partial z} - D_{i,j} \frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} = \dot{s}_i \quad (6.31)$$

z entspricht der axialen Koordinate des Kanals und es wird bis zu der Länge des betrachteten Katalysators integriert. Der Diffusionskoeffizient $D_{i,j}$ der Spezies i in der Layer j ist dabei der Gasphasendiffusionskoeffizient multipliziert mit dem Verhältnis aus Porosität ε_j und Tortuosität τ_j der entsprechenden Layer j (entfällt in der Gasphase), siehe Gleichung (2.1). Der Quellterm \dot{s}_i ist in der Gasphase null und in den Washcoatschichten die jeweilige Bildungs- bzw. Verbrauchsrate der Gasphasenspezies i . Diese Raten werden extern in MATLAB aus Splines (siehe Kapitel 6.7) mit der Temperatur und den Konzentrationen der Spezies als Input berechnet. In COMSOL wird für Gleichung (6.31) die *physics* Konvektions-Diffusions Gleichung gelöst (Gleichung (6.32)). Zu beachten ist dabei, dass diese fix von ∂t abhängt, d.h. auch in der Zeit integriert wird. In COMSOL kann nicht verändert werden, dass zeitlich und nicht örtlich integriert wird. Deshalb ist eine Verknüpfung der Zeit t in Sekunden mit der örtlichen Koordinate z in Metern notwendig, sodass gilt $t = z$. Der Konvektionskoeffizient β wird auf null gesetzt, da dieser Term nicht benötigt wird, um Gleichung (6.31) darzustellen. Mit $d_a = u$, $c = D_{i,j}$ und $f = \dot{s}_i$ stimmen beide Gleichungen überein und Gleichung (6.32) kann in COMSOL gelöst werden.

$$d_a \frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-c \nabla c_i) + \beta \cdot \nabla c_i = f \quad (6.32)$$

Als Randbedingung wird eine *no flux* Bedingung an den äußeren Grenzen der Geometrie gewählt, d.h. es gibt keinen Austausch zwischen Washcoat und Substratwand, während der Austausch zwischen Gas- und Washcoatphasen durch eine Kontinuitätsbedingung an den inneren Grenzen gewährleistet wird.

6.5 2D-Porenskalenmodell eines Filters

In dieser Arbeit wird ein 2D-Porenskalenmodell eines Partikelfilters erstellt, um den Einfluss der Umgebung eines Washcoats auf dessen Umsatz und den Einfluss von Diffusion auf Skala der Substratwand zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Kapitel 7.4 aufgeführt.

In katalytischen Filtern ist der Washcoat in den (im Vergleich zu dem porösen Washcoat) größeren Poren der Substratwände zwischen den Kanälen aufgebracht, daher muss zusätzlich zur Washcoatdiffusion die Konvektion und Diffusion durch die Poren der Substratwände berücksichtigt werden. In Modellen für solche Katalysatorsysteme werden üblicherweise Effektivmodelle eingesetzt, um die notwendige Rechenleistung- und Zeit möglichst gering zu halten. Anhand des 2D-Porenskalenmodells werden die

auf tretenden Effekte untersucht und in ein schnelles Ersatzmodell übertragen, welches in der Lage ist, die Ergebnisse des komplexeren Modells zu reproduzieren.

Als Basis für das Porenskalenmodell wird wie in der Arbeit von Robert Greiner [Greiner2022] die Porengeometrie aus dem COMSOL Beispiel 488 für Strömung auf Porenskala verwendet (<https://www.comsol.de/model/pore-scale-flow-488>). Diese Geometrie, dargestellt in Abbildung 20, basiert auf einer 2D-REM-Aufnahme aus den Arbeiten von [KELLER1997], [Auset2004] und [Sirivithayapakorn2003].

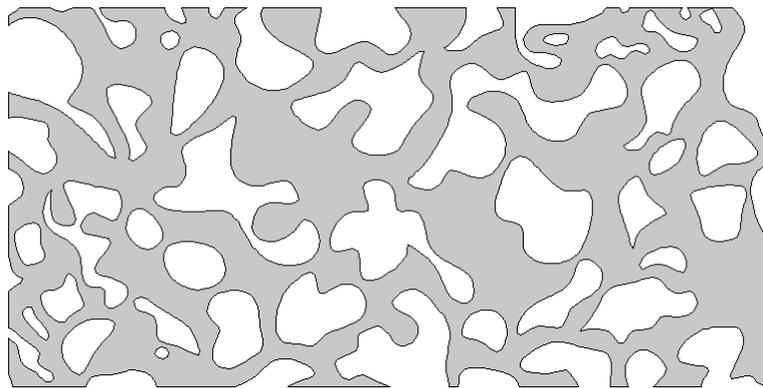


Abbildung 20 Porengeometrie aus dem COMSOL Beispiel 488. Sie basiert auf einer 2D-REM-Aufnahme aus den Arbeiten von [KELLER1997], [Auset2004] und [Sirivithayapakorn2003]. Die Gasphase ist grau, der Feststoff weiß.

Für das in dieser Arbeit verwendete 2D-Porenskalenmodell wird zusätzlich zu den beiden vorhandenen Phasen – Gas- und Substratphase – noch eine Katalysatorphase, auch Washcoat genannt, eingefügt. Der Washcoat ist ungleichmäßig auf das Substrat aufgetragen und macht ca. 15 % der Fläche des Porensystems aus. Die Anpassung der Geometrie erfolgt in COMSOL mit Hilfe von Bézierkurven durchgeführt, damit keine Artefakte durch die Auflösung von z.B. Pixeln auftreten. Diese würden die Phasengrenzen kantig erscheinen lassen und dadurch die Grenze vergrößern. Anschließend wird das System so skaliert, dass die Höhe $dy = 150 \mu\text{m}$ und die Breite $dx_2 = 300 \mu\text{m}$ betragen. An die linke und rechte Seite werden noch ein Einström- respektive Ausströmbereich mit der gleichen Höhe dy und einer Breite von $dx_1 = dx_3 = 100 \mu\text{m}$ angefügt. Diese dienen der Ausbildung des Strömungsprofils. In Abbildung 21 ist die finale Geometrie des 2D-Porenskalenmodells dargestellt. Die Gasphase, bestehend aus der offenen Pore und den Einström- sowie Ausströmbereichen, ist grau gekennzeichnet. Die Substratphase ist weiß und die Katalysatorphase blau.

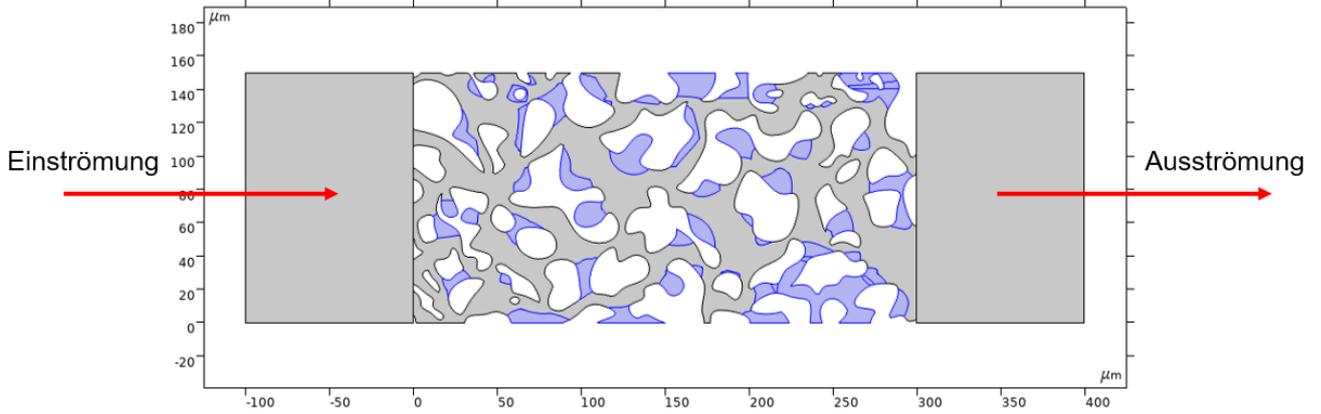


Abbildung 21 Geometrie des 2D-Modells. Die Höhe dy ist $150 \mu\text{m}$. Von links nach rechts: der Einströmbereich mit einer Breite dx_1 von $100 \mu\text{m}$, das Porensystem mit einer Breite dx_2 von $300 \mu\text{m}$ und der Ausströmbereich mit einer Breite dx_3 von $100 \mu\text{m}$. In blau hervorgehoben ist der Washcoat mit der Gesamtfläche A_{wc} . Die Gasphase entspricht der grauen Fläche mit der Teilfläche A_{pore} ohne den Ein- bzw Ausströmbereich. Der mittlere Bereich (Porensystem) inklusive des weißen Substratphase hat die Fläche $A_{porensystem}$ (entspricht $dy \cdot dx_2$).

Zur Lösung des Geschwindigkeitsfeldes wird in COMSOL eine Kriechströmung, auch Stokes-Strömung genannt, verwendet. Die zu lösenden Gleichungen (6.33) und (6.41) sind daher vereinfachte Formen der Navier-Stokes-Gleichungen mit der Dichte ρ , der Geschwindigkeit u , Viskosität μ , Temperatur T und Volumenkraftdichte F (z.B. Gravitation).

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = \nabla[-pI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T)] + F \quad (6.33)$$

$$\rho \nabla u = 0 \quad (6.34)$$

Die Stokes-Strömung wird ausschließlich auf die Gasphase angewandt. Als Einlauf dient die linke Begrenzung des Einströmbereichs an der eine konstante Strömungsgeschwindigkeit vorgegeben wird. Am Auslass, der rechten Begrenzung des Ausströmbereichs, wird ein konstanter Druck vorgegeben. An den Grenzen zu der Washcoat- und Substratphase wird eine *No-Slip*-Bedingung sowie an den tangentialen Grenzen der Geometrie eine Symmetriebedingung angewandt.

Die Konzentration c_i einer Spezies i wird über *transport of diluted species* (tds) gelöst und bezieht sich sowohl auf Gas- als auch Washcoatphase. Das verwendete Geschwindigkeitsprofil u entspricht der Lösung der Stokes-Strömung. Die zu lösende Gleichung (6.35) beinhaltet einen Diffusionsterm abhängig vom Diffusionskoeffizienten D , einen Konvektionsterm mit dem Geschwindigkeitsfeld und einen Quellterm \dot{s} .

$$\nabla(-D_i \nabla c_i) + u \nabla c_i = \dot{s}_i \quad (6.35)$$

Der Quellterm R ist null für die Gasphase im Porenraum, da die Reaktion ausschließlich in der Washcoatphase stattfindet. Für den Quellterm im Washcoat wird eine Reaktion 1. Ordnung mit der Reaktionsrate k nach Gleichung (6.36) verwendet.

$$\dot{s}_i = -kc_i \quad (6.36)$$

An den Grenzen zu der Substratphase wird eine *No-Slip*-Bedingung sowie an den tangentialen Grenzen der Geometrie eine Symmetriebedingung angewandt. Am Einlass auf der linken Seite des Einströmbereichs wird nach Gleichung (6.37) ein Diffusionsfluss j über eine Danckwerts-Randbedingung mit der Konzentration c_0 vorgegeben.

$$j_i = uc_{i,0} - uc_i \quad (6.37)$$

Der Auslass an der rechten Begrenzung des Ausströmbereichs, wird so definiert, dass keine Diffusion zurück in die Geometrie stattfindet. Dies wird erreicht, indem der Diffusionsfluss j zurück in die Geometrie auf null gesetzt wird.

6.6 Kinetische Modelle

In diesem Kapitel werden die verwendeten kinetischen Modelle zur Simulation der Ammoniak- und CO-Oxidation in der unteren Schicht eines ASCs sowie der selektiven, katalytischen Reduktion in der oberen Schicht eines ASCs beschrieben.

6.6.1 Kinetisches Modell der Ammoniakoxidation

Das kinetische Modell der Ammoniakoxidation wird für die Simulation der AOC-Schicht zur Validierung der Diffusionskoeffizienten aus der Bestimmung anhand Umsatzexperimenten benötigt (siehe Kapitel 7.1.3). Weiterhin wird es im 2D+1D-COMSOL Modell (siehe Kapitel 6.4) zur Validierung gegen das 1D+1D-Monolithreaktormodell (siehe Kapitel 6.1) verwendet, um den Einfluss von Diffusion durch mehrere Washcoatschichten sowie den Einfluss der radialen Washcoatverteilung zu untersuchen (siehe Kapitel 7.3.3 und 7.3.4).

Aufgrund der Relevanz der Ammoniakoxidation für das Ostwaldverfahren gibt es heute eine Vielzahl von kinetischen Modellen, sowohl globaler als auch elementarkinetischer Natur. Der elementarkinetische Ansatz von Krähnert [Kraehnert2005; Kraehnert2008] hat sich dabei aufgrund der Einbeziehung von NO-Adsorption bewährt. Dabei stehen zwei unterschiedliche aktive Zentren zur Verfügung, *hollow* (a oder h abgekürzt) und *top* (b oder t abgekürzt). Insbesondere für die Anwendung

in der Autoabgaskatalyse wurde der Mechanismus von Scheuer et al. [Scheuer2012a] um die Oxidation von NO zu NO₂ und dessen Adsorption/Desorption erweitert. Das Reaktionsnetz ist in Abbildung 22 schematisch dargestellt.

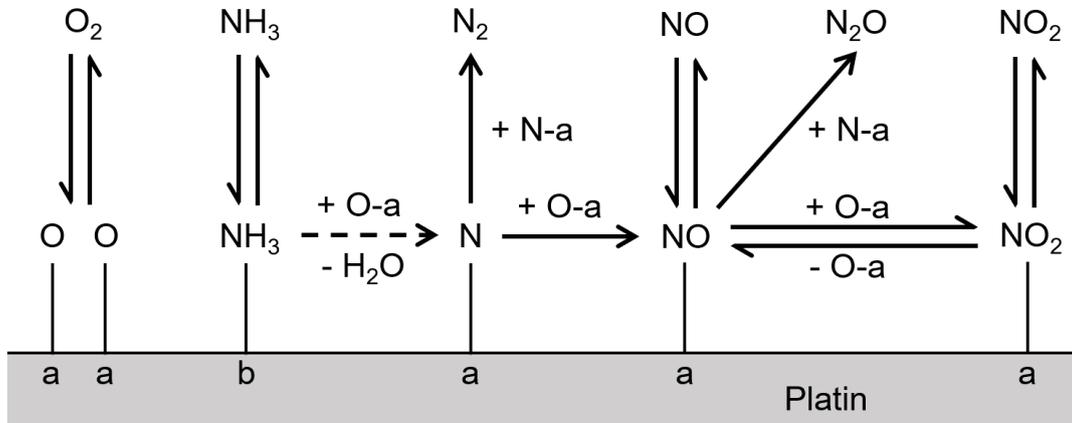


Abbildung 22 Schematische Darstellung des verwendeten Reaktionsnetzes zur Ammoniakoxidation.

Der gesamte Reaktionsmechanismus mit den 14 resultierenden Elementarreaktionen ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1 Reaktionsgleichungen des Mechanismus zur Ammoniakoxidation.

#	Reaktionsgleichung
R1	$\text{NH}_3 + \text{Pt-t} \rightarrow \text{Pt-t-NH}_3$
R2	$\text{Pt-t-NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{Pt-t}$
R3	$\text{O}_2 + 2 \text{Pt-h} \rightarrow 2 \text{Pt-h-O}_2$
R4	$2 \text{Pt-h-O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{Pt-h}$
R5	$\text{Pt-t-NH}_3 + 1.5 \text{Pt-h-O}_2 \rightarrow \text{Pt-h-N} + 1.5 \text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{Pt-h} + \text{Pt-t}$
R6	$\text{Pt-h-NO} \rightarrow \text{NO} + \text{Pt-h}$
R7	$\text{NO} + \text{Pt-h} \rightarrow \text{Pt-h-NO}$
R8	$2 \text{Pt-h-N} \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{Pt-h}$
R9	$\text{Pt-h-N} + \text{Pt-h-O} \rightarrow \text{Pt-h-NO} + \text{Pt-h}$
R10	$\text{Pt-h-N} + \text{Pt-h-NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2 \text{Pt-h}$
R11	$\text{Pt-h-NO} + \text{Pt-h-O} \rightarrow \text{Pt-h-NO}_2 + \text{Pt-h}$
R12	$\text{Pt-h-NO}_2 + \text{Pt-h} \rightarrow \text{Pt-h-NO} + \text{Pt-h-O}$
R13	$\text{Pt-h-NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{Pt-h}$
R14	$\text{NO}_2 + \text{Pt-h} \rightarrow \text{Pt-h-NO}_2$

Die Reaktionsraten r_j der Reaktion j werden nach Gleichung (6.38) berechnet.

$$r_j = \Gamma k_{0,j} \exp\left(-\frac{E_{A,j}}{RT}\right) \prod_i \theta_i^{v_{i,j}} \prod_i c_i^{v_{i,j}} \quad (6.38)$$

Dabei ist Γ die Konzentration der aktiven Zentren, $k_{0,j}$ und $E_{A,j}$ der präexponentielle Faktor und die Aktivierungsenergie der Reaktion j , θ_i der Bedeckungsgrad der Oberflächenspezies i , c_i ist die Konzentration der Gasphasenspezies i und $v_{i,j}$ der stöchiometrische Koeffizient der Spezies i in Reaktion j .

6.6.2 Kinetisches Modell der Selektiven Katalytischen Reduktion

Das kinetische Modell der Selektiven Katalytischen Reduktion (SCR) wird für die Simulation der SCR-Schicht zur Validierung der Diffusionskoeffizienten aus der Bestimmung anhand Umsatzexperimenten benötigt (siehe Kapitel 7.1.3). Weiterhin wird es im 2D+1D-COMSOL Modell (siehe Kapitel 6.4) zur Validierung gegen das 1D+1D-Monolithreaktormodell (siehe Kapitel 6.1) verwendet. Die Ergebnisse sind in Kapitel 7.3.3 aufgeführt.

Für die SCR stehen in der Literatur viele mitunter extensive Mechanismen zur Verfügung. Da in einem Zweisichtsystem mit einer AOC- und einer SCR-Schicht in beiden Washcoats die Speziesquellterme mit unterschiedlichen Mechanismen gelöst werden müssen, bietet es sich an, weniger komplexe kinetische Modelle zu verwenden. Aus diesem Grund wird für diese Arbeit ein angepasster Mechanismus des globalkinetischen Modells von Schuler et al. [Schuler2009] gewählt. In diesem gibt es lediglich eine Art von Adsorptionsplätzen und nur Ammoniak als adsorbierende Spezies, deren Bedeckungsgrad daher folgend allgemein als θ angegeben wird. Alle anderen Spezies werden in dem Mechanismus als Gase betrachtet.

In Gleichung (6.39) ist die Ratengleichung der NH_3 -Adsorption angegeben. Dabei ist $r_{\text{ads,NH}_3}$ die Adsorptionsrate, $k_{0,\text{ads}}$ der sogenannte Sticking-Koeffizient, c_{NH_3} die Gasphasenkonzentration von NH_3 und θ der Bedeckungsgrad von NH_3 .

$$r_{\text{ads,NH}_3} = k_{0,\text{ads}} \cdot c_{\text{NH}_3} \cdot (1 - \theta) \quad (6.39)$$

Die Desorptionsrate $r_{\text{des,NH}_3}$ ergibt sich nach Gleichung (6.40), einer Art Temkin-Isotherme, mit dem präexponentiellen Faktor $k_{0,\text{des}}$, der Aktivierungsenergie $E_{A,\text{des}}$, der universellen Gaskonstante R , der Temperatur T , dem Faktor γ und dem Bedeckungsgrad θ von NH_3 .

$$r_{\text{des,NH}_3} = k_{0,\text{des}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,\text{des}}}{RT} (1 - \gamma \cdot \theta)\right) \cdot \theta \quad (6.40)$$

In Gleichung (6.41) ist die Ratengleichung der NH₃-Oxidation angegeben. Dabei ist $r_{\text{NH}_3\text{-Ox}}$ die Oxidationsrate, $k_{0,\text{NH}_3\text{-Ox}}$ der präexponentielle Faktor, $E_{A,\text{NH}_3\text{-Ox}}$ die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, x_{O_2} der Molenbruch von O₂ in der Gasphase, ε der reaktionsabhängige Exponentialfaktor (bezogen auf die Referenzkonzentration von Sauerstoff von 6 %) und θ der Bedeckungsgrad von NH₃.

$$r_{\text{NH}_3\text{-Ox}} = k_{0,\text{NH}_3\text{-Ox}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,\text{NH}_3\text{-Ox}}}{RT}\right) \cdot \left(\frac{x_{\text{O}_2}}{0.06}\right)^\varepsilon \cdot \theta \quad (6.41)$$

Die NO-Oxidationsrate $r_{\text{NO-Ox}}$ ergibt sich nach Gleichung (6.42) mit dem präexponentiellen Faktor $k_{0,\text{NO-Ox}}$, der Aktivierungsenergie $E_{A,\text{NO-Ox}}$, der universellen Gaskonstante R , der Temperatur T , den Molenbrüchen x_{NO} von NO, x_{O_2} von O₂ und x_{NO_2} von NO₂ in der Gasphase und der Gleichgewichtskonstante K_{eq} .

$$r_{\text{NO-Ox}} = k_{0,\text{NO-Ox}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,\text{NO-Ox}}}{RT}\right) \cdot \left(x_{\text{NO}} \cdot x_{\text{O}_2}^{0.5} \cdot \frac{x_{\text{NO}_2}}{K_{\text{eq}}}\right) \quad (6.42)$$

In Gleichung (6.43) ist die Ratengleichung der sogenannten *fast SCR* angegeben. Dabei ist r_{fastSCR} die Reaktionsrate, $k_{0,\text{fastSCR}}$ der präexponentielle Faktor, $E_{A,\text{fastSCR}}$ die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, x_{NO} und x_{NO_2} die Molenbrüche von NO und NO₂ in der Gasphase, n_{NO} und n_{NO_2} die jeweiligen Exponentialfaktoren und θ der Bedeckungsgrad von NH₃.

$$r_{\text{fastSCR}} = k_{0,\text{fastSCR}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,\text{fastSCR}}}{RT}\right) \cdot x_{\text{NO}}^{n_{\text{NO}}} \cdot x_{\text{NO}_2}^{n_{\text{NO}_2}} \cdot \theta \quad (6.43)$$

Die Rate der NO₂-SCR $r_{\text{NO}_2\text{-SCR}}$ ergibt sich nach Gleichung (6.44) mit dem präexponentiellen Faktor $k_{0,\text{NO}_2\text{-SCR}}$, der Aktivierungsenergie $E_{A,\text{NO}_2\text{-SCR}}$, der universellen Gaskonstante R , der Temperatur T , dem Molenbruch x_{NO_2} von NO₂ in der Gasphase und dem Bedeckungsgrad θ von NH₃.

$$r_{\text{NO}_2\text{-SCR}} = k_{0,\text{NO}_2\text{-SCR}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,\text{NO}_2\text{-SCR}}}{RT}\right) \cdot x_{\text{NO}_2}^{n_{\text{NO}_2}} \cdot \theta \quad (6.44)$$

In Gleichung (6.45) ist die Ratengleichung der Standard-SCR angegeben. Dabei ist r_{NO} die Reaktionsrate, $k_{0,\text{NO}}$ der präexponentielle Faktor, $E_{A,\text{NO}}$ die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, c_{NO} die Konzentration von NO in der Gasphase, θ der Bedeckungsgrad von NH₃, n_{NO} und n_{θ} die jeweiligen Exponentialfaktoren, K_{NH_3} die Inhibierungskonstante von NH₃, $K_{\text{inhib-NO}_2}$ die Inhibierungskonstante von NO₂, $E_{A,\text{inhib-NO}_2}$ die Inhibierungsenergie von NO₂, x_{NO_2} und x_{O_2} die Molenbrüche von NO₂ und O₂ in der Gasphase und ε der reaktionsabhängige Exponentialfaktor.

$$r_{\text{NO}} = k_{0,\text{NO}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{A,NO}}}{RT}\right) \cdot \frac{c_{\text{NO}}^{n_{\text{NO}}} \cdot \theta^{n_{\theta}}}{1 + K_{\text{NH}_3} \cdot \theta / (1 - \theta) + K_{\text{inhib-NO}_2} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{A,inhib-NO}_2}}{RT}\right) \cdot x_{\text{NO}_2}} \cdot \left(\frac{x_{\text{O}_2}}{0.06}\right)^{\varepsilon} \quad (6.45)$$

Die Rate der NH₃-Oxidation mit NO₂ $r_{\text{NH}_3\text{-NO}_2}$ ergibt sich nach Gleichung (6.46) mit dem präexponentiellen Faktor $k_{0,\text{NH}_3\text{-NO}_2}$, der Aktivierungsenergie $E_{\text{A,NH}_3\text{-NO}_2}$, der universellen Gaskonstante R , der Temperatur T , dem Molenbruch x_{NO_2} von NO₂ in der Gasphase, dem Exponentialfaktoren n_{NO_2} und dem Bedeckungsgrad θ von NH₃.

$$r_{\text{NH}_3\text{-NO}_2} = k_{0,\text{NH}_3\text{-NO}_2} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{A,NH}_3\text{-NO}_2}}{RT}\right) \cdot x_{\text{NO}_2}^{n_{\text{NO}_2}} \cdot \theta \quad (6.46)$$

In Gleichung (6.47) ist die Ratengleichung der N₂O-Bildung angegeben. Dabei ist $r_{\text{N}_2\text{O-f}}$ die Reaktionsrate, $k_{0,\text{N}_2\text{O-f}}$ der präexponentielle Faktor, $E_{\text{A,N}_2\text{O-f}}$ die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, x_{NO_2} und x_{NO} die Molenbrüche von NO₂ und NO in der Gasphase, Exponentialfaktoren n_{NO_2} der Exponentialfaktor bezüglich NO₂, θ der Bedeckungsgrad von NH₃, $K_{\text{inhib-NO}}$ die Inhibierungskonstante durch NO und $E_{\text{A,inhib-NO}}$ die Inhibierungsenergie von NO.

$$r_{\text{N}_2\text{O-f}} = k_{0,\text{N}_2\text{O-f}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{A,N}_2\text{O-f}}}{RT}\right) \cdot \frac{x_{\text{NO}_2}^{n_{\text{NO}_2}} \cdot \theta}{1 + K_{\text{inhib-NO}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{A,inhib-NO}}}{RT}\right) \cdot x_{\text{NO}}} \quad (6.47)$$

Die Rate der NH₃-Oxidation zu N₂O $r_{\text{NH}_3\text{-N}_2\text{O}}$ ergibt sich nach Gleichung (6.48) mit dem präexponentiellen Faktor $k_{0,\text{NH}_3\text{-N}_2\text{O}}$, der Aktivierungsenergie $E_{\text{A,NH}_3\text{-N}_2\text{O}}$, der universellen Gaskonstante R , der Temperatur T , den Molenbrüchen x_{O_2} und x_{NO} von O₂ und NO in der Gasphase, dem reaktionsabhängigen Exponentialfaktor ε , dem Bedeckungsgrad θ von NH₃ und der Konstante K_{NO} bezüglich NO.

$$r_{\text{NH}_3\text{-N}_2\text{O}} = k_{0,\text{NH}_3\text{-N}_2\text{O}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{A,NH}_3\text{-N}_2\text{O}}}{RT}\right) \cdot \left(\frac{x_{\text{O}_2}}{0.06}\right)^{\varepsilon} \cdot \theta \cdot (1 + K_{\text{NO}} \cdot x_{\text{NO}}) \quad (6.48)$$

In Gleichung (6.49) ist die Ratengleichung der NH₃-Oxidation zu NO angegeben. Dabei ist $r_{\text{NH}_3\text{-NO}}$ die Reaktionsrate, $k_{0,\text{NH}_3\text{-NO}}$ der präexponentielle Faktor, $E_{\text{A,NH}_3\text{-NO}}$ die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, x_{O_2} der Molenbruch von O₂ in der Gasphase, ε der reaktionsabhängige Exponentialfaktor und θ der Bedeckungsgrad von NH₃.

$$r_{\text{NH}_3\text{-NO}} = k_{0,\text{NH}_3\text{-NO}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{A,NH}_3\text{-NO}}}{RT}\right) \cdot \left(\frac{x_{\text{O}_2}}{0.06}\right)^{\varepsilon} \cdot \theta \quad (6.49)$$

Die Rate der Standard-SCR zu N₂O $r_{\text{StdSCR-N}_2\text{O}}$ ergibt sich nach Gleichung (6.50) mit dem präexponentiellen Faktor $k_{0,\text{StdSCR-N}_2\text{O}}$, der Aktivierungsenergie $E_{A,\text{StdSCR-N}_2\text{O}}$, der universellen Gaskonstante R , der Temperatur T , den Molenbrüchen x_{O_2} und x_{NO} von O₂ und NO in der Gasphase, den Exponentialfaktoren ε , n_{NO} und n_θ und dem Bedeckungsgrad θ von NH₃.

$$r_{\text{StdSCR-N}_2\text{O}} = k_{0,\text{StdSCR-N}_2\text{O}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,\text{StdSCR-N}_2\text{O}}}{RT}\right) \cdot \left(\frac{x_{\text{O}_2}}{0,06}\right)^\varepsilon \cdot x_{\text{NO}}^{n_{\text{NO}}} \cdot \theta^{n_\theta} \quad (6.50)$$

In Gleichung (6.51) ist die Ratengleichung der *fast SCR* zu N₂O angegeben. Dabei ist $r_{\text{fastSCR-N}_2\text{O}}$ die Reaktionsrate, $k_{0,\text{fastSCR-N}_2\text{O}}$ der präexponentielle Faktor, $E_{A,\text{fastSCR-N}_2\text{O}}$ die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, x_{NO} und x_{NO_2} die Molenbrüche von NO und NO₂ in der Gasphase, n_{NO} und n_{NO_2} die jeweiligen Exponentialfaktoren und θ der Bedeckungsgrad von NH₃.

$$r_{\text{fastSCR-N}_2\text{O}} = k_{0,\text{fastSCR-N}_2\text{O}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,\text{fastSCR-N}_2\text{O}}}{RT}\right) \cdot x_{\text{NO}}^{n_{\text{NO}}} \cdot x_{\text{NO}_2}^{n_{\text{NO}_2}} \cdot \theta \quad (6.51)$$

Der gesamte Reaktionsmechanismus mit den 13 resultierenden Reaktionen ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2 Reaktionsgleichungen des SCR-Mechanismus.

#	Reaktionsgleichung
R1	$\text{NH}_3 + * \rightarrow \text{NH}_3^*$
R2	$\text{NH}_3^* \rightarrow \text{NH}_3 + *$
R3	$\text{NO} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$
R4	$4\text{NH}_3^* + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 4^*$
R5	$4\text{NH}_3^* + 4\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 4^*$
R6	$2\text{NH}_3^* + \text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2^*$
R7	$6\text{NH}_3^* + 6\text{NO}_2 \rightarrow 6\text{N}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 6^* + 1,5\text{O}_2$
R8	$2\text{NH}_3^* + 3\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O} + 2^*$
R9	$2\text{NH}_3^* + 2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} + 2^*$
R10	$2\text{NH}_3^* + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} + 2^*$
R11	$4\text{NH}_3^* + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} + 4^*$
R12	$2\text{NH}_3^* + 2\text{NO} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} + 2^*$
R13	$2\text{NH}_3^* + \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} + 2^*$

6.6.3 Kinetisches Modell der CO-Oxidation

Das kinetische Modell der CO-Oxidation wird für die Bestimmung von Diffusivitäten anhand CO-Umsatzexperimenten benötigt (siehe Kapitel 7.1.2). Zur Simulation der CO-Oxidation im entsprechenden Washcoat wird ein globalkinetischer Ansatz gewählt, der auf kinetischen Studien von CO- und Propenoxidation auf Platinkatalysatoren basiert [Voltz1973]. Die Verbrauchsrate von CO r_{CO} ergibt sich nach Gleichung (6.52) mit den Molenbrüchen $x_{g,CO}$ und x_{g,O_2} von CO und O_2 in der Gasphase und der Ratenkonstante k_{CO} .

$$r_{CO} = -k_{CO} \cdot x_{g,CO} \cdot x_{g,O_2} \cdot \frac{0.011}{G} \quad (6.52)$$

G ist ein Inhibierungsterm der nach Gleichung (6.53) mit der Temperatur T , den Ratenkonstanten k_1 und k_2 berechnet wird.

$$G = T \cdot (1 + k_1 \cdot x_{g,CO})^2 \cdot (1 + k_2 \cdot x_{g,CO}^2) \quad (6.53)$$

Die Ratenkonstanten k_i ergeben sich nach Gleichung (6.54).

$$k_i = k_{0,i} \cdot \exp\left(\frac{E_{A,i}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (6.54)$$

Dabei ist R die universelle Gaskonstante und T_{ref} eine Referenztemperatur von 450 °C. Die jeweils verwendeten Präexponentiellen Faktoren $k_{0,i}$ und Aktivierungsenergien $E_{A,i}$ sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3 Kinetische Parameter der CO-Oxidation.

Parameter	Wert	Parameter	Wert / J/mol
$k_{0,CO}$	$1.08 \cdot 10^8 \text{ K mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$E_{A,CO}$	179200
$k_{0,1}$	$8.84 \cdot 10^3$	$E_{A,1}$	-3783
$k_{0,2}$	$1.94 \cdot 10^{11}$	$E_{A,2}$	-105808

6.7 Spline-Erstellung für das 2D+1D-COMSOL-Modell eines Ammoniakschlupfkatalysators

In diesem Kapitel wird die Spline-Erstellung für die Verwendung im 2D+1D-Modell eines Ammoniakschlupfkatalysators (siehe Kapitel 6.4) beschrieben. Die Splines dienen zur effizienten Berechnung der Speziesbildungs- und -verbrauchsrate in den einzelnen Washcoatschichten des ASC. Die Ergebnisse der Simulationen mit Splines sind in den Kapiteln 7.3.3 und 7.3.4.

Die Erstellung der Splines basiert auf der Arbeit von Döppel und Votsmeier [Döppel2022]. Da Reaktionsraten für Spezies mehrere Größenordnungen überspannen, wirkt sich das Mapping der Reaktionsraten mit logarithmisch skalierten Raten und Konzentration sowie invers skalierten Temperaturen positiv auf die Qualität der Interpolation aus. Dies funktioniert jedoch nur für strikt positive oder negative Quellterme bei den betrachteten Bedingungen, die ihr Vorzeichen nicht wechseln. Bei wechselnden Vorzeichen, d.h. wenn die Spezies je nach Bedingungen mal gebildet, mal verbraucht werden, können dennoch Splines auf diese Art erstellt werden, indem Vorwärts- und Rückwärtsraten separat voneinander gemappt werden. In dieser Arbeit werden Splines für zwei verschiedene Reaktionsnetzwerke im Zweischicht-ASC erstellt: die untere AOC-Schicht (siehe Kapitel 6.6.1) und die obere SCR-Schicht (siehe Kapitel 6.6.2).

Für die untere AOC-Schicht werden Splines mit 10 Breakpoints in pp-Form (siehe Kapitel 4.5) mit einer Integrationszeit von 10^6 s, einer relativen Toleranz von 10^{-6} und einer absoluten Toleranz von 10^{-50} verwendet. Die Splines der Speziesänderungsraten für NH_3 , N_2 , N_2O und NO_2 werden für typische Eingangsbedingungen zwischen 150 °C und 600 °C , 1 ppm und 1000 ppm für alle Spezies außer Sauerstoff sowie 1 % und 20% für Sauerstoff berechnet. Für NO_2 wurden zwei Splines erstellt, um sowohl dessen Verbrauch als auch dessen Bildung darstellen zu können. Die resultierende Änderungsrate ergibt sich aus deren Summe. NO bildet dabei die Bilanz und wird aus der Summe der anderen Speziesänderungsraten bestimmt. Um die Eingangsdaten der Splines möglichst ähnlich zu halten, werden die Temperaturen reziprok verwendet und die Konzentrationen logarithmiert.

Für die obere SCR-Schicht werden Splines mit 7 Breakpoints für alle Spezies außer NO_2 und N_2O mit respektive 12 und 5 Breakpoints in pp-Form (siehe Kapitel 4.5) mit einer Integrationszeit von 10^6 s, einer relativen Toleranz von 10^{-7} und einer absoluten Toleranz von 10^{-50} verwendet. Die Splines der Speziesänderungsraten für NH_3 , N_2 , N_2O und NO_2 werden für typische Eingangsbedingungen zwischen 150 °C und 600 °C , 1 ppm (NO_2 : 10^{-12} ppm) und 1000 ppm für alle Spezies außer Sauerstoff sowie 1 % und 20% für Sauerstoff berechnet. NO bildet dabei die Bilanz und wird aus der Summe der anderen Speziesänderungsraten bestimmt. Um die Eingangsdaten der Splines möglichst ähnlich zu halten, werden die Temperaturen reziprok verwendet und die Konzentrationen logarithmiert.

7.1 FIB-SEM-basierte Simulation von Porenkalendiffusion in SCR-Katalysatorschichten

In diesem Kapitel erfolgt die Bestimmung effektiver Diffusivitäten auf Basis der rekonstruierten 3D-Porenstruktur aus FIB-SEM Daten. Diese werden im Anschluss mit effektiven Diffusivitäten basierend auf simulierten CO- und NH₃-Oxidationsexperimenten sowie Werten aus der Literatur verglichen. Die Aufnahme der FIB-SEM-Tomographien, deren Bearbeitung sowie Teile der Diffusionssimulationen wurden in Kooperation mit dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Fachzeitschrift *Topics in Catalysis* publiziert. [Proff2023]

7.1.1 Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten der rekonstruierten 3D-Porenstruktur aus FIB-SEM Daten

Zum Erhalt der 3D-Porenstrukturen wurde nach Kapitel 5.1 vorgegangen. Abbildung 23 zeigt beispielhaft eine der rekonstruierten 3D-Voxelstrukturen aus FIB-SEM slice&view Tomographie (Cut 4). Für die Tomographien wurden Stücke aus einem monolithischen Katalysator präpariert. Dabei wurde darauf geachtet, dass auf der Substratwand beide Katalysatorschichten exponiert sind, sodass die obere SCR Washcoatschicht klar für die Messung identifiziert werden kann. Nach der Prozessierung und Ausrichtung des resultierenden Bilderstapels wird ein quaderförmiger Block des makroporösen Raums erhalten. Das Volumen eines kubischen Voxels aus der 3D Voxelstruktur beträgt $20 \times 20 \times 20 \text{ nm}^3$. Die gesamte 3D-Struktur setzt sich aus etwa 10^9 Voxeln mit einem Volumen von $20.28 \times 16.64 \times 29.28 \text{ } \mu\text{m}^3$ für das in Abbildung 23 dargestellte Beispiel zusammen.

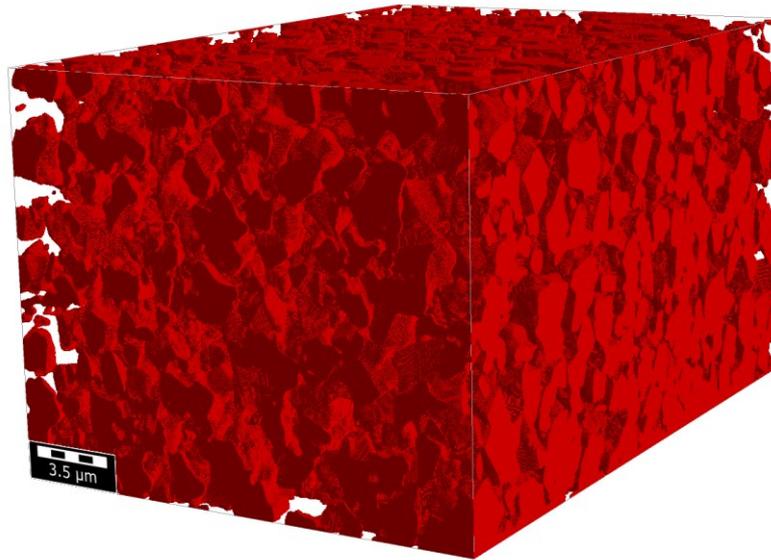


Abbildung 23 Rekonstruktion des Porenraums der SCR-Schicht eines monolithischen ASC-Katalysators mittels FIB-SEM Tomographie. Die Feststoffphase (*solid*) ist in Rot dargestellt. Diese Grafik ist am KNMF und INT des KIT entstanden.

Die Porosität der Struktur wird durch die Division der Anzahl Voxel des offenen Porenraums (*void*) durch die Gesamtzahl der Voxel berechnet. Die ermittelte Porosität der Beispielstruktur beträgt 51.3 %. Diffusionssimulationen werden durchgeführt, um den Tortuositätsfaktor der Domäne zu bestimmen. Der Tortuositätsfaktor wird entlang der z-Achse der Struktur berechnet, welche der radialen Richtung senkrecht zum Fluss durch den Monolithen und damit der Diffusionsrichtung entspricht. Die Diffusionssimulationen werden in GeoDict® 2022, TauFactor sowie in einer eigens dafür entwickelten Software basierend auf Random Walk (siehe Kapitel 6.2 und 7.2) durchgeführt. Das resultierende Konzentrationsprofil in der Beispielstruktur aus GeoDict® 2022 ist in Abbildung 24 dargestellt. In der nachfolgenden Tabelle 4 erfolgt ein Vergleich der erhaltenen Tortuositätsfaktoren von acht verschiedenen, aus FIB-SEM rekonstruierten 3D-Strukturen. Die Ergebnisse der Diffusionssimulationen, die mit den Programmen GeoDict® 2022 und TauFactor durchgeführt wurden, weisen eine hohe Übereinstimmung auf. Aufgrund der Ähnlichkeit der beiden Programme ist dieses Ergebnis zu erwarten. Die acht Rekonstruktionen aus den Tomographien stammen von verschiedenen Positionen der Kanalgeometrie (Ecken und Kanten) sowie Abständen zu dem offenen Kanal und der unteren AOC-Schicht. Die Höhe und Breite der Strukturen beträgt im Mittel etwa $20^{\circ}\mu\text{m}$, was ungefähr einem Drittel der mittleren Washcoatdicke der oberen Schicht entspricht. Dementsprechend sollten die betrachteten Ausschnitte eine hinlängliche Größe aufweisen, um eine statistische Repräsentation zu gewährleisten und lokale Effekte zu minimieren.

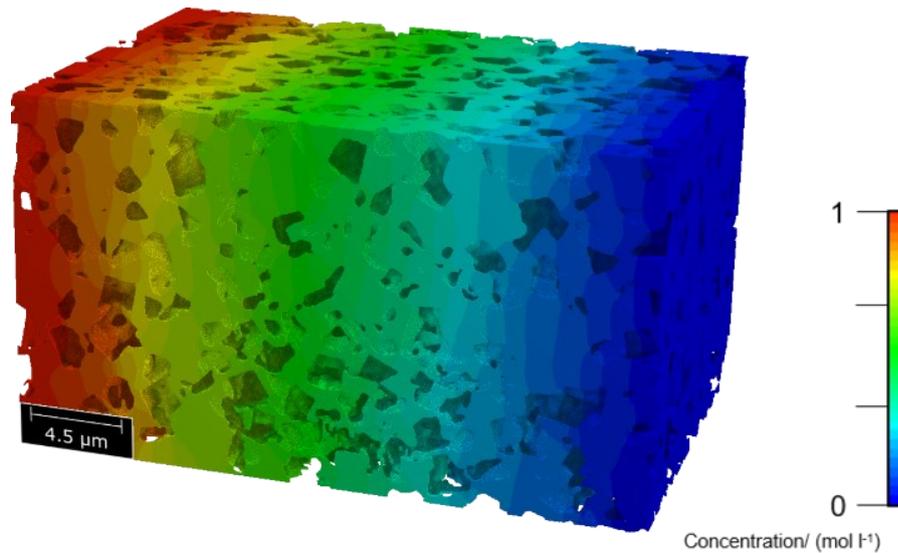


Abbildung 24 Gelöstes Konzentrationsprofil entlang der z-Achse der Beispielstruktur aus GeoDict® 2022. Diese Grafik ist am IAM-ET des KIT entstanden.

Auffällig sind die zwei FIB-SEM-Tomographien Cut 7 und Cut 8, da sie wesentlich höhere Porositäten, niedrigere Tortuositätsfaktoren und somit höhere Diffusivitätsfaktoren D_{eff}/D_{gas} aufweisen. Aufgrund der verschiedenen Positionen der Tomographien in der oberen Katalysatorschicht ist es sinnvoll, diese mit den erhaltenen Diffusivitätsfaktoren zu verknüpfen. Die Verwendung von Porenfüllmaterial und Kontrastmittel erschwert jedoch eine eindeutige Zuordnung, da sie eine klare Abgrenzung der unterschiedlichen Materialien (Substratwand, Katalysatorschichten, freier Porenraum mit Füllmaterial) außerhalb der mit Ionenstrahlen freigelegten Flächen praktisch unmöglich machen. Der ausgehobene Graben sowie die gesamte Schnittfläche der Tomographie (nicht die zugeschnittenen Bilderstapel) erlauben jedoch eine grobe Einordnung. In der Folge können drei Kategorien gebildet werden: Eine Gruppe, in der die untere Katalysatorschicht deutlich an einem Bildrand zu sehen ist, eine weitere Gruppe mit offenem Kanal an einer Seite und schließlich die letzte Gruppe, die sich keiner der beiden anderen zuordnen lässt, d.h. weder untere Schicht noch offener Kanal sind erkennbar, daher muss diese Kategorie vollständig in der oberen Schicht liegen. In Abbildung 25 sind die Diffusivitätsfaktoren aus GeoDict® 2022 gegen die grobe Positionseinteilung aufgetragen. Daraus wird erkenntlich, dass Cut 7 und Cut 8 mit den höheren Diffusivitätsfaktoren nah am offenen Kanal liegen. Die höhere Porosität, welche mit einer höheren Diffusivität einhergeht, könnte auf die Coating-Prozedur bei der Herstellung der Katalysatoren zurückzuführen sein. Im Rahmen des Herstellungsprozesses wird der Washcoat als Suspension, auch als *Slurry* bezeichnet, in das monolithische Substrat eingebracht, wobei das Wasser anschließend abgesaugt wird. Dies kann zur Folge haben, dass kleinere Washcoat-Partikel zu den Wänden hin mitgesogen werden, sich dort anreichern und dadurch die Porosität abseits des offenen Kanals verringern. Alle weiteren Cuts weisen zwar untereinander Unterschiede auf, diese lassen sich aber nicht mit der Position korrelieren und weisen keinen Trend auf. Allerdings könnten diese

Abweichungen darauf hindeuten, dass die einzelnen Ausschnitte nicht hinreichend groß sind, um eine statistische Repräsentation zu gewährleisten. Durch die gemittelte Betrachtung von z.B. Cut 1-6, die alle in einem Bereich liegen, sollte dennoch eine hinreichende statistische Repräsentanz gewährleistet werden. Für die weitere Auswertung sowie den Vergleich mit anderen Methoden und Literaturdaten wird lediglich der Mittelwert von Cut 1–6 herangezogen, während Cut 7 und 8 vernachlässigt werden.

Tabelle 4 Mittels GeoDict® 2022 und TauFactor bestimmte Porositäten, Tortuositätsfaktoren, Diffusivitätsfaktoren sowie Volumina für die 8 aus FIB-SEM Tomographien rekonstruierten 3D Strukturen.

	ϵ / %	τ GeoDict	τ TauFactor	$D_{\text{eff}}/D_{\text{gas}}$ GeoDict	$D_{\text{eff}}/D_{\text{gas}}$ TauFactor	Volumen / μm^3
Cut 1	56.2	1.62	1.62	0.35	0.35	8.94
Cut 2	52.5	1.75	1.72	0.30	0.31	11.17
Cut 3	49.2	1.94	1.88	0.25	0.26	6.53
Cut 4	51.3	1.68	1.65	0.31	0.31	9.88
Cut 5	50.0	1.87	1.83	0.27	0.27	9.26
Cut 6	56.9	1.53	1.49	0.37	0.38	17.22
Cut 7	69.3	1.37	1.34	0.51	0.52	9.00
Cut 8	77.6	1.24	1.22	0.63	0.64	8.17
Mittel (alle)	57.9	1.62	1.59	0.37	0.38	10.02
Mittel (1-6)	52.7	1.73	1.70	0.31	0.31	10.50

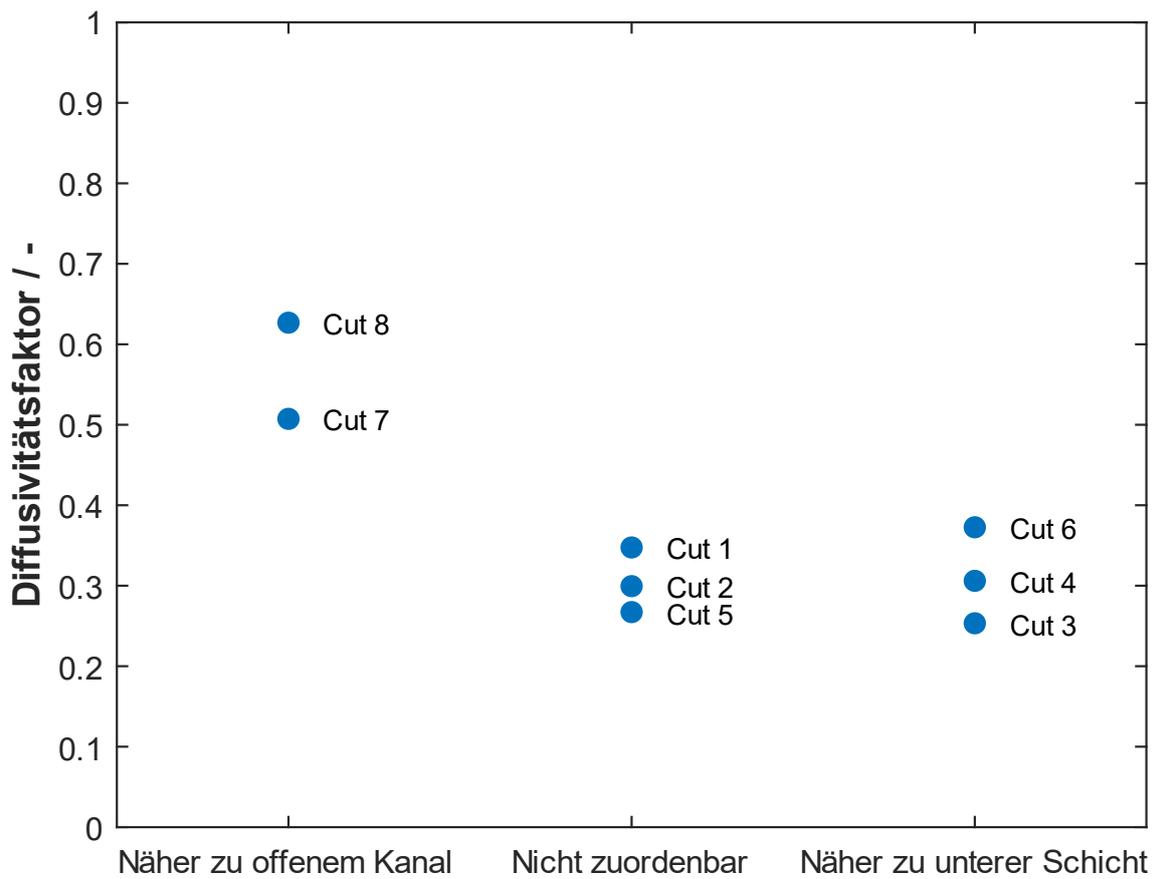


Abbildung 25 Korrelation der Diffusivitätsfaktoren mit der Position im Kanal. Von links nach rechts: näher am offenen Kanal, Zwischenzone, näher an der unteren Schicht.

Um die Möglichkeit eines signifikanten Diffusionswiderstands durch die Agglomeration von kleineren Kristallen an der Phasengrenze zwischen den beiden Washcoatschichten auszuschließen, wurde anhand eines 2D-SEM-Bildausschnitts mit beiden Washcoatphasen ein Konzentrationsgradient über die Phasengrenze hinaus angelegt. In Abbildung 26 sind die Ergebnisse dargestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Poreneigenschaften wurde für beide Washcoatschichten eine unterschiedliche Steigung des Konzentrationsgradienten erwartet. Da an der Phasengrenze, gekennzeichnet durch die gestrichelte Linie im Graphen, kein Sprung zwischen beiden Abschnitten auftritt, stellt diese keinen signifikanten Diffusionswiderstand dar.

Träger ← untere Schicht obere Schicht → Gasphase

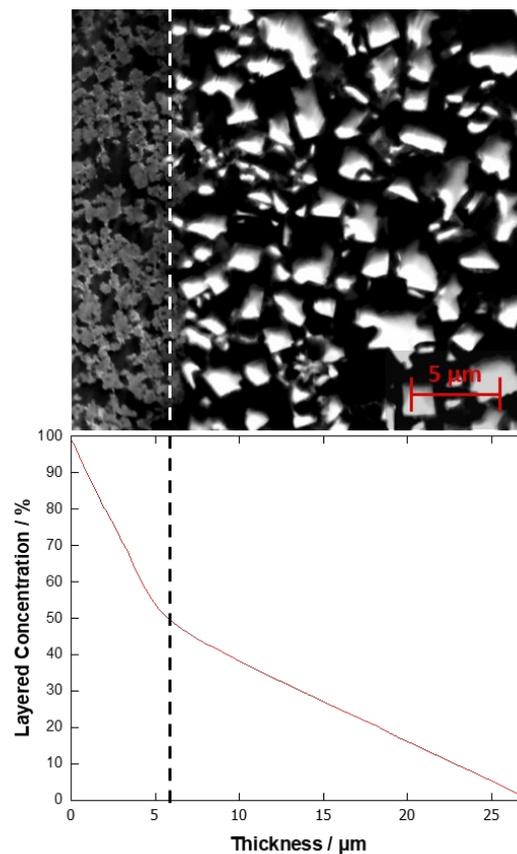


Abbildung 26 Betrachtung eines Konzentrationsgradienten (unten) über die Phasengrenze zwischen unterer und oberer Washcoatschicht hinweg anhand eines 2D-SEM-Bildausschnitts (oben). Diese Grafik ist am IAM-ET des KIT entstanden.

Zusätzlich können die Poren- und Partikelgrößenverteilung der 3D Strukturen in GeoDict® 2022 berechnet werden. Die Verteilungen sind in Abbildung 27 exemplarisch für Cut 4 dargestellt. Die kumulative Porengrößenverteilung ergibt $d_{10} = 0.40 \mu\text{m}$, $d_{50} = 0.95 \mu\text{m}$ und $d_{90} = 1.77 \mu\text{m}$. Der *mean intermediate diameter* der Partikelgrößenverteilung beträgt $1.91 \mu\text{m}$. Der Porenhalsdurchmesser von ca. $1 \mu\text{m}$ ist ungefähr 10-mal so groß wie die mittlere freie Weglänge im betrachteten Temperaturbereich, sodass Bulkdiffusion als vorherrschender Diffusionsmechanismus angenommen werden kann.

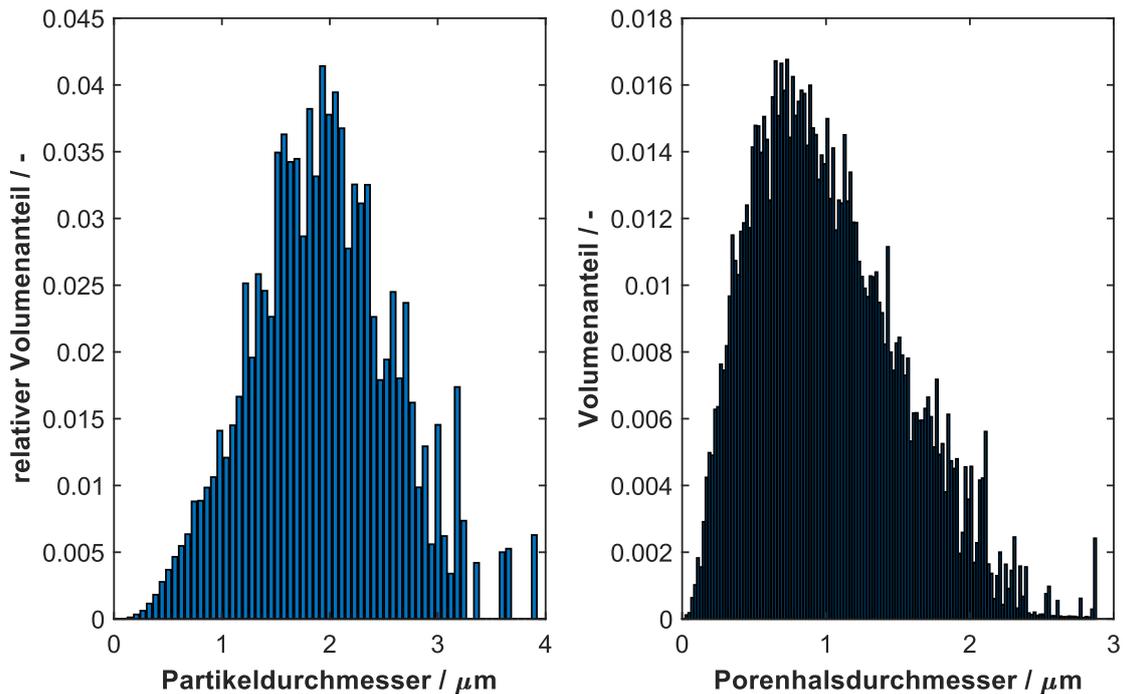


Abbildung 27 Partikel- (links) und Porengrößenverteilung (rechts) aus GeoDict® 2022 für Cut 4.

Eine potenzielle Fehlerquelle in der Analyse der FIB-SEM-Daten stellt die Wahl des Schwellenwertes für den Segmentierungsprozess dar. Um den Einfluss des Schwellenwertes auf die erhaltenen Diffusivitätsfaktoren zu untersuchen, wurde eine erneute Segmentierung mit extremen Werten bei Cut 4 durchgeführt. Ein Vergleich zwischen den originalen SEM-Bildern und den mit unterschiedlichen Schwellenwerten erhaltenen Segmentierungen ist in Abbildung 28 dargestellt.

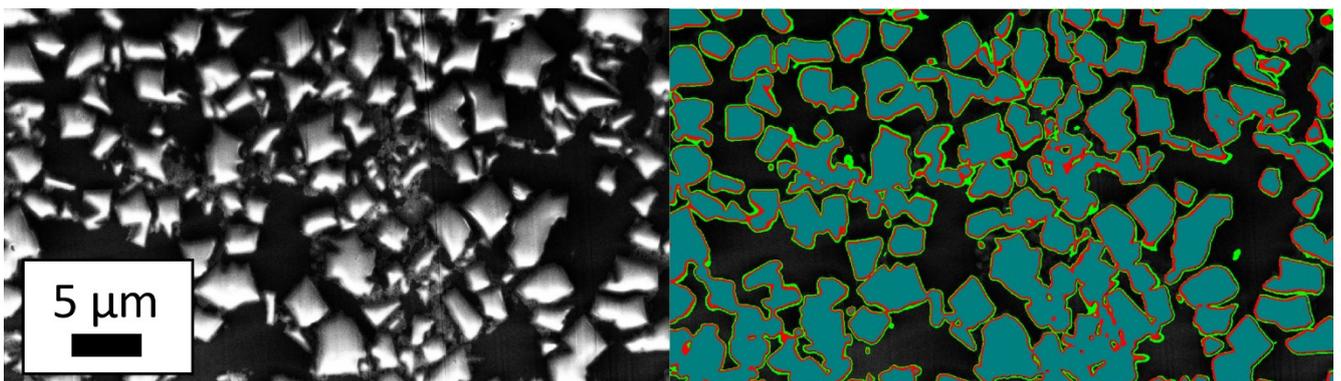


Abbildung 28 Linke Seite: Graustufen-SEM-Bild aus einer FIB-SEM-Tomographie; rechte Seite: Segmentierung mit höherem (Cyan), gewähltem (Rot), niedrigerem Schwellenwert (Grün). Diese Grafik ist am IAM-ET des KIT entstanden.

Aus dem Vergleich ist ersichtlich, dass die Struktur mit dem niedrigeren Schwellenwert übersegmentiert und auch Porenraum mitsegmentiert wird. Der extreme Schwellenwert führt zu einer signifikanten Reduktion der Porosität der gesamten 3D-Struktur von 51.3 % auf 41.5 % sowie zu einer Erhöhung des

Tortuositätsfaktors von 1.65 auf 1.96. Infolgedessen verringert sich die effektive Diffusivität $D_{\text{eff}}/D_{\text{gas}}$ auf 0.21 im Vergleich zu 0.31 für den ursprünglichen Schwellenwert. Selbst bei Berücksichtigung des deutlich niedrigeren Schwellenwerts zeigt sich, dass der bestimmte Diffusivitätsfaktor noch immer doppelt so groß ist wie der aus den simulierten Experimenten bestimmte Wert, wie in den nachfolgenden Kapiteln dargelegt (siehe Kapitel 7.1.2 und 7.1.3).

Eine weitere potenzielle Fehlerquelle bei der Ermittlung der Diffusivitäten in den Simulationen stellt die Auflösung der Voxelstruktur dar. In diesem Zusammenhang ist zu überprüfen, ob die Simulationsergebnisse Invarianz bezüglich der verwendeten Voxelgröße von $20 \times 20 \times 20 \text{ nm}^3$ aufweisen. Zur exemplarischen Untersuchung der Auswirkung einer veränderten Voxelgröße wird die Auflösung für Cut 4 künstlich erhöht. Dazu wird jedes bestehende Voxel in $3 \times 3 \times 3$ Voxel gleicher Phasenzuordnung (*solid* oder *void*) mit einer Kantenlänge von 6.67 nm aufgeteilt wird. Die Gesamtzahl der Voxel ist dadurch 27-mal größer, deshalb wird nur 1/27 der Struktur verwendet, um den Rechenaufwand in der Simulation auf gleichem Niveau zu halten. Zur Evaluierung wird die Simulation des gleichen Ausschnitts mit der ursprünglichen Auflösung herangezogen. Die Überprüfung erfolgt unter Verwendung des Simulationstools TauFactor. Aufgrund der identischen Phasenzuordnung ist die Porosität in beiden Fällen mit 47 % konstant. Die Auswertung der Tortuositätsfaktoren ergibt für die originale Auflösung einen Wert von 2.36, während die 27-fach feinere Auflösung einen Wert von 2.33 aufweist. Somit lässt sich erkennen, dass die erhaltenen Tortuositätsfaktoren bzw. Diffusivitäten nicht vollständig invariant bezüglich der Auflösung sind. Der Unterschied ist jedoch gering und steht in keinem Verhältnis zu der anderweitig notwendigen Simulationszeit und des benötigten Speicherplatzes der Struktur. Die zuvor für die Simulationen verwendete Auflösung wird daher als ausreichend erachtet.

7.1.2 Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten aus CO-Oxidationsexperimenten am ASC-Zweischichtkatalysator

Zusätzlich zu den FIB-SEM Messungen wurden Experimente an den Zweischichtkatalysatoren in Prüfständen unter Bedingungen durchgeführt, bei denen der Umsatz hauptsächlich durch die Diffusion in der oberen Schicht limitiert wird. In einer Reihe von Experimenten wurde CO-Oxidation angewandt (Beschreibung siehe Kapitel 5.2.1), da diese ausschließlich in der unteren Schicht stattfindet und somit die obere Schicht eine inerte Diffusionsbarriere darstellt. In separaten CO-Oxidationsexperimenten an dem SCR-Katalysator wurde verifiziert, dass die Cu-SCR Schicht im Zweischichtkatalysator inaktiv für CO-Oxidation ist. Die untere Schicht weist eine geringe Dicke auf und es konnte in vorherigen Studien nachgewiesen werden, dass ihr interner Diffusionswiderstand vernachlässigbar ist [Votsmeier2010]. Ein typisches experimentelles Ergebnis für CO-Oxidation an einem Zweischichtkatalysator ist in Abbildung 29 dargestellt. Nach einem *light-off* bei $\sim 232 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht der CO-Umsatz ein Plateau, welches weitgehend durch Diffusion in der oberen Schicht bestimmt wird. Aus der Simulation mit einem kinetischen CO

Oxidations- inklusive Reaktormodell (Beschreibung Kinetikmodell der CO-Oxidation siehe Kapitel 6.6.3, Beschreibung des Reaktormodells siehe Kapitel 6.1) kann ein Diffusivitätsfaktor $D_{\text{eff}}/D_{\text{gas}}$ von 0.11 bestimmt werden, welcher das Plateau wiedergibt. Abbildung 29 zeigt sowohl die simulierte CO *light-off* Kurve mit dem angepassten Diffusivitätsfaktor als auch eine Simulation mit dem mittleren Diffusivitätsfaktor von 0.31 aus den FIB-SEM Messungen. Der Diffusivitätsfaktor aus den FIB-SEM Experimenten ist offensichtlich zu hoch, um die experimentellen Resultate wiederzugeben.

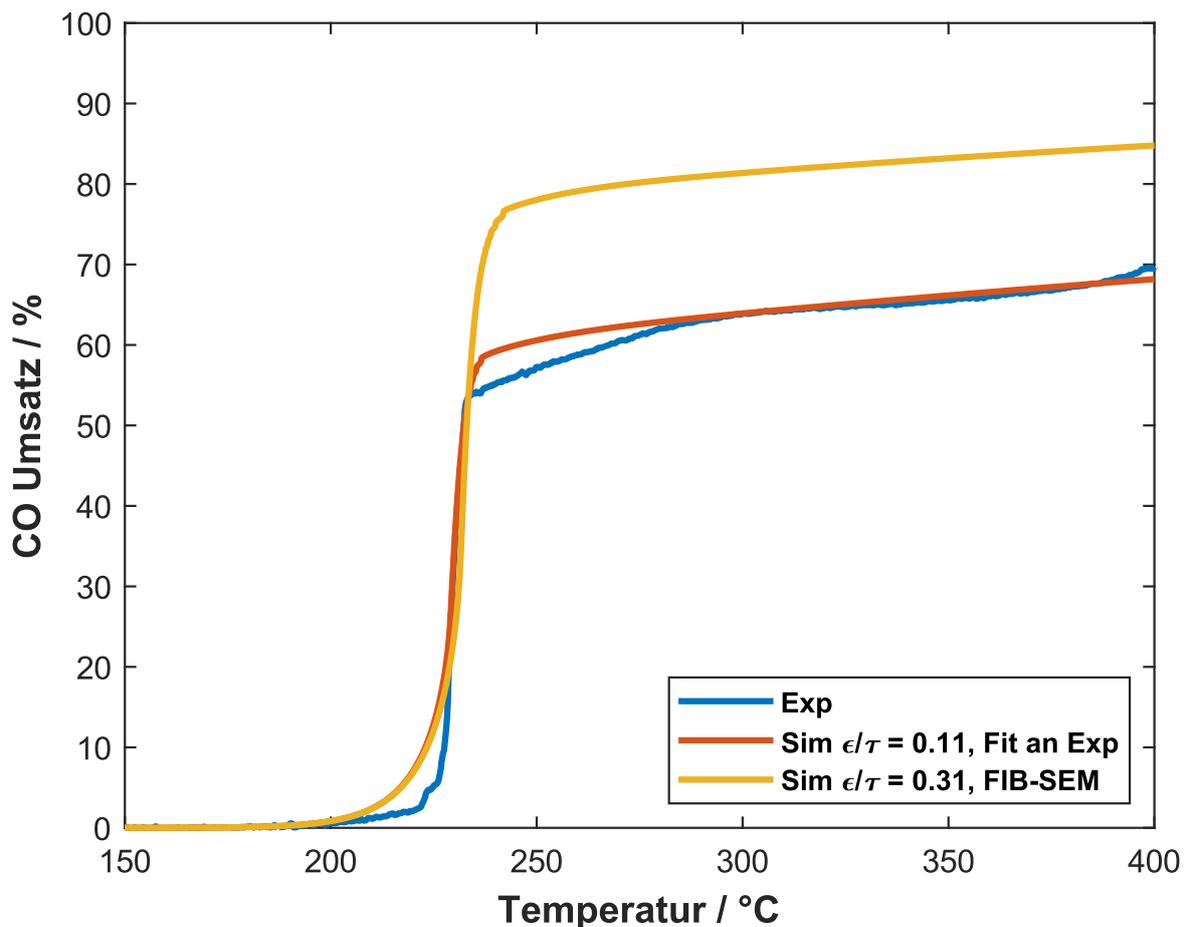


Abbildung 29 Experimentelle Daten (blau) und Simulation des CO-Oxidationsexperiments mit FIB-SEM basiertem (Gelb) sowie an den CO-Umsatz gefittetem (Rot) Diffusivitätsfaktor.

7.1.3 Validierung durch Simulation von NH₃-Oxidationsexperimenten am ASC-Zweischichtkatalysator

Neben den CO-Oxidationsexperimenten wurden NH₃-Oxidationsexperimenten (Beschreibung siehe Kapitel 5.2.2) auf dem Zweischichtsystem durchgeführt. Ein typisches Ergebnis für dieses Experiment ist in Abbildung 30 dargestellt. Die Interpretation dieser Experimente ist komplizierter als die der CO-Oxidationsexperimente, da hier auch die obere Washcoatschicht zu dem gesamten Umsatz beiträgt,

indem NO, welches auf der unteren Schicht gebildet wurde, mit gegendiffundierendem NH₃ reagiert. Vorherige Studien [Scheuer2012a; Dhillon2019b] haben gezeigt, dass die NH₃-Oxidation bei hohen Temperaturen nahezu vollständig durch die effektive Diffusion in der oberen SCR-Schicht bestimmt wird. Die Simulation des Experiments mit dem aus den CO-Oxidationsexperimenten erhaltenen Diffusivitätsfaktor $D_{\text{eff}}/D_{\text{gas}}$ von 0.11 und den kinetischen Modellen für AOC (siehe Kapitel 6.6.1) sowie SCR (siehe Kapitel 6.6.2) ist in der Lage, das beobachtete Plateau im NH₃-Umsatz adäquat wiederzugeben. Wird das Experiment wiederum mit dem aus den FIB-SEM-Messungen erhaltenen Diffusivitätsfaktor $D_{\text{eff}}/D_{\text{gas}}$ von 0.31 simuliert, dann wird der Umsatz im Plateau signifikant überschätzt. Dies weist darauf hin, dass die Ergebnisse aus CO-Oxidation und NH₃-Oxidation übereinstimmen.

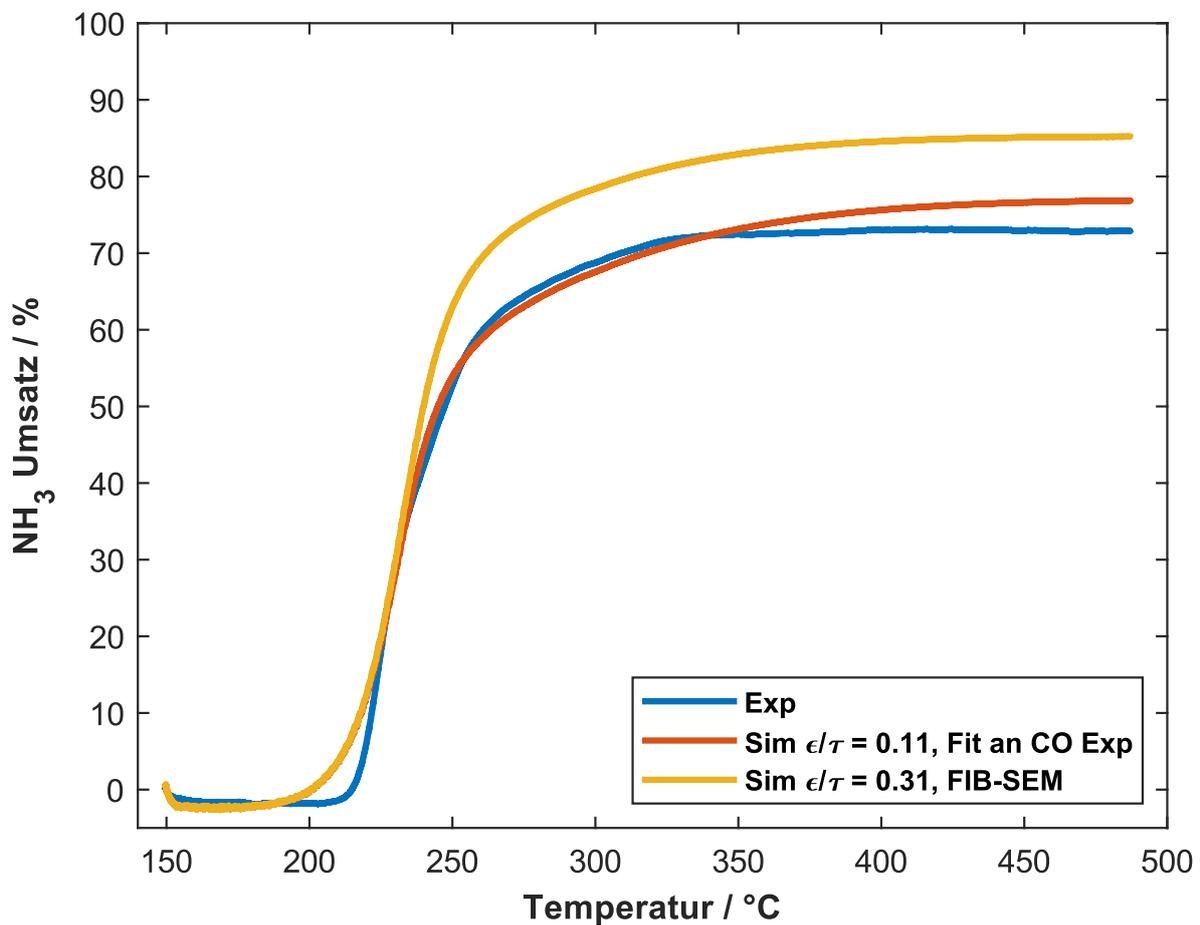


Abbildung 30 Experimentelle Daten (blau) und Simulation des ASC *light-off* Experiments mit FIB-SEM basiertem (Gelb) sowie an das CO-Experiment gefittetem (Rot) Diffusivitätsfaktor.

7.1.4 Vergleich der effektiven Diffusionskoeffizienten aus FIB-SEM und CO-Oxidationsexperimenten

In Tabelle 5 werden die in dieser Arbeit ermittelten effektiven Diffusivitätsfaktoren mit Werten aus der Literatur für verschiedene Zeolithschichten in SCRs oder ASCs verglichen. Die in der Literatur berichteten Werte wurden entweder durch Umsatzexperimente in Laborreaktoren an SCR-Katalysatoren mit einer einzelnen Schicht und verschiedenen Schichtdicken ([Nova2011] Cu-Zeolith; [Bendrich2021] Cu-Chabasit) oder durch Umsatzexperimente an Zweischichtkatalysatoren ([Shrestha2015] NH₃ Oxidation auf ZSM-5 und Pt/Al₂O₃, [Scheuer2012a] NH₃ Oxidation auf Fe-Zeolith und Pt/Al₂O₃) bestimmt. Aus dem Vergleich wird ersichtlich, dass die Werte aus der Literatur im Wesentlichen mit den Diffusivitätsfaktoren aus Umsatzexperimenten in dieser Arbeit übereinstimmen. In dem gezeigten Vergleich sind die Literaturwerte sogar noch niedriger. Demgegenüber weisen die Diffusivitätsfaktoren, die auf FIB-SEM basieren, einen Faktor 3 höhere Werte auf als die aus CO-Oxidationsmessungen resultierenden Werte. Die Abweichung zu den Literaturdaten ist sogar noch größer. Ein Vergleich der erhaltenen Tortuositätsfaktoren offenbart eine zusätzliche Verschärfung des Widerspruchs. Die Auswertung auf Basis von FIB-SEM ergibt einen Tortuositätsfaktor von 1.73, was einer Diffusivität entspricht, die nur geringfügig vom minimalen Tortuositätsfaktor von $\tau = 1$ abweicht. Dies lässt den Schluss zu, dass die Diffusionswege durch das Porennetzwerk nur in geringem Maße behindert werden. Demgegenüber weisen die Tortuositätsfaktoren aus den Umsatzexperimenten einen mehr als dreimal so großen Wert auf, was auf eine signifikante Behinderung der Diffusionswege durch die Porengeometrie hindeutet.

Tabelle 5 Vergleich von effektiven Diffusivitätsfaktoren in verschiedenen SCR-Katalysatorschichten mit Werten aus der Literatur. Für die Berechnung des Diffusivitätsfaktors aus Nova et al. wurde ein Gasphasendiffusionskoeffizient von NO bei 200 °C auf Basis von Fuller et al. verwendet.

	$D_{\text{eff}}/D_{\text{gas}}$	Zeolith
Diese Arbeit, FIB-SEM	0.31	Cu-Chabasit
Diese Arbeit, CO Oxidation Exp.	0.11	Cu-Chabasit
[Nova2011]	0.06	Cu-Zeolith
[Scheuer2012a]	0.07	Fe-Zeolith
[Dhillon2019b]	0.03	ZSM-5
[Bendrich2021]	0.09	Cu-Chabasit

Die Diskrepanz zwischen den auf FIB-SEM-Daten basierenden Diffusivitäten und jenen aus Umsatzexperimenten lässt sich nicht auf die üblichen statistischen Schwankungen der beiden Methoden

zurückführen. Folglich ist eine Untersuchung möglicher systematischer Fehlerquellen für beide Methoden erforderlich.

In der FIB-SEM Analyse entstehen typischerweise die größten systematischen Abweichungen durch Fehler in der Segmentierung. Diese haben wir in Kapitel 7.1.1 abgeschätzt und konnten die Inkonsistenz nicht erklären.

Eine weitere Möglichkeit zur Überschätzung der Diffusivität in den Poren resultiert aus der Wahl des Diffusionsmechanismus in den Simulationen zur Bestimmung der Tortuositätsfaktoren. In dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass in den freien Poren Bulk-Diffusion vorherrscht. Bei hinlänglich kleinen Poren findet stattdessen Knudsen-Diffusion statt und dazwischen gibt es einen Übergangsbereich, in dem beide Mechanismen auftreten. Um abschätzen zu können, in welchem Bereich sich die Diffusion befindet, kann die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle mit dem mittleren Porendurchmesser verglichen werden. Ist das Verhältnis aus mittlerer freier Weglänge zu mittlerem Porendurchmesser größer als zehn, dann ist Bulk-Diffusion der vorherrschende Mechanismus. Ist das Verhältnis stattdessen kleiner als 0,1, findet hauptsächlich Knudsen-Diffusion statt. Dazwischen liegt der Übergangsbereich. Für diese Arbeit wurde das Verhältnis im oberen Bereich des Übergangsbereichs berechnet, sodass auch Knudsen-Diffusion nach dem zuvor genannten Abschätzungskriterium nicht ausgeschlossen werden kann. Entsprechende Simulationen in GeoDict[®] 2022 mit den entsprechenden Einstellungen zeigten jedoch keine signifikante Veränderung.

Eine mögliche Ursache für die Abweichung bei der Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten aus den Umsatzexperimenten könnte in einer chemischen Interaktion der beiden Schichten im Zweischichtkatalysator liegen, wodurch die Aktivität der einzelnen Schichten im Zweischichtsystem verändert wird. Dies würde allerdings nicht die geringen Diffusivitäten aus Studien berichtet in [Nova2011] an einer einzelnen Schicht erklären. Ebenfalls wurden geringe Diffusivitäten konsistent bei verschiedenen Zweischichtsystemen beobachtet (Cu ausgetauschter Zeolith in dieser Arbeit vs. Na ausgetauschter ZSM-5 in [Shrestha2015]). Weiterhin werden niedrige effektive Diffusivitätsfaktoren wie in Tabelle 5 generell in Modellen zur Beschreibung von SCR- und Zweischicht Ammoniakoxidationskatalysatoren verwendet und resultieren in anscheinend konsistenten Ergebnissen. Die FIB-SEM basierten Ergebnisse aus dieser Arbeit motivieren dazu, diesen augenscheinlichen Konsens der Modellierungscommunity zu hinterfragen und zu untersuchen, ob eine ebenfalls konsistente Beschreibung mit höheren Diffusionskoeffizienten erhalten werden könnte. Um auszuschließen, dass die geringen Diffusivitäten auf chemische Interaktionen zwischen den Washcoatschichten zurückzuführen sind, sollten die Umsatzexperimente mit einem Zweischichtkatalysator, der eine Cu-freie Zeolithschicht aufweist, wiederholt werden.

Andererseits müssen auch die experimentellen FIB-SEM Methoden sowie die Bildbearbeitung als auch die Datenanalyse zur Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten kritisch bewertet werden. Die erhaltenen Mikrostrukturen aus FIB-SEM sollten mit Strukturen aus anderen Methoden wie

Nanotomographie, Ptychographie oder aus 2D SEM-Daten rekonstruierte 3D-Strukturen verglichen werden. Bei den FIB-SEM basierten Daten wurden die Cuts 7 und 8 vernachlässigt, da sie deutlich von den anderen Cuts in Porosität und bestimmter Diffusivität abwichen. Die Berücksichtigung der beiden Cuts würde die Diskrepanz erhöhen, da die so erhaltenen Diffusivitäten noch größer sind.

Ein weiterer zu diskutierender Punkt ist die Kanalgeometrie und Washcoatverteilung. Die hexagonalen Kanäle und die resultierende Washcoatverteilung wurden als kreisförmig angenommen. Dies ist näherungsweise der Fall, jedoch wird aus Abbildung 8 ersichtlich, dass der offene Kanalquerschnitt nicht ideal kreisförmig ist und es befindet sich mehr Washcoat in den Ecken als auf den Kanten. Dies könnte eine mögliche Ursache für die deutlich niedrigeren Diffusivitäten aus den Umsatzexperimenten im Vergleich zu den FIB-SEM-basierten Daten sein. Aus den Untersuchungen des Einflusses der radialen Washcoatverteilung in den Kapiteln 7.3.2 und 7.3.4 wird deutlich, dass bei einer geringeren AOC-Schichtdicke auf den Kanten eine größere Diffusionsbarriere aufgrund der dickeren oberen Schicht in den Ecken zu signifikanten Umsatzbeeinträchtigungen führen kann. Somit lässt sich ableiten, dass dieser Effekt eine mögliche Ursache für die beobachtete Inkonsistenz zwischen den auf FIB-SEM-Daten basierenden Diffusivitäten und denen aus Umsatzexperimenten sein könnte.

Zusätzlich wurden die Parameter der kinetischen Modelle (siehe Kapitel 6.6.1 und 6.6.2) auf Basis einer quadratischen Kanalgeometrie sowie der Annahme einer homogenen, jedoch in der Realität eher ungleichmäßigen Verteilung des Washcoats, wie in Abbildung 36 dargestellt, bestimmt. Die homogene Verteilung des Washcoats in den verwendeten Katalysatoren mit hexagonaler Kanalgeometrie erklärt zumindest teilweise die niedrigeren Umsätze der Umsatzexperimente in den Kapiteln 7.1.2 und 7.1.3 im Vergleich zu den auf den FIB-SEM basierenden Simulationen in Kapitel 7.1.1. Das 1D+1D-Monolithreaktormodell (Kapitel 6.1) verwendet volumengemittelte, effektive Diffusionskoeffizienten zur Beschreibung des Massentransfers in den Katalysatorschichten. Da deren Bestimmung schwierig ist, wird er in den Modellen meist als Fitparameter verwendet, um die Simulationsergebnisse an Kalibrierexperimente anzupassen. Diese werden jedoch häufig zur gleichzeitigen Bestimmung bzw. Anpassung der kinetischen Parameter der Mikrokinetik verwendet, wodurch eine potenzielle Abhängigkeit der eigentlich unabhängigen Parameter geschaffen wird. Die Differenzierung zwischen Massentransfer in der Katalysatorschicht und Adsorptions-/Desorptionsprozessen auf der katalytischen Oberfläche ist so praktisch nicht mehr möglich. Auf dieser Grundlage werden die Kinetikmodelle auf Basis von Umsatzexperimenten mit quadratischen Monolithkanälen parametrisiert. In diesen Kanälen ist der Washcoat radial ungleich verteilt, wird aber für die Modelle als homogen angenommen. In den Kapiteln 7.3.2 und 7.3.4 wird gezeigt, dass die radiale Washcoatverteilung eine wesentliche Rolle spielen kann. Da die Simulationen der Umsatzexperimente mit homogenen, kreisförmigen Kanälen durchgeführt wurden, und lediglich die effektive Diffusivität basierend auf FIB-SEM oder CO-Umsatzexperimenten angepasst wurde, hat die Washcoatverteilung keinen direkten Einfluss, da das verwendete Modell dahingehend identisch ist. Dennoch kann die inhomogene Washcoatverteilung in

den realen Katalysatoren als potenzielle Ursache für die beobachtete Inkonsistenz in Betracht gezogen werden.

In den Kapiteln 7.3.2 und 7.3.4 wurde dargelegt, dass der Diffusionswiderstand bei inhomogen verteilter oberer Schicht in einem Zweischichtsystem geringer ist. Dies führt zu höheren Umsätzen im Vergleich zum homogenen Fall (bei gleicher Kinetik). Wurde bei der Parametrisierung des Modells der Fitparameter Tortuosität fehlerhaft gesetzt, sind entsprechend die kinetischen Parameter auch fehlerbehaftet, da sie diesen Fehler ausgleichen, um dennoch einen guten Fit zwischen Experiment und Simulation zu ermöglichen. Z.B. kann der Gesamtmassentransfer aus Diffusion in den Katalysatorschichten und Adsorptions-/Desorptionsprozessen auf der katalytischen Oberfläche korrekt sein, die Einzelkomponenten sind aber fehlerhaft, gleichen sich aber aus. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob die kinetischen Parameter eines Modells mit den höheren, FIB-SEM-basierten Diffusionskoeffizienten so angepasst werden können, dass eine Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten erzielt wird.

Die Ergebnisse dieser Arbeit heben die Notwendigkeit weiterer Forschung zur Schaffung einer konsistenten Beschreibung der Porendiffusion auf Mikroskala in Monolithkatalysatoren hervor. Eine konsistente, skalenübergreifende Beschreibung ist Voraussetzung für die Anwendung von FIB-SEM und anderen 3D-bildgebenden Verfahren in Kombination mit Porenskalenmodellen zur Charakterisierung poröser Katalysatormaterialien. Dies erlaubt nicht nur die Ermittlung der effektiven Diffusivität als unabhängige Eingangsgröße im Modellierungsprozess, sondern auch die systematische Entwicklung von Katalysatoren mit optimierter Mikrostruktur zur Steigerung der Katalysatoreffizienz.

7.2 Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten mit Random-Walk-Simulationen

Die effektiven Diffusivitätsfaktoren können auf zwei verschiedene Arten bestimmt werden. Einerseits besteht die Möglichkeit, die Laplace-Gleichung der Diffusion in der 3D-Voxelstruktur zu lösen, wie es in GeoDict® 2022 und TauFactor der Fall ist. Andererseits kann Diffusion auch mithilfe von Random Walk simuliert werden. In diesem Kapitel wird das eigens in MATLAB erstellte Random-Walk-Modell, dessen Aufbau in Kapitel 6.2 beschrieben ist, anhand von idealen Geometrien gegen TauFactor validiert. Im Anschluss an die erfolgreiche Validierung werden die effektiven Diffusivitätsfaktoren der in Kapitel 7.1 verwendeten FIB-SEM-basierten 3D-Strukturen mithilfe des Random Walk Modells bestimmt und mit den Ergebnissen aus GeoDict® 2022 verglichen. Des Weiteren werden die Vor- und Nachteile des Modells erörtert.

Für alle Geometrien wurde jeweils ein Random Walk mit einer Million Walkern für 500000 Schritte durchgeführt. In jedem Zeitschritt lässt sich für die Random Walker sowohl die ideale, d. h. in einem vollständig leeren Kontrollvolumen, als auch die reale mittlere quadratische Verschiebung berechnen. Aus den beiden Werten lassen sich, wie in der Gleichung (6.20) in Kapitel 6.2 beschrieben, die effektiven Diffusivitätsfaktoren in z-Richtung bestimmen, indem sie ins Verhältnis gesetzt werden (Gleichung (7.1)). Da hier D_{eff} und nicht $D_{\text{eff,pore}}$ verwendet wird, muss das Verhältnis noch mit der Porosität ε multipliziert werden.

$$\frac{D_{\text{eff}}}{D_{\text{gas}}} = \varepsilon \frac{\langle z_{\text{eff}}^2(t) \rangle}{\langle z^2(t) \rangle} \quad (7.1)$$

Der Tortuositätsfaktor τ ergibt sich dann analog nach Gleichung (4.22) aus Kapitel 4.4 für die z-Richtung nach Gleichung (7.2).

$$\tau = \frac{\langle z^2(t) \rangle}{\langle z_{\text{eff}}^2(t) \rangle} \quad (7.2)$$

Für die Validierung des Random Walk Modells werden drei ideale Geometrien gewählt. Variante 1 besteht aus einem einzelnen quadratischen und geraden Kanal in einem kubischen Block. In Variante 2 gibt es mehrere quadratische und gerade Kanäle. Die Tortuositätsfaktoren dieser Geometrien ist damit 1 und die effektive Diffusivität hängt nur von der Porosität der kubischen Blöcke ab und kann daher selbst ohne Diffusionssimulation zum Vergleich berechnet werden. Variante 3 dient der Validierung, dass das Modell auch bei Tortuositätsfaktoren > 1 korrekte Ergebnisse liefert. Dazu werden die Kanäle aus Variante 2 in jede Raumrichtung rotiert und übereinandergelegt, sodass ein Netzwerk aus Kanälen

entsteht. In Abbildung 31 sind die Geometrien dargestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zum Vergleich mit den Resultaten aus TauFactor aufgeführt.

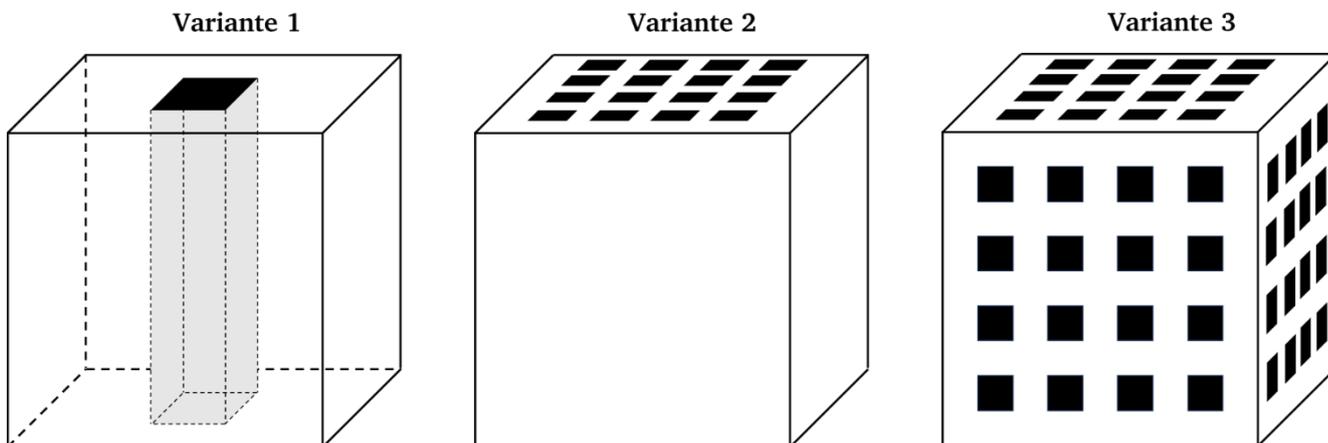


Abbildung 31 Schematische Darstellung der idealen Geometrien für den Vergleich des Random Walk Modells mit TauFactor. Variante 1 zeigt dabei den Verlauf des Kanals durch die Würfelform, bei Variante 2 und 3 wurde auf diese Darstellung verzichtet.

Tabelle 6 Mittels TauFactor und Random Walk bestimmte Porositäten, Tortuositätsfaktoren sowie Diffusivitätsfaktoren für die 3 idealen Geometrien aus Abbildung 31.

	ε / %	τ TauFactor	τ Random Walk	$D_{\text{eff}}/D_{\text{gas}}$ TauFactor	$D_{\text{eff}}/D_{\text{gas}}$ Random Walk	Rel. Abweichung bzgl. τ / %
Variante 1	11.1	1.00	1.00	0.11	0.11	0
Variante 2	19.8	1.00	1.00	0.20	0.20	0
Variante 3	41.7	2.11	2.11	0.20	0.20	0

In Abbildung 32 sind die mittleren quadratischen Verschiebungen und effektiven Diffusivitätsfaktoren beispielhaft für Cut 4 dargestellt. Nach 500000 Schritten gibt es nur noch geringfügige Veränderungen. Eine weitere Reduktion dieser Änderung würde allerdings mit einem erheblichen, zeitlichen Mehraufwand einhergehen. Um den Einfluss von Fluktuationen zu minimieren, wird über die letzten 10000 Werte der mittleren quadratischen Verschiebung ein linearer Fit gelegt und der Endwert aus diesem Fit für die Berechnungen in Gleichung (7.1) und (7.2) verwendet.

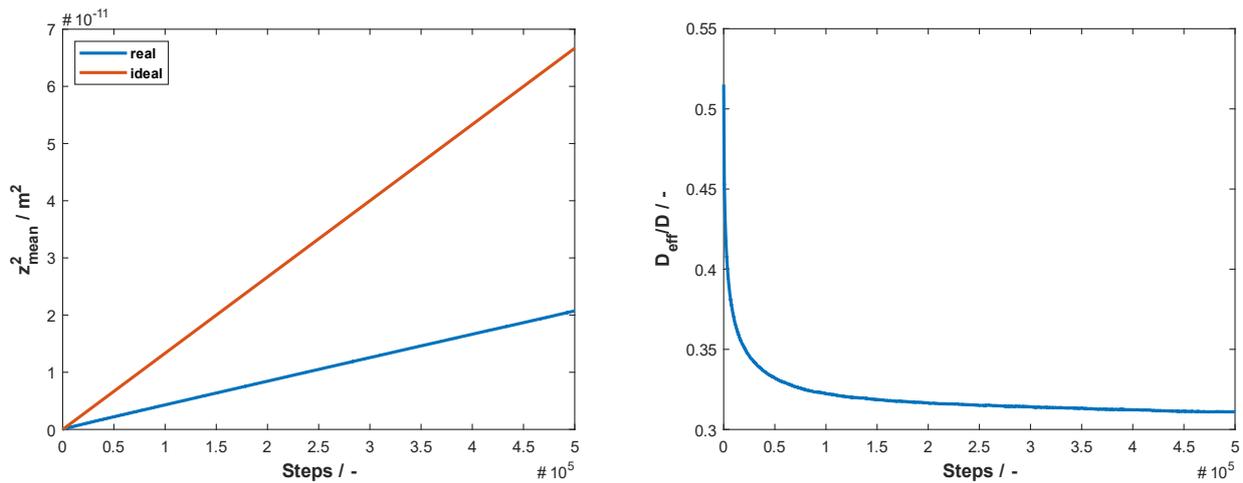


Abbildung 32 Ideale (Rot) und reale (Blau) mittlere quadratische Verschiebung in z-Richtung für 500000 Schritte (links). Daraus resultierende effektive Diffusivität (rechts).

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Random Walks der acht FIB-SEM basierten Geometrien zum Vergleich mit den Ergebnissen von GeoDict® 2022 zusammengefasst. Die Werte von TauFactor werden hier nicht gezeigt, da bereits im vorherigen Kapitel bestätigt wurde, dass TauFactor und GeoDict® 2022 nahezu identische Ergebnisse liefern. Der Vergleich zeigt, dass die Ergebnisse des Random Walk bezüglich der Tortuositätsfaktoren τ mit einer relativen Abweichung von bis zu 4 % unter denen von GeoDict® 2022 liegen. Im Mittel liegt die relative Abweichung bei unter 2.1 %. Die effektiven Diffusivitätsfaktoren $D_{\text{eff}}/D_{\text{gas}}$ sind dementsprechend leicht höher als bei GeoDict® 2022. Dennoch zeigen die verschiedenen Methoden eine gute Übereinstimmung, im Vergleich zu TauFactor ist die Abweichung noch geringer. Der Random-Walk-Simulator ist also ein valides Werkzeug zur Evaluation von Tortuositätsfaktoren aus 3D-Geometrien und daher eine geeignete Alternative zu dem kommerziellen Programm GeoDict® 2022. Der Vorteil gegenüber der *open-source* Applikation TauFactor besteht darin, dass selbst große Geometrien mit 10^9 Voxeln auf einem Computer mit 16 GB (oder weniger) Arbeitsspeicher problemlos gerechnet werden können. TauFactor benötigt für solche Geometrien >50 GB Arbeitsspeicher.

Tabelle 7 Mittels GeoDict® und Random Walk bestimmte Porositäten, Tortuositätsfaktoren sowie Diffusivitätsfaktoren für die 8 aus FIB-SEM Tomographien rekonstruierten 3D Strukturen.

	ϵ / %	τ GeoDict®	τ Random Walk	$D_{\text{eff}}/D_{\text{gas}}$ GeoDict®	$D_{\text{eff}}/D_{\text{gas}}$ Random Walk	Rel. Abweichung bzgl. τ / %
Cut 1	56.2	1.62	1.61	0.35	0.35	-0.28
Cut 2	52.5	1.75	1.68	0.30	0.31	-4.03
Cut 3	49.2	1.94	1.89	0.25	0.26	-2.56
Cut 4	51.3	1.68	1.63	0.31	0.31	-2.65
Cut 5	50.0	1.87	1.87	0.27	0.27	0.07
Cut 6	56.9	1.53	1.48	0.37	0.38	-3.03
Cut 7	69.3	1.37	1.34	0.51	0.52	-2.09
Cut 8	77.6	1.24	1.24	0.63	0.63	-0.22
Mittel (alle)	57.9	1.62	1.59	0.37	0.38	-1.85
Mittel (1-6)	52.7	1.73	1.70	0.31	0.31	-2.08

7.3 Validierung und Auswertung des 2D+1D-Modells eines ASC in COMSOL

In diesem Kapitel wird das 2D+1D ASC-Modell gegen ein 2D axialsymmetrisches Modell in COMSOL validiert. Weiterhin wird anhand einer Reaktion 1. Ordnung – welche die Ammoniakoxidation näherungsweise beschreibt [Rebrov2002], wie in den Kapiteln 7.3.2 und 7.3.4 gezeigt – der potentielle Einfluss der radialen Washcoatverteilung der unteren, platinhaltigen Schicht und der oberen SCR-Schicht untersucht. Um dies auch mit den komplexen AOC- und SCR-Mechanismen in den jeweiligen Layern analysieren zu können, muss das 2D+1D Modell gegen das 1D+1D Monolithreaktormodell, aus dem die Kinetiken entnommen werden, validiert werden.

7.3.1 Validierung gegen 2D-axialsymmetrisches Modell in COMSOL

In einem ersten Schritt wird das 2D+1D ASC-Modell (Beschreibung siehe Kapitel 6.4) gegen ein 2D axialsymmetrisches Modell (siehe Kapitel 6.3) in COMSOL validiert, um den Pseudo-3D-Ansatz zu bestätigen. Des Weiteren können Annahmen im 2D+1D-Modell, wie die Vernachlässigung der axialen Diffusion, bestätigt werden. Zu diesem Zweck wird eine kreisförmige Geometrie mit drei Domänen erstellt, wobei die AOC-Layer, SCR-Layer und Gasphase berücksichtigt werden. Die Länge des betrachteten Kanals wird auf 0.0254 m (1 Zoll) festgelegt. Im nächsten Schritt werden der Kanaldurchmesser sowie die Dicken der Katalysatorschichten und die Kanallänge auf das 2D-axialsymmetrische Modell übertragen, sodass dieses auf den 2D-Querschnitt betrachtet die gleiche Washcoatfläche aufweist. Der Vergleich der Geometrie der Modelle ist in Abbildung 33 dargestellt. In beiden Modellen findet eine Reaktion erster Ordnung (Gleichung (7.3)) in der unteren Schicht statt und es wird nur eine Spezies betrachtet. Die Ratenkonstante k wird gemäß dem Arrhenius-Ansatz in Gleichung (7.4) berechnet. Der präexponentielle Faktor k_0 beträgt 10^{12} s^{-1} und die Aktivierungsenergie E_A beträgt 80 kJ/mol.

$$R = -kc \quad (7.3)$$

$$k = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (7.4)$$

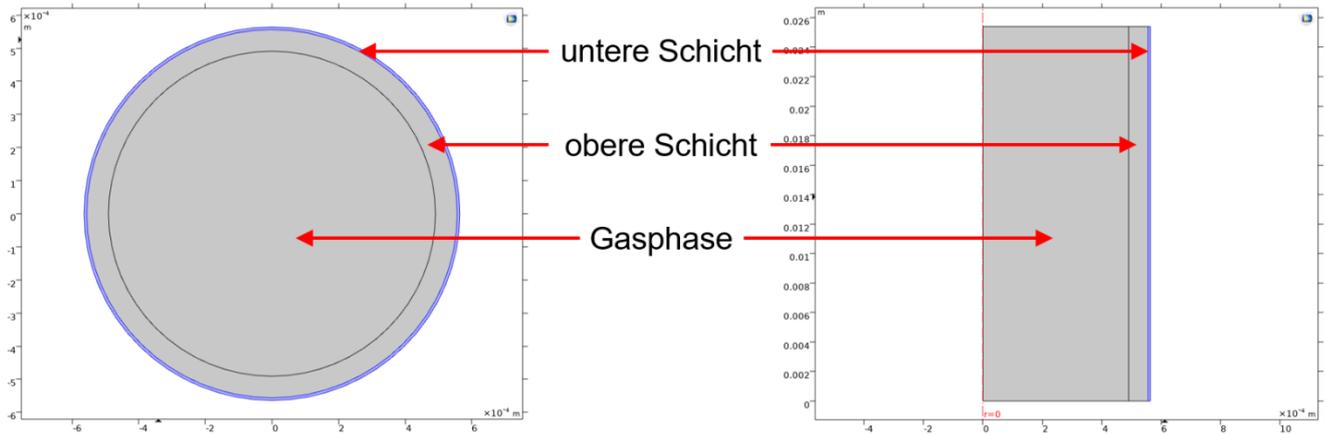


Abbildung 33 Geometrien des 2D+1D-Modells und des 2D-axialsymmetrischen Modells. Dargestellt ist die Übertragung der einzelnen Phasen.

In der Simulation werden Startwerte für die mittlere Geschwindigkeit der Gasphase im Kanal u_0 , die Temperatur T und die Konzentration der betrachteten Spezies benötigt. Die Kanalparameter und Washcoatdicken wurden auf Basis eines ASC-Zweischichtkatalysatorsystems mit quadratischen Kanälen, 400 cpsi und einer Wandstärke von 4.3 mil berechnet. Die mittlere Geschwindigkeit u_0 ist abhängig von der betrachteten Raumgeschwindigkeit, der Feed-Zusammensetzung und der Temperatur. Die Änderungen durch Reaktion bezüglich Zusammensetzung und Temperatur können in guter Näherung vernachlässigt werden. Die mittlere Geschwindigkeit u_0 kann so aus den Gleichungen (7.5)-(7.8)

$$\dot{n} = \frac{\dot{m}}{\bar{M}} \quad (7.5)$$

$$j = \frac{\dot{n}}{A_{cat}} \quad (7.6)$$

$$j_0 = \frac{j}{\varepsilon_{void}} \quad (7.7)$$

$$u_0 = \frac{j_0 RT}{p} \quad (7.8)$$

mit dem Massenstrom \dot{m} (über die Raumgeschwindigkeit und die Feedzusammensetzung), der mittleren Molmasse \bar{M} des Feeds, der Querschnittsfläche des Katalysators A_{cat} , dem Anteil der offenen Frontfläche bezüglich der Querschnittsfläche des Katalysators ε_{void} berechnet werden. j ist der Stoffmengenstrom bezogen auf die gesamte Querschnittsfläche des Katalysators A_{cat} und j_0 der Stoffmengenstrom bezogen auf die gesamte Querschnittsfläche der offenen Kanäle.

In Abbildung 34 sind die Konzentrationsprofile entlang des Kanals für das Pseudo-3D und das 2D-axialsymmetrische Modell bei drei Temperaturen dargestellt. Durch verschiedene Temperaturen wird überprüft, ob die temperaturabhängige Kanalgeschwindigkeit und Reaktion in der unteren

Katalysatorschicht bei beiden Modellen übereinstimmen. In allen Fällen zeigen die Modelle eine exzellente Übereinstimmung. Die Berücksichtigung der axialen Diffusion im 2D-axialsymmetrischen Modell erbringt zudem den Nachweis, dass die im Pseudo-3D-Modell verwendete Näherung gerechtfertigt ist und die axiale Diffusion vernachlässigt werden kann.

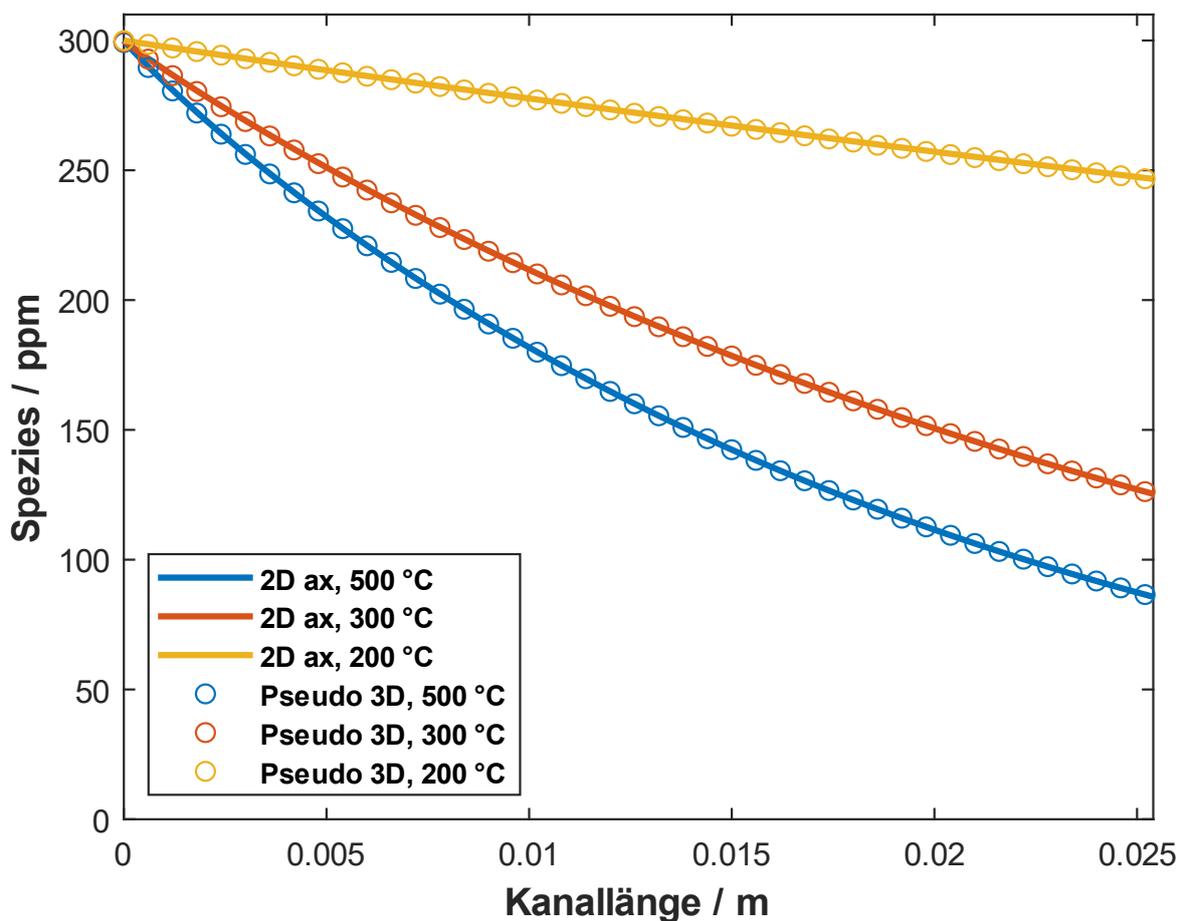


Abbildung 34 Vergleich der Konzentrationsprofile des Pseudo-3D-Modells (Kreise) und des 2D-axialsymmetrischen Modells (Linien) über die Kanallänge bei drei Temperaturen: 500 °C (Blau), 300 °C (Rot), 200 °C (Gelb).

Für die Berechnung der Speziesänderungsraten R_i in komplexeren Mechanismen, wie z.B. AOC- und SCR-Mechanismus, kann es sinnvoll sein, diese nicht in COMSOL selbst zu berechnen, sondern in andere Programme auszulagern. COMSOL verfügt über eine Schnittstelle zu MATLAB, sodass MATLAB-Funktionen in COMSOL aufgerufen werden können. Um diese Funktionalität zu überprüfen, werden die Simulationen des Pseudo 3D Modells mit ausgelagerter Berechnung der Rate $R = -kc$ in MATLAB wiederholt und mit den vorherigen Ergebnissen verglichen. Die Simulationsergebnisse mit Berechnung in COMSOL und in MATLAB sind in Abbildung 35 dargestellt und stimmen überein. Folglich können MATLAB-Funktionen zur Berechnung von Speziesänderungsraten herangezogen werden, welche anschließend in COMSOL genutzt werden können.

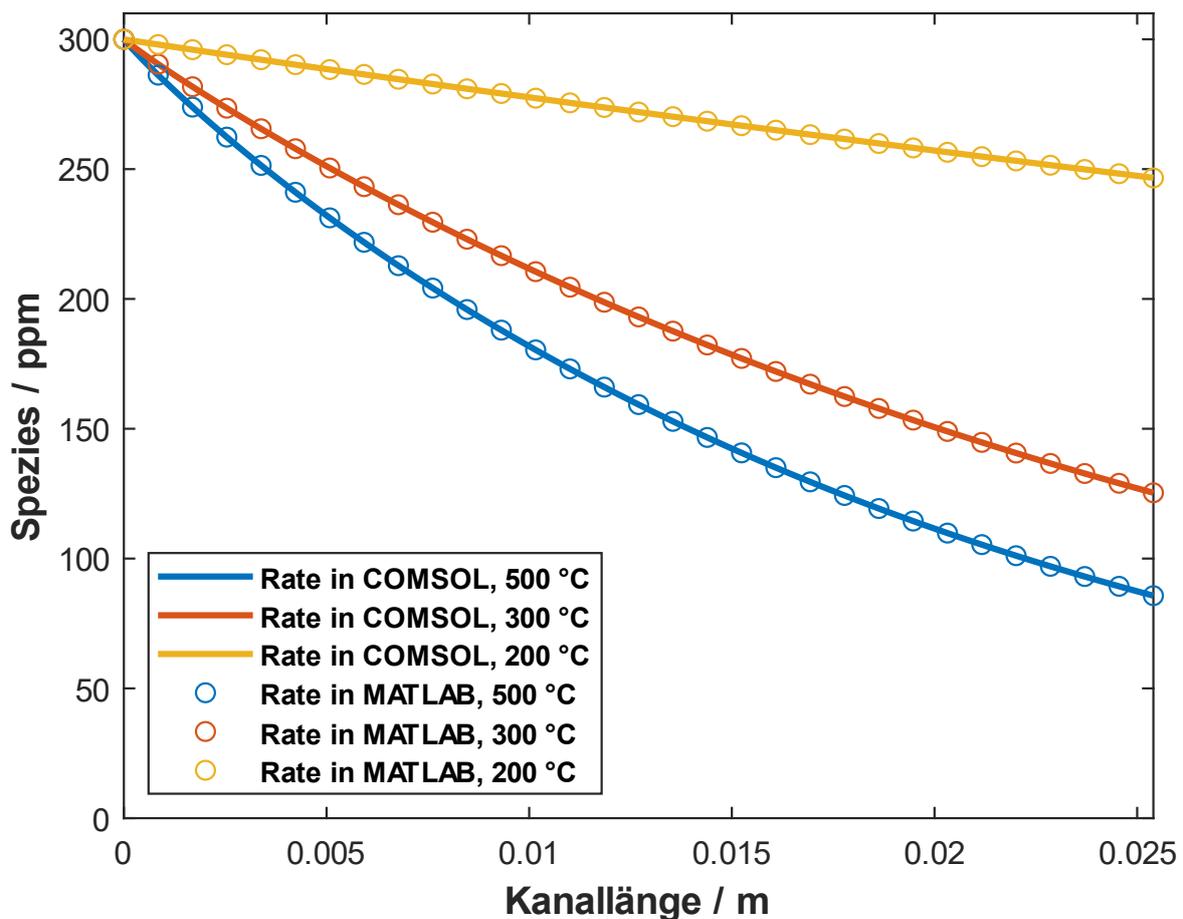


Abbildung 35 Vergleich der Konzentrationsprofile des Pseudo-3D-Modells mit Ratenberechnung in MATLAB (Kreise) und in COMSOL (Linien) über die Kanallänge bei drei Temperaturen: 500 °C (Blau), 300 °C (Rot), 200 °C (Gelb).

7.3.2 Einfluss der Washcoatverteilung mit Reaktion 1. Ordnung in der unteren Schicht

Die Ammoniakoxidation auf Pt kann unter Autoabgasbedingungen als Reaktion 1. Ordnung approximiert werden. Um einen typischen NH_3 -Umsatzverlauf bei einem *light-off* Experiment zu erhalten, wird ein präexponentieller Faktor von $k_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ und eine Aktivierungsenergie von $E_A = 80 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ gewählt. In der Regel werden in Simulationsmodellen von Autoabgaskatalysatoren die Katalysatorschichten als homogen betrachtet, d. h. mit identischer Dicke über den gesamten Querschnitt. Diese Annahme entspricht jedoch nicht unbedingt der Realität, da sich der Washcoat oftmals in den Ecken ansammelt und die Kanten weniger bedeckt sind. In der Konsequenz ist der offene Kanalquerschnitt bei quadratischen Kanälen nicht auch quadratisch, sondern quadratisch mit abgerundeten Ecken bei niedriger bis rund bei hoher Washcoatbeladung. ASC-Systeme sind mit einer Gesamtbeladung von 175-225 g/L recht hoch beladen, weshalb der offene Kanal eher rund ist. In einer ersten Studie wird die untere Schicht als homogen betrachtet, während die obere Schicht entweder

homogen ist oder ein Interface mit möglichst kreisförmiger Geometrie aufweist. Aufgrund der Dicke der unteren Schicht konnte kein perfekt kreisförmiges Interface realisiert werden, sodass der Kreis in der Mitte der Kanten abgeflacht wurde. Für die effektive Diffusion in den Schichten werden die in Tabelle 8 aufgeführten Parameter für Porosität und Tortuositätsfaktoren sowie Gasphasendiffusionskoeffizienten nach Fuller [Fuller1966] herangezogen. Aus den Werten für die SCR-Schicht wird ersichtlich, dass sie nicht mit denen aus FIB-SEM Messungen bestimmten in Kapitel 7.1.1 übereinstimmen, jedoch in guter Näherung zu denen aus den Umsatzexperimenten passen (siehe Kapitel 7.1.2 und 7.1.3). Diese wurden so gewählt, damit das 2D+1D Modell mit gängigen Modellen bei idealer Washcoatverteilung vergleichbare Ergebnisse liefert und der Fokus auf dem Einfluss nicht-idealer Verteilung liegt.

Tabelle 8 Porositäten und Tortuositätsfaktoren der SCR und der AOC-Schicht.

ϵ_{SCR}	τ_{SCR}	ϵ_{AOC}	τ_{AOC}
0.45	5	0.7	10

Die Ergebnisse der Simulationen von *light-off* Experimenten zwischen 150 °C und 500 °C sind in Abbildung 36 dargestellt. Bei einer Temperatur von etwa 250 °C zeigt sich, dass der Umsatz des Katalysators mit inhomogener oberer Schicht deutlich besser ist als der eines vollständig homogenen Systems. Aufgrund der höheren Temperatur lässt sich der Unterschied durch die Diffusion durch die obere Schicht erklären. Im inhomogenen Fall ist die Dicke der oberen Schicht deutlich verringert, wodurch sich eine geringere Diffusionsbarriere ergibt. Da in der Regel homogene Modelle zur Beschreibung realer, inhomogener Washcoatverteilungen herangezogen werden, ist dieser Aspekt zu berücksichtigen, sofern Katalysatoren mit unterschiedlichen Washcoatverteilungen, jedoch gleichem Modell, simuliert werden. Für die FIB-SEM Ergebnisse aus Kapitel 7.1 ist dies eine weitere mögliche Erklärung für die Abweichung von den Ergebnissen aus den Umsatzexperimenten. Die Parameter der kinetischen Modelle (siehe Kapitel 6.6.1 und 6.6.2) wurden auf Basis der quadratischen Kanalgeometrie mit einer angenommen homogenen, jedoch in der Realität eher ungleich verteilten Washcoatverteilung ähnlich zu Abbildung 36 bestimmt. Da der Washcoat in den verwendeten Katalysatoren mit hexagonaler Kanalgeometrie jedoch homogener verteilt ist, lässt sich zumindest ein Teil des Unterschieds zu den Ergebnissen der Umsatzexperimente in den Kapiteln 7.1.2 und 7.1.3 im Vergleich zu den auf den FIB-SEM basierenden Simulationen in Kapitel 7.1.1 erklären.

Das 1D+1D-Monolithreaktormodell (Kapitel 6.1) verwendet volumengemittelte, effektive Diffusionskoeffizienten zur Beschreibung des Massentransfers in den Katalysatorschichten. Da dessen Ermittlung mit einem hohen Aufwand verbunden ist, findet er in den Modellen in der Regel als Fitparameter Verwendung, um die Simulationsergebnisse an die Ergebnisse von Kalibrierexperimenten anzupassen. Diese werden jedoch häufig zur gleichzeitigen Bestimmung bzw. Anpassung der kinetischen

Parameter der Mikrokinetik verwendet, wodurch eine potenzielle Abhängigkeit der eigentlich unabhängigen Parameter geschaffen wird. Die Unterscheidung zwischen Massentransfer in der Katalysatorschicht und Adsorptions-/Desorptionsprozessen auf der katalytischen Oberfläche ist so praktisch nicht mehr möglich.

Zudem werden die Kinetikmodelle auf Basis von Umsatzexperimenten mit quadratischen Monolithkanälen parametrisiert. In diesen Kanälen ist der Washcoat radial ungleich verteilt, wird aber für die Modelle als homogen angenommen. Hier wird gezeigt, dass die radiale Washcoatverteilung eine signifikante Rolle spielen kann. Die Simulationen der Umsatzexperimente werden mit homogenen, kreisförmigen Kanälen durchgeführt, wobei lediglich die effektive Diffusivität auf Basis von FIB-SEM- oder CO-Umsatzexperimenten angepasst wird. Dies führt dazu, dass die Washcoatverteilung keinen direkten Einfluss hat, da das verwendete Modell in dieser Hinsicht identisch ist. Dennoch kann die inhomogene Washcoatverteilung der realen Katalysatoren als Ursache für die Inkonsistenz in Betracht gezogen werden.

Die verwendeten Kinetikmodelle werden anhand quadratischer Kanäle parametrisiert, die in den Reaktormodellen als homogen angenommen werden, in Realität aber inhomogen sind. In den Kapiteln 7.3.2 und 7.3.4 wird gezeigt, dass der Diffusionswiderstand bei inhomogen verteilter oberer Schicht in einem Zweischichtsystem geringer ist. Dies führt zu höheren Umsätzen im Vergleich zum homogenen Fall (bei gleicher Kinetik). Eine fehlerhafte Parametrisierung des Modells, insbesondere eine fehlerhafte Festlegung des Fit-Parameters Tortuosität, führt zu einer fehlerhaften Bestimmung der kinetischen Parameter, da diese den Fehler ausgleichen, um dennoch einen guten Fit zwischen Experiment und Simulation zu ermöglichen. So kann beispielsweise der Gesamtmassentransfer aus Diffusion in den Katalysatorschichten sowie Adsorptions- und Desorptionsprozessen auf der katalytischen Oberfläche korrekt sein, während die Einzelkomponenten eine Abweichung aufweisen, die sich jedoch gegenseitig ausgleicht. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob eine Anpassung der kinetischen Parameter eines Modells mit den höheren, FIB-SEM-basierten Diffusionskoeffizienten möglich wäre und dennoch eine Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zu erzielen.

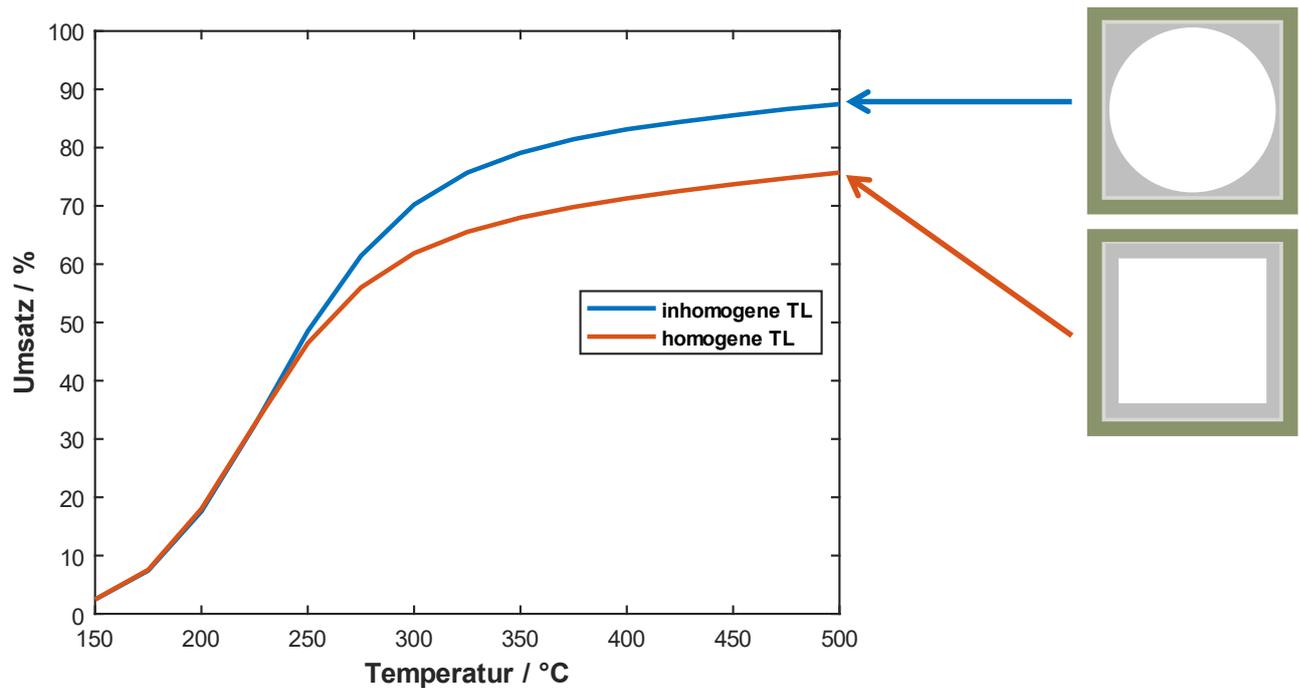


Abbildung 36 Vergleich des Umsatzes einer Spezies bei einer Reaktion 1. Ordnung in der unteren Schicht eines Zweischichtkatalysators mit einer homogenen oberen Schicht (Rot) und einer ungleich verteilten oberen Schicht, sodass die resultierende offene Kanalfäche rund ist (Blau).

In einer realen Washcoatverteilung manifestiert sich die Inhomogenität nicht allein in der oberen, sondern ebenso in der unteren Schicht Aufgrund der niedrigeren Beladung und dem geringen visuellen Unterschied zur oberen Schicht lässt sich schwer identifizieren, wo genau sich der Washcoat der unteren Schicht befindet. Aus Lichtmikroskopbildern nur mit der unteren Schicht lässt sich erkennen, dass auch der AOC-Washcoat hauptsächlich in den Ecken der Kanäle sitzt. Zu den Kantenmitten ist die untere Schicht nur sehr dünn, falls sie überhaupt vorhanden ist. Um diesen Umstand zu untersuchen, werden Simulationen mit vier unterschiedlichen Geometrien miteinander verglichen. Die obere Schicht wird dabei konstant gehalten. Im Vergleichsfall ist die untere Schicht mit einer Dicke von $10\ \mu\text{m}$ homogen verteilt, für alle weiteren Fälle wird Washcoat von den Kanten in die Ecken umverteilt, bis sich der gesamte Washcoat in den Ecken befindet. Die Dicke des Washcoats auf den Kanten beträgt hier $1\ \mu\text{m}$, um die Ecken entsprechend stärker zu füllen. In Abbildung 37 sind die Simulationsergebnisse mit den vier unterschiedlichen Geometrien dargestellt. Aufgetragen ist der Umsatz am Ende des Kanals nach $1''$, berechnet aus der Mixing Cup Konzentration. Aus dem Vergleich wird deutlich, dass die Länge des Interface zwischen oberer und unterer Schicht von großer Bedeutung für den erreichten Umsatz ist. Vor allem unbedeckte Kanten, wenn also der gesamte Washcoat in den Ecken sitzt, haben einen signifikant nachteiligen Einfluss auf den Umsatz. Da der Washcoat der unteren Schicht in den Ecken einen größeren Diffusionswiderstand durch die ungleich verteilte obere Schicht erfährt, ist es außerdem ungünstig, wenn Washcoat von den Kantenmitten mit geringerem Diffusionswiderstand in die Ecken umverteilt

wird. Beim Katalysatordesign sollte demnach darauf geachtet werden, dass die gesamte Substratwand bedeckt ist.

Des Weiteren kann dies als mögliche Erklärung für die Inkonsistenz der Ergebnisse auf FIB-SEM-basierten Daten und aus den Umsatzexperimenten herangezogen werden (siehe Kapitel 7.1.4). Aus Abbildung 8 wird ersichtlich, dass der offene Kanalquerschnitt nicht ideal kreisförmig ist und der – vor allem untere – Washcoat sich mehr in den Ecken als auf den Kanten befindet. Entsprechend der hier aufgezeigten Ergebnisse, könnte dies eine Ursache dafür sein, dass die Diffusivitäten aus den Umsatzexperimenten deutlich niedriger sind als bei den FIB-SEM basierten Daten. Dies gilt jedoch nur für wenig bis gar keine untere Schicht auf den Kanten.

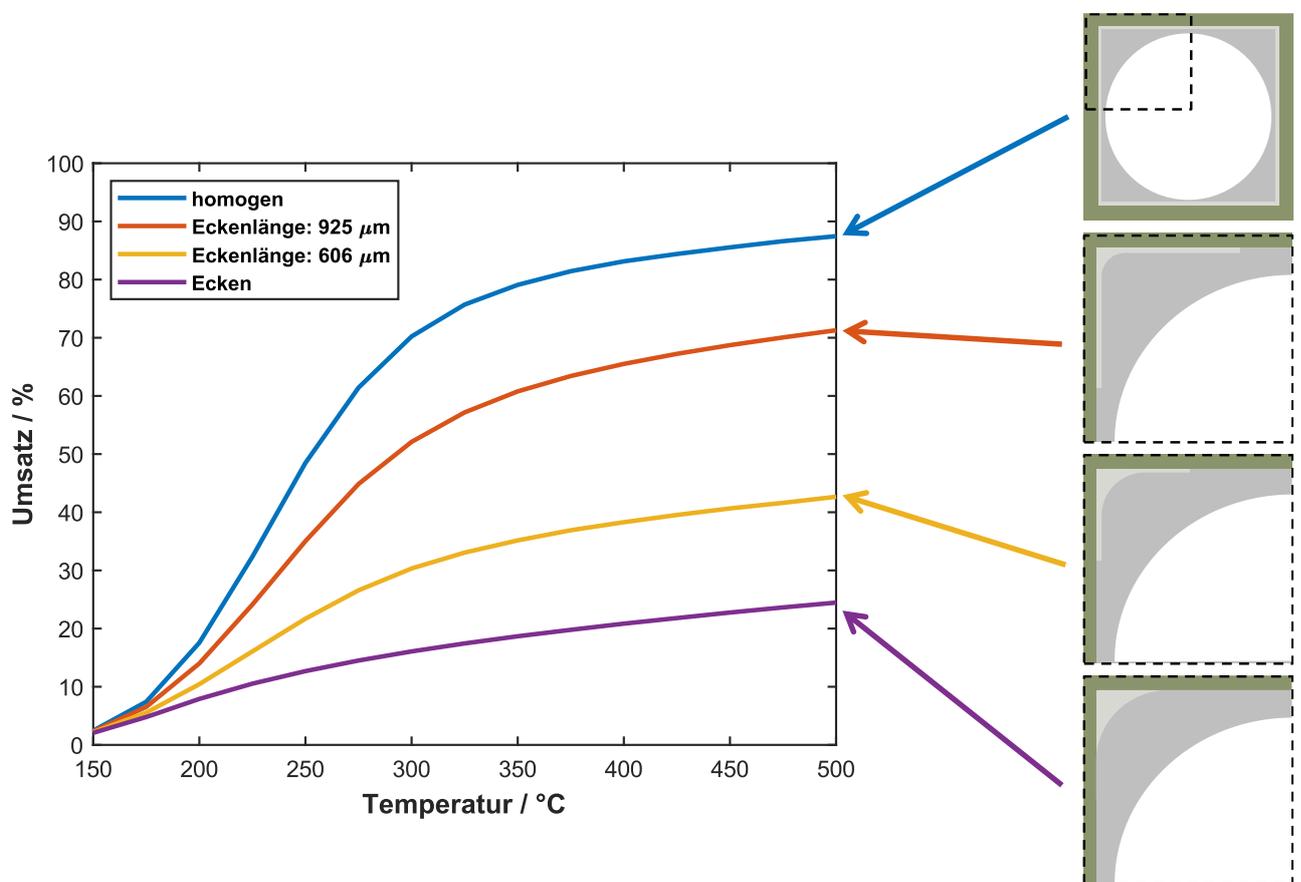


Abbildung 37 Vergleich des Umsatzes einer Spezies bei einer Reaktion 1. Ordnung in der unteren Schicht eines Zweischichtkatalysators mit einer homogenen unteren Schicht (Blau), verkürzter Länge des Interface zwischen oberer und unterer Schicht auf 925 µm (Rot), auf 606 µm (Gelb) sowie unterer Schicht ausschließlich in den Ecken (Violett).

7.3.3 Validierung des 2D+1D-COMSOL-Modells gegen das 1D+1D-Monolithreaktormodell

Um das 2D+1D-COMSOL Modell (Beschreibung siehe 6.4) gegen das 1D+1D Monolithreaktormodell (siehe Kapitel 6.1) zu validieren, wird zunächst mit einer Reaktion 1. Ordnung in beiden Modellen der Einfluss der unterschiedlichen Berechnung des Massentransfers im offenen Kanal bestimmt. Im 1D+1D-Monolithreaktormodell wird der externe Massentransfer über Sherwood-Zahl-Zusammenhänge

bestimmt, während im COMSOL Modell die radiale Diffusion gerechnet wird. Da im 1D+1D-Monolithreaktormodell nur Katalysatoren mit homogener Washcoatverteilung gerechnet werden können, wird in COMSOL eine kreisförmige Geometrie mit identischen Eigenschaften erstellt. Als Reaktion wird eine arbiträre, irreversible Zerfallsreaktion $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + 0.5 \text{O}_2$ mit $k_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ und $E_A = 80 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ angenommen, um die Massenbilanz im 1D+1D-Monolithreaktormodell zu erfüllen. Aufgetragen in Abbildung 38 sind die Umsatzkurven am Ende des Kanals nach 1“ für einen *light-off* zwischen 150 °C und 500 °C. Die Ergebnisse beider Modelle zeigen eine hohe Übereinstimmung, selbst bei höheren Temperaturen sind die Abweichungen minimal. Somit sind geringfügige Abweichungen auch bei komplexeren Mechanismen zu erwarten, die nicht auf eine unterschiedliche Implementierung zurückzuführen sind.

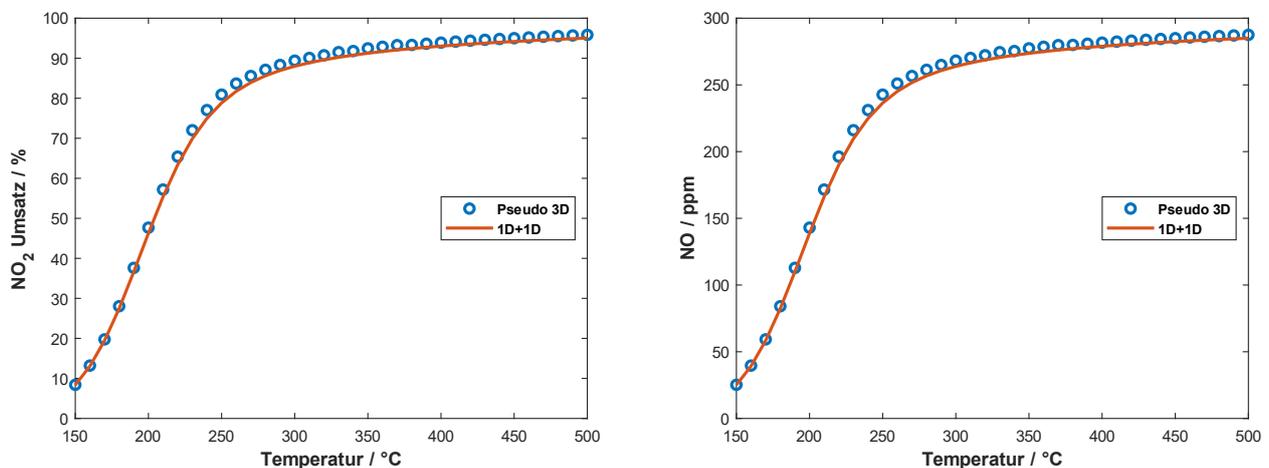


Abbildung 38 Vergleich des NO₂-Umsatzes (links) und NO-Bildung (rechts) des Pseudo 3D Modells (blaue Kreise) und des 1D+1D-Modells (rote Linie).

Im Folgenden wird das 2D+1D COMSOL Modell (Beschreibung siehe 6.4) gegen das 1D+1D Monolithreaktormodell (siehe Kapitel 6.1) inklusive AOC-Mechanismus (siehe Kapitel 6.6.1) in einer einzelnen Schicht validiert. Dies ist erforderlich, um die Unterschiede zwischen der Implementierung der AOC-Splines im 2D+1D-Modell im Vergleich zur Lösung des Mechanismus im 1D+1D-Modell bei identischer Geometrie und identischen Bedingungen evaluieren zu können.

Die Implementierung des AOC-Mechanismus mit 14 Reaktionen, sieben Gasspezies und sieben Oberflächenspezies in COMSOL erfordert einen hohen Zeit- und Rechenaufwand. Daher werden direkt die Speziesänderungsraten in COMSOL verwendet, welche in externen MATLAB-Funktionen abhängig von den lokalen Bedingungen (Temperatur, Konzentrationen der Gasspezies) berechnet werden. Den Mechanismus in MATLAB mit jedem Aufruf erneut für die Speziesänderungsraten lösen zu müssen, wäre ebenfalls mit einem hohen Zeit- und Rechenaufwand verbunden, daher werden zuvor erstellte Splines verwendet (siehe Kapitel 6.7). In Abbildung 39 ist der Vergleich des COMSOL-Modells mit dem 1D+1D-

Monolithreaktormodell dargestellt. Aufgetragen sind der NH_3 -Umsatz sowie die Stoffmengenanteile der Spezies NO , N_2O und NO_2 . Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, dass beide Modelle – unter Berücksichtigung des vorherigen Vergleichs bei einer Reaktion 1. Ordnung – übereinstimmen.

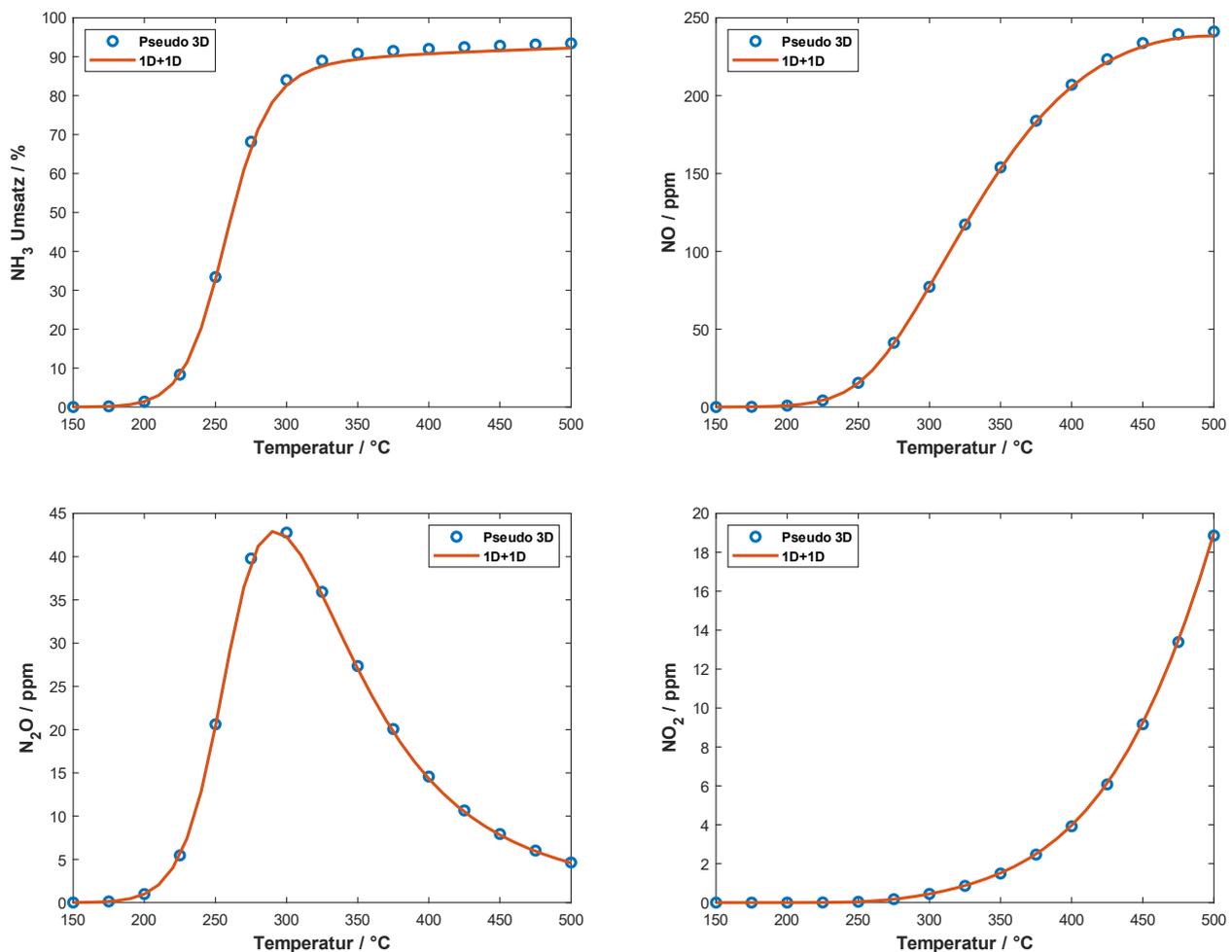


Abbildung 39 Vergleich des NH_3 -Umsatzes (links oben), der NO -Bildung (rechts oben), der N_2O -Bildung (links unten) und der NO_2 -Bildung (rechts unten) des Pseudo 3D Modells (blaue Kreise) und des 1D+1D-Monolithreaktormodells (rote Linie) für einen AOC.

Im Folgenden wird das 2D+1D-COMSOL Modell (Beschreibung siehe 6.4) gegen das 1D+1D-Monolithreaktormodell (siehe Kapitel 6.1) inklusive SCR-Mechanismus (siehe Kapitel 6.6.2) in einer einzelnen Schicht validiert. Dies ist erforderlich, um die Unterschiede zwischen der Implementierung der SCR-Splines im 2D+1D-Modell im Vergleich zur Lösung des Mechanismus im 1D+1D-Modell bei identischer Geometrie und identischen Bedingungen einzuschätzen.

Der Mechanismus mit 13 Reaktionen, sieben Gasspezies und einer Oberflächenspezies wird wie der AOC-Mechanismus über Splines, welche die Speziesänderungsraten enthalten, in COMSOL implementiert. Die Splines werden in externen MATLAB-Funktionen abhängig von den lokalen Bedingungen (Temperatur, Konzentrationen der Gasspezies) berechnet. Den Mechanismus in MATLAB mit jedem

Aufruf erneut für die Speziesänderungsraten lösen zu müssen, wäre ebenfalls mit einem hohen Zeit- und Rechenaufwand verbunden, daher werden zuvor erstellte Splines verwendet (siehe Kapitel 6.7). In Abbildung 40 ist der Vergleich des COMSOL Modells mit dem 1D+1D-Monolithreaktormodell dargestellt. Aufgetragen sind der NH_3 -Umsatz sowie die Anteile der Spezies NO , N_2O und NO_2 . Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, dass beide Modelle – unter Berücksichtigung des vorherigen Vergleichs bei einer Reaktion 1. Ordnung – qualitativ übereinstimmen. Eine Abweichung ist lediglich ab einer Temperatur von ca. 450 °C erkennbar, wobei die Abweichung maximal 5 % (absolut) beim Umsatz von NH_3 beträgt.

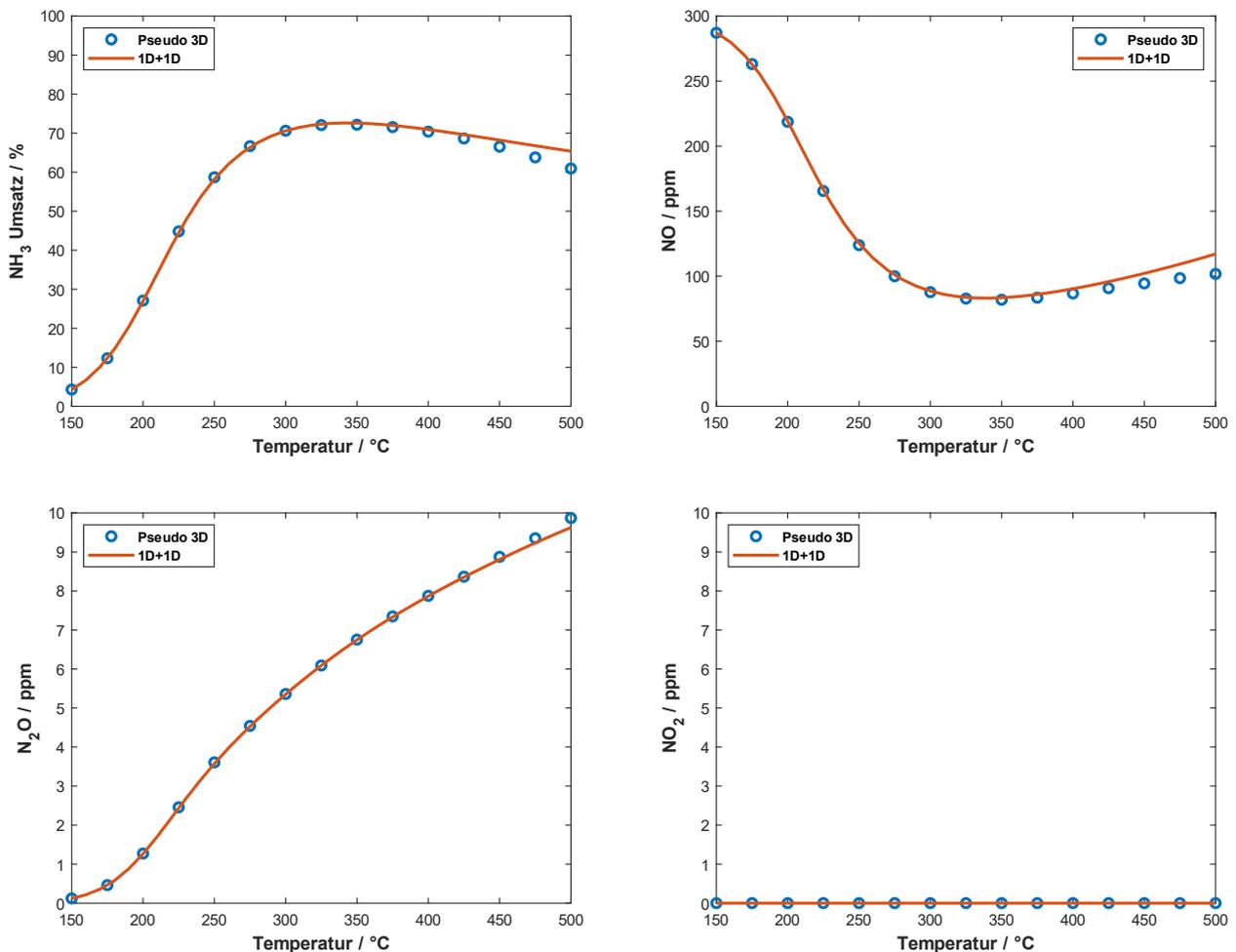


Abbildung 40 Vergleich des NH_3 -Umsatzes (links oben), der NO -Bildung (rechts oben), der N_2O -Bildung (links unten) und der NO_2 -Bildung (rechts unten) des Pseudo-3D-Modells (blaue Kreise) und des 1D+1D-Monolithreaktormodells (rote Linie) für einen SCR-Katalysator.

Die Ergebnisse der Validierungen zeigen, dass das 2D+1D-COMSOL-Modell mit implementierten Splines für die AOC- und SCR-Schicht für die Untersuchung des Einflusses der radialen Washcoatverteilung herangezogen werden kann.

7.3.4 Einfluss der Washcoatverteilung mit AOC-Mechanismus in der unteren Schicht

Zur Untersuchung des Einflusses der radialen Washcoatverteilung auf die Katalysatorleistung mit dem 2D+1D-Modell (Beschreibung siehe 6.4) werden die Geometrien aus Kapitel 7.3.2 verwendet. Die untere Schicht wird unter Verwendung des AOC-Mechanismus dabei konstant gehalten sowie die obere Schicht nur als inerte Diffusionsbarriere einmal homogen verteilt mit einem quadratischen Querschnitt und einmal inhomogen verteilt mit einem kreisförmigen Querschnitt des offenen Kanals betrachtet. Die Splines sind identisch zu den Validierungen im vorherigen Kapitel. Die Ergebnisse der Simulationen bezüglich NH_3 -Umsatzes und NO - sowie N_2O -Stoffmengenanteile von *light-off* Experimenten zwischen 150 °C und 500 °C sind in Abbildung 41 dargestellt. Da unter diesen Bedingungen nur wenig NO_2 gebildet wird, wird an dieser Stelle auf dessen Darstellung verzichtet. Bei höherer Temperatur ab ca. 300 °C ist der Umsatz des Katalysators mit inhomogener oberer Schicht deutlich höher gegenüber des vollständig homogenen Falls. Da dies bei höherer Temperatur der Fall ist, lässt sich der Unterschied auf die Diffusion durch die obere Schicht erklären. Im inhomogenen Fall ist die Dicke der oberen Schicht deutlich verringert und bietet dadurch eine geringere Diffusionsbarriere. Entsprechend zum Umsatz ändern sich auch die erhaltenen Stoffmengenanteile von NO und N_2O . Mit höherem Umsatz werden auch die Stoffmengenanteile der Produkte gesteigert. Wie bereits in Kapitel 7.3.2 erwähnt, werden üblicherweise homogene Modelle verwendet. Um reale, inhomogene Washcoatverteilungen zu beschreiben, sollte dieser Umstand berücksichtigt werden, wenn Katalysatoren mit unterschiedlicher Washcoatverteilung, aber gleichem Modell simuliert werden. Ebenfalls sollte bedacht werden, dass die homogenen Modelle anhand von Katalysatoren mit realer Washcoatverteilung parametrisiert werden. Um den hier aufgezeigten Unterschied auszugleichen, werden diese Modelle daher inkorrekt parametrisiert, denn das erhaltene Modell gibt idealerweise die experimentellen Daten exakt wieder. Die auf diese Weise parametrisierten Mechanismen stellen also nicht die „wahren“ Kinetiken dar, daher sollte bei Ableitung von Trends oder anderen Systemeigenschaften außerhalb des kalibrierten Bereichs äußerste Vorsicht geboten sein. Des Weiteren entkräftet diese Erkenntnis zumindest zum Teil eines der Argumente für die Verwendung von mechanistischen Modellen. Die auf diese Weise ermittelten Kinetiken können folglich nicht für Aussagen außerhalb des kalibrierten Bereichs herangezogen werden und tragen somit nicht zu einem vertieften Verständnis der Katalysatoren bei. Vielmehr können aufgrund fehlerbehafteter Annahmen unzutreffende Ergebnisse resultieren.

Die Ergebnisse bekräftigen die Erkenntnisse aus den Simulationen mit einer Reaktion 1. Ordnung in der unteren Schicht in Kapitel 7.3.2 und geben deren Ergebnisse qualitativ sehr gut wieder. Wie bereits dort diskutiert, kann der beobachtete Effekt der radialen Washcoatverteilung der oberen Schicht zu der in Kapitel 7.1.4 beschriebenen Inkonsistenz zwischen FIB-SEM basierten und anhand Umsatzexperimenten bestimmten Diffusivitäten beitragen.

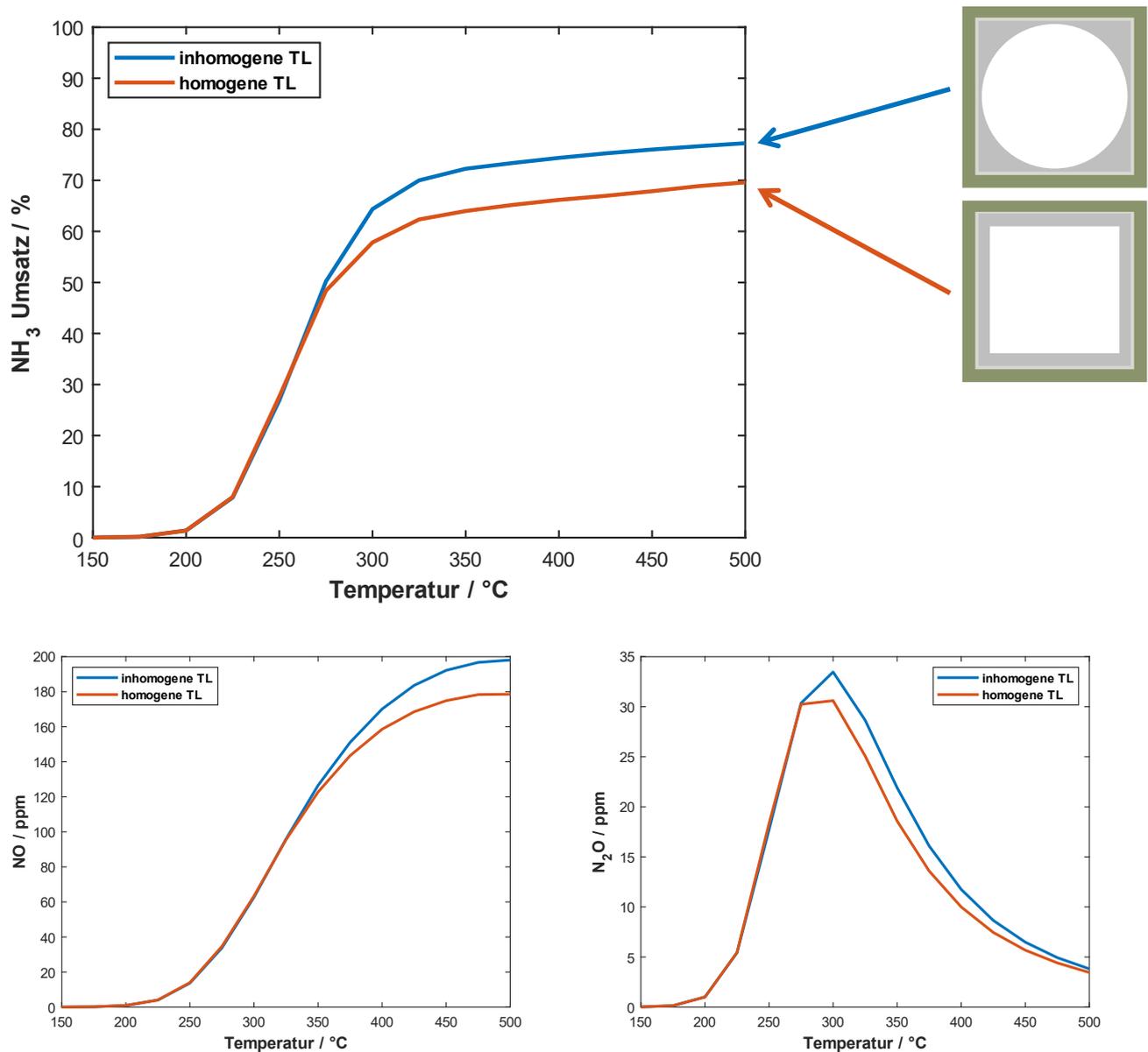


Abbildung 41 Vergleich des Umsatzes (oben) und der NO- (unten links) sowie N₂O-Stoffmengenanteile (unten rechts) mit dem AOC-Mechanismus in der unteren Schicht eines Zweischichtkatalysators mit einer homogenen oberen Schicht (Rot) und einer ungleich verteilten oberen Schicht, sodass die resultierende offene Kanalfäche rund ist (Blau).

In einer realen Washcoatverteilung manifestiert sich jedoch eine inhomogene Verteilung nicht allein in der oberen, sondern ebenso in der unteren Schicht. Wie bereits in Kapitel 7.3.2 mit einer Reaktion 1. Ordnung werden hier die dort verwendeten Geometrien mit unterschiedlicher Verteilung der unteren Schicht unter Verwendung des AOC-Mechanismus untersucht. Die obere Schicht wird dabei konstant gehalten und lediglich als inerte Diffusionsbarriere betrachtet. In Abbildung 42 sind die Simulationsergebnisse mit den vier unterschiedlichen Geometrien dargestellt. Aufgetragen ist der Umsatz von NH₃ sowie die Stoffmengenanteile von NO und N₂O am Ende des Kanals nach 1“, berechnet aus der Mixing-Cup-Konzentration. Aus dem Vergleich wird deutlich, dass die Länge des Interface zwischen oberer und unterer Schicht von großer Bedeutung für den erreichten Umsatz ist. Vor allem

unbedeckte Kanten, wenn also der gesamte Washcoat in den Ecken sitzt, haben einen signifikant nachteiligen Einfluss auf den Umsatz. Da der Washcoat der unteren Schicht in den Ecken einen größeren Diffusionswiderstand durch die ungleich verteilte obere Schicht erfährt, ist es außerdem ungünstig, wenn Washcoat von den Kantenmitten mit geringerem Diffusionswiderstand in die Ecken umverteilt wird. Infolgedessen kann der Umsatz in Abhängigkeit von der Verteilung signifikant höher oder niedriger ausfallen. Entsprechend zum Umsatz ändern sich auch die erhaltenen Stoffmengenanteile von NO und N₂O. Bei höherem Umsatz wird auch mehr von den Produkten gebildet, bei niedrigerem Umsatz weniger. Beim Katalysatordesign sollte demnach darauf geachtet werden, dass die gesamte Substratwand bedeckt ist. Da sowohl die inhomogene Washcoatverteilung in der oberen Schicht, als auch die inhomogene Verteilung in der unteren Schicht in Realität gleichzeitig auftreten, können allein durch die Art der Washcoatverteilung signifikante Einbußen beim Umsatz auftreten. Die hier gezeigten Ergebnisse sollten zumindest als Hinweis dienen, bei dem Katalysatordesign, der Testung von Katalysatoren und deren Modellierung die reale Washcoatverteilung nicht zu ignorieren und potentiell sogar aktiv zu nutzen, um die Leistungsfähigkeit der Katalysatorsysteme zu optimieren.

Die Untersuchung des Einflusses der Washcoatverteilung mit Verwendung des AOC-Mechanismus in der unteren und SCR-Mechanismus in der oberen Schicht konnte nicht durchgeführt werden, da das verwendete Lösungsverfahren für das zu lösende Differentialgleichungssystem mit erhöhter Komplexität keine Konvergenz erzielen konnte.

Auch diese Ergebnisse stützen die Erkenntnisse aus den Simulationen mit einer Reaktion 1. Ordnung in der unteren Schicht in Kapitel 7.3.2. Der hier beobachtete Effekt der radialen Washcoatverteilung der unteren Schicht kann ebenfalls zu der in Kapitel 7.1.4 beschriebenen Inkonsistenz zwischen FIB-SEM-basierten und anhand Umsatzexperimenten bestimmten Diffusivitäten beitragen.

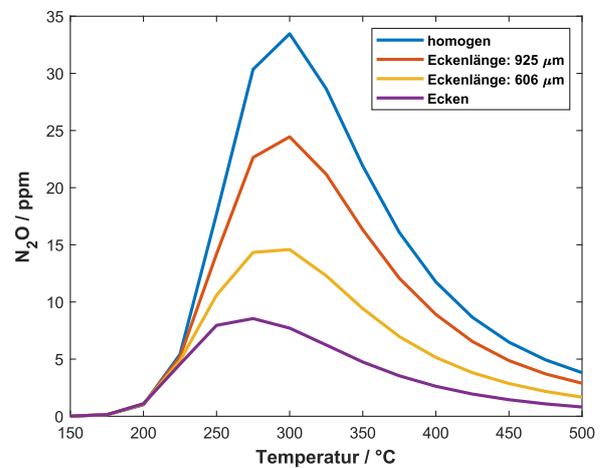
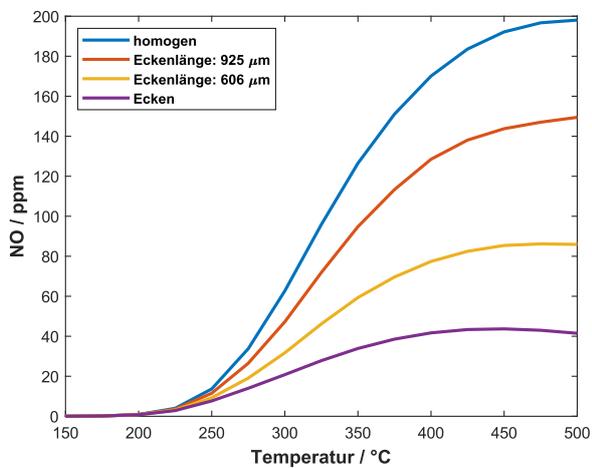
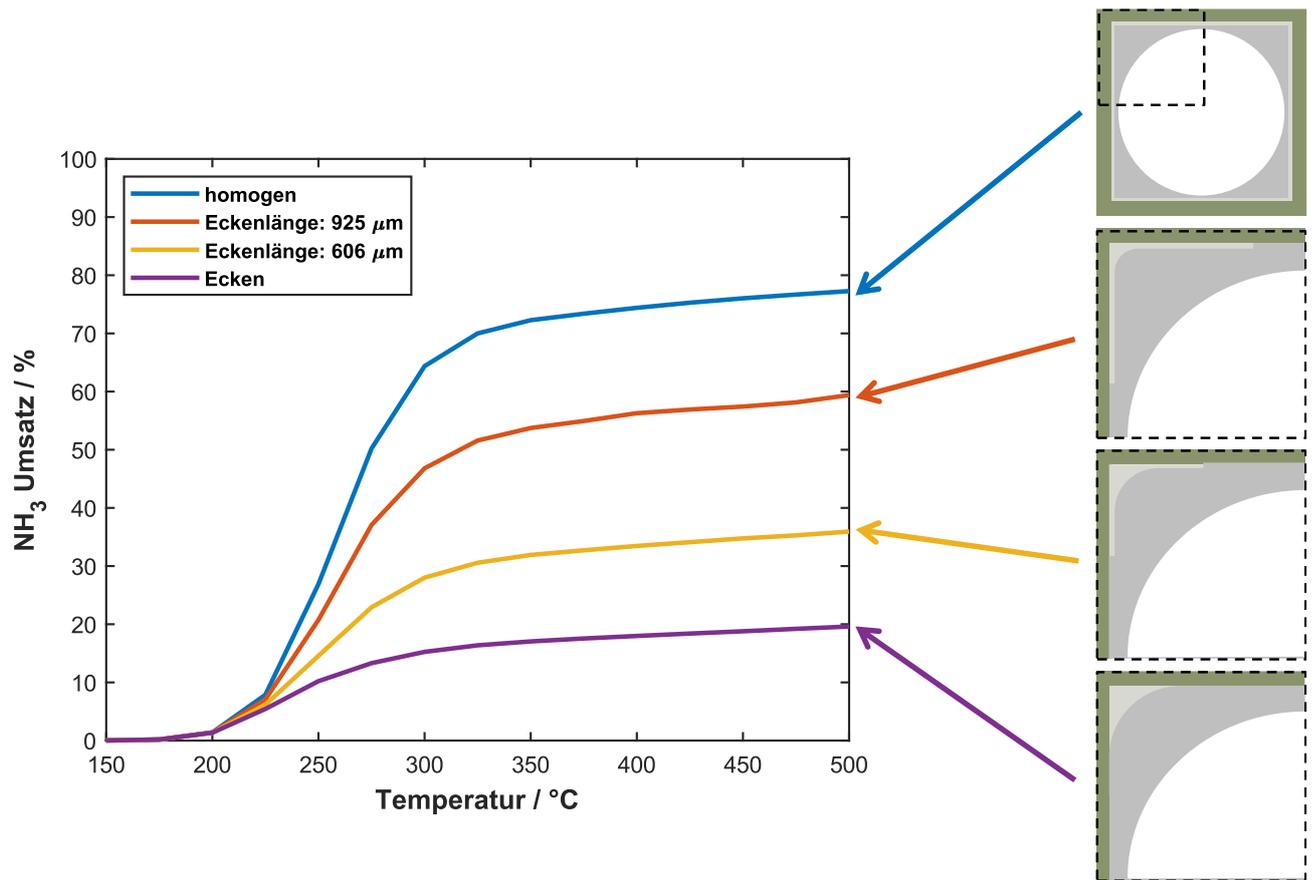


Abbildung 42 Vergleich des Umsatzes (oben) und der NO- (unten links) sowie N_2O -Stoffmengenanteile (unten rechts) mit dem AOC-Mechanismus in der unteren Schicht eines Zweischichtkatalysators mit einer homogenen unteren Schicht (Blau), verkürzter Länge des Interface zwischen oberer und unterer Schicht auf 925 μm (Rot), auf 606 μm (Gelb) sowie unterer Schicht ausschließlich in den Ecken (Violett).

7.4 Auswertung des 2D-Porenskalenmodells eines Filters

Die Auswertung des 2D-Porenskalenmodells (Beschreibung siehe Kapitel 6.5) basiert zunächst ebenso wie der grundlegende Aufbau des Modells auf der Dissertation von Robert Greiner [Greiner2022]. Bei seinen Untersuchungen von Partikelfiltern wurde ebenso wie bei [Belot2021] in der Auftragung des Wirkungsgrades gegen den Thiele-Modul eine Verschiebung der Asymptote von dem theoretisch zu erwartenden Wert $1/\theta$ festgestellt. In beiden Veröffentlichungen konnte die Ursache der Abweichung bislang nicht abschließend geklärt werden. In diesem Kapitel wird die Ursache näher untersucht, auch indem auf diskutierte Möglichkeiten aus Greiners und Belots Arbeiten eingegangen wird. Des Weiteren erfolgt eine Untersuchung alternativer Auswertungsmethoden sowie eine Bestimmung des Verweilzeitverhaltens des Porensystems. Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse wird ein vereinfachtes Modell erstellt, welches die Ergebnisse des 2D-Porenskalenmodells reproduzieren kann. Die verwendeten Simulationsparameter sind in Tabelle 9 hinterlegt. Zum Vergleich und in den Abbildungen wird stets das intrinsische k (variabel) verwendet und ist somit für alle Modelle identisch.

Tabelle 9 Übersicht über die verwendeten Parameter und geometrischen Daten des 2D Porenskalenmodells.

Parameter	Wert und Einheit
u_0	0.395 m/s
c_0	$6.5 \cdot 10^{-6}$ m ² /s
D_{wc}	$1 \cdot 10^{-6}$ m ² /s
μ	$1 \cdot 10^{-8}$ Pa·s
$L_{boundary}$	$9.68 \cdot 10^{-4}$ m
A_{wc}	$6.86 \cdot 10^{-9}$ m ²
A_{Pore}	$1.80 \cdot 10^{-8}$ m ²
$A_{Porensystem}$	$4.50 \cdot 10^{-8}$ m ²
H	150 μ m
$L_1 = L_3$	100 μ m
L_2	300 μ m

In Abbildung 43 sind die gelösten Geschwindigkeits- und Konzentrationsfelder des 2D Porenskalenmodells dargestellt. Das Geschwindigkeitsfeld offenbart, dass es innerhalb der Porenstruktur zu einer Kanalisierung der Strömung kommt. Das Konzentrationsfeld zeigt signifikante Gradienten innerhalb der Washcoat-Phase, die auf eine starke interne Massentransferlimitierung hindeuten.

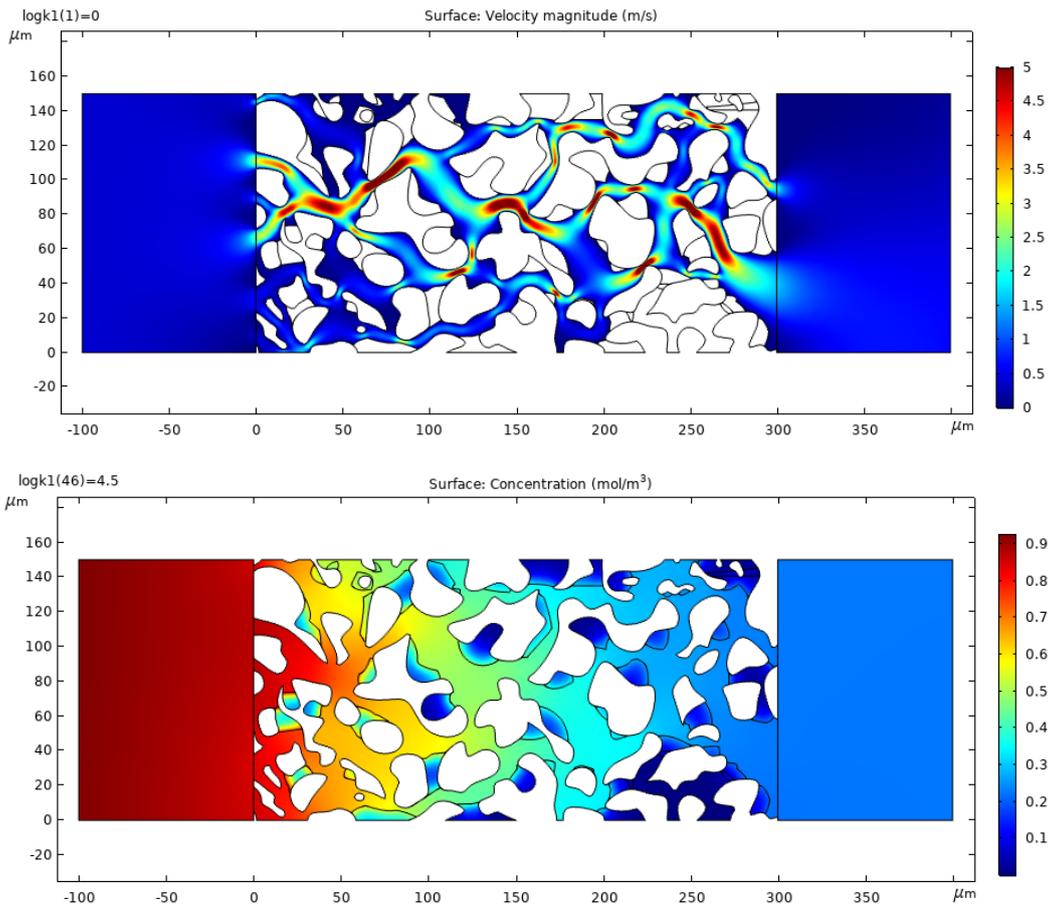


Abbildung 43 Gelöstes Geschwindigkeits- (oben) und Konzentrationsfeld (unten) des 2D-Porenskalenmodells. Die Geschwindigkeit ist über 5 m/s abgeschnitten.

7.4.1 Bestimmung des globalen Wirkungsgrads der Porengeometrie

Der globale Wirkungsgrad lässt sich durch einen Vergleich des Umsatzes eines komplexen Modells mit dessen idealem eindimensionalen Surrogat bestimmen. Die Erstellung des 1D-Surrogatmodells erfolgt auf Basis des 2D-Porenskalenmodells. Die Linielängen im 1D-Modell entsprechen dabei den Breiten der Bereiche des 2D-Modells. Die Geometrie des 1D-Surrogatmodells ist in Abbildung 44 dargestellt.

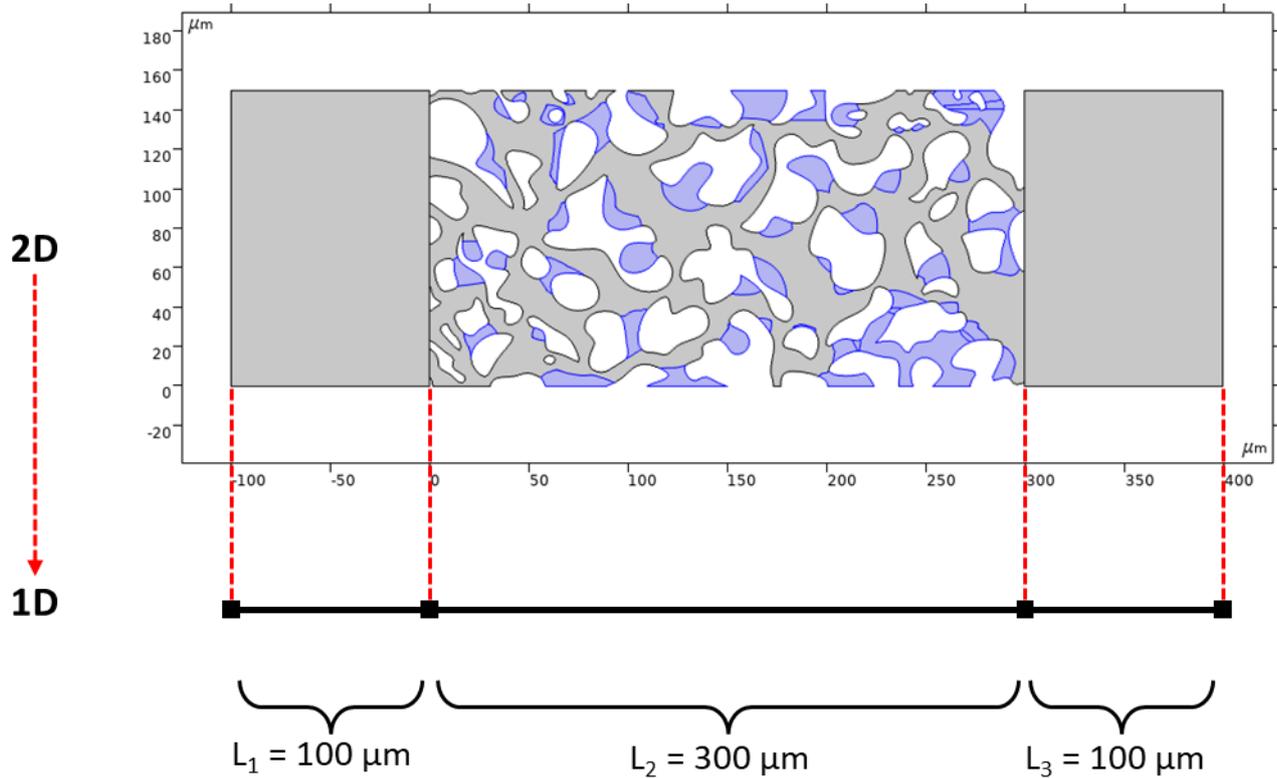


Abbildung 44 Entstehung der Geometrie des 1D-Surrogatmodells aus dem 2D-Modell. Die Bereiche des 2D-Modells sind im 1D-Modell als Linien dargestellt, deren Länge der Breite im 2D-Modell entspricht. Einströmbereich von $-100-0 \mu\text{m}$, Porenbereich von $0-300 \mu\text{m}$ und Ausströmbereich von $300-400 \mu\text{m}$, differenzierbar anhand der quadratischen Knoten.

Gelöst wird dafür der *transport of diluted species* mit der konstanten Fließgeschwindigkeit u_0 , die der Eingangsbedingung für die Stokes-Strömung im 2D-Porenskalenmodell entspricht, da im 1D-Surrogatmodell die Konvektion nicht weiter aufgelöst und dementsprechend nicht wie im 2D-Modell berechnet wird. Im 1D-Modell wird nicht zwischen Gasphasen- und Washcoatdiffusion unterschieden, daher muss ein effektiver Diffusionskoeffizient für den Porenbereich bestimmt werden. Dafür wurde das 2D-Porenskalenmodell ohne Reaktion und Konvektion gerechnet, als Bedingung an der linken und rechten Seite aber keine Danckwerts-Randbedingung respektive kein Rückfluss verwendet, sondern eine Konzentration von 1 mol/m^3 bzw. 0 mol/m^3 festgelegt. Der Diffusionskoeffizient lässt sich aus dem resultierenden Fluss j_{ges} und der Länge L_{ges} des Systems in Gleichung (7.9) berechnen.

$$D_{ges} = j_{ges} \cdot \frac{L_{ges}}{\Delta c} \quad (7.9)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} der mittleren Porenzone mit der Länge L_2 wird dann nach Gleichung (7.10) mit den Längen L_1 und L_3 der Ein- bzw. Ausströmbereiche (siehe Tabelle 9) sowie dem Gasphasendiffusionskoeffizienten berechnet.

$$D_{eff} = \frac{L_2}{\frac{L_{ges}}{D_{ges}} - \frac{L_1}{D_{gas}} - \frac{L_3}{D_{gas}}} \quad (7.10)$$

Des Weiteren ist eine Anpassung der Ratenkonstante k erforderlich, um zu berücksichtigen, dass die Reaktion ausschließlich im Washcoat, nicht jedoch in der Gasphase stattfindet. Dafür wird k nach Gleichung (7.11) mit dem Verhältnis aus der Fläche des Washcoats A_{wc} und der Fläche des rechteckigen 2D-Porensystems (exklusive Ein- und Ausströmbereich, aber inklusive offener Poren, Washcoat und Wand) $A_{Porensystem}$, also etwa 15 %, multipliziert. Dieses wird für die Berechnung der Reaktion im 1D-Surrogatmodell herangezogen, wobei zum Vergleich und in den Auftragungen stets das intrinsische k verwendet wird.

$$k_{1D-Surrogatmodell} = \frac{A_{wc}}{A_{Porensystem}} k \quad (7.11)$$

Sofern die axiale Diffusion keine Berücksichtigung findet, erübrigt sich die Ermittlung eines effektiven Diffusionskoeffizienten für das 1D-Modell, wobei der Diffusionskoeffizient in *transport of diluted species* auf null gesetzt wird.

Die Umsätze X des 2D-Porenskalenmodells sowie des 1D-Surrogatmodells werden nach Gleichung (7.12) aus den Flüssen j_{in} am Einlauf und j_{out} am Auslass berechnet. Für das 2D Modell werden die Mittelwerte an den Begrenzungen verwendet.

$$X = 1 - \frac{j_{out}}{j_{in}} \quad (7.12)$$

Für die Bestimmung des Wirkungsgrads werden nun für einen Umsatz (z.B. 80 % wie in Abbildung 45) die entsprechenden Ratenkonstanten aus den Modellen ermittelt.

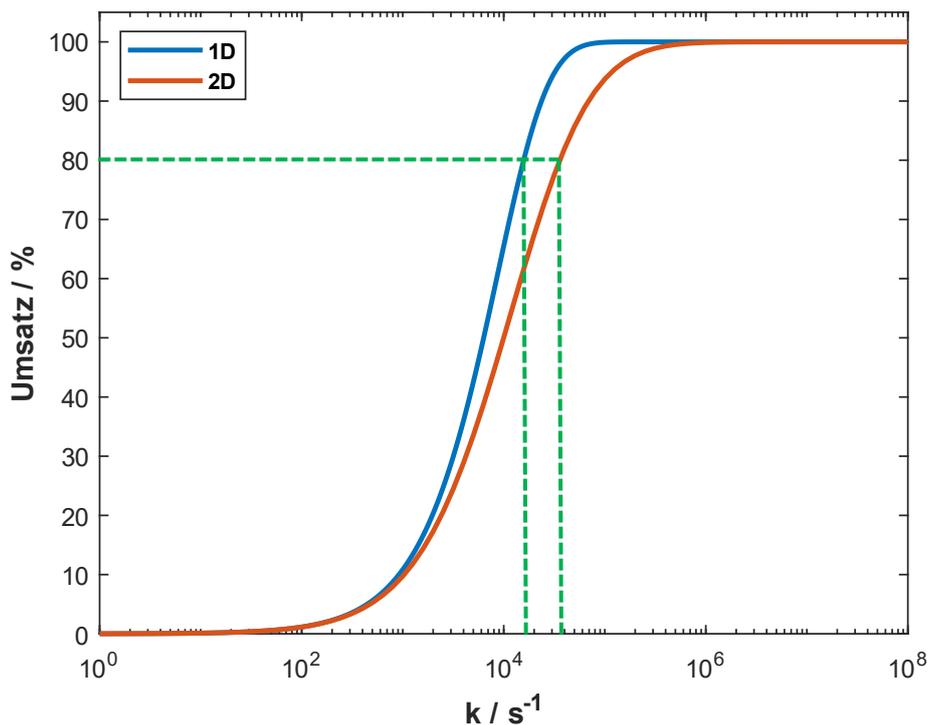


Abbildung 45 Umsätze der 1D- (Blau) und 2D- (Rot) Modelle. Die grünen gestrichelten Linien symbolisieren die Ermittlung der entsprechenden Ratenkonstanten k bei gleichem Umsatz.

Aus den resultierenden Paaren k_{1D} für die Ratenkonstante des 1D-Surrogatmodells und k_{2D} für die Ratenkonstante des 2D-Porenskalenmodells bei entsprechendem Umsatz kann nach Gleichung (7.13) der Wirkungsgrad für jeden Umsatzwert berechnet werden. Jeder Wirkungsgradwert ist mit dem entsprechenden k_{2D} -Wert verknüpft, welcher dem intrinsischen k entspricht.

$$\eta = \frac{k_{1D}}{k_{2D}} \quad (7.13)$$

In Abbildung 46 ist der auf diese Weise ermittelte Katalysatorwirkungsgrad (blau) dargestellt. Zum Vergleich wird der Wirkungsgrad eines Katalysatorpellets nach Gleichung (7.15) und (7.16) berechnet. Dabei werden zwei verschiedene Schichtdicken L_{eff} verwendet, eine äquivalente Dicke (rot, berechnet nach Gleichung (7.14)) und eine angepasste (gelb). Ebenfalls eingezeichnet ist der theoretische Grenzwert $1/\theta$ mit der äquivalenten Schichtdicke.

$$L_{eff} = \frac{A_{wc}}{L_{boundary}} \quad (7.14)$$

$$\theta = L_{eff} \sqrt{\frac{k}{D_{wc}}} \quad (7.15)$$

$$\eta_{Pellet} = \frac{\tanh(\theta)}{\theta} \quad (7.16)$$

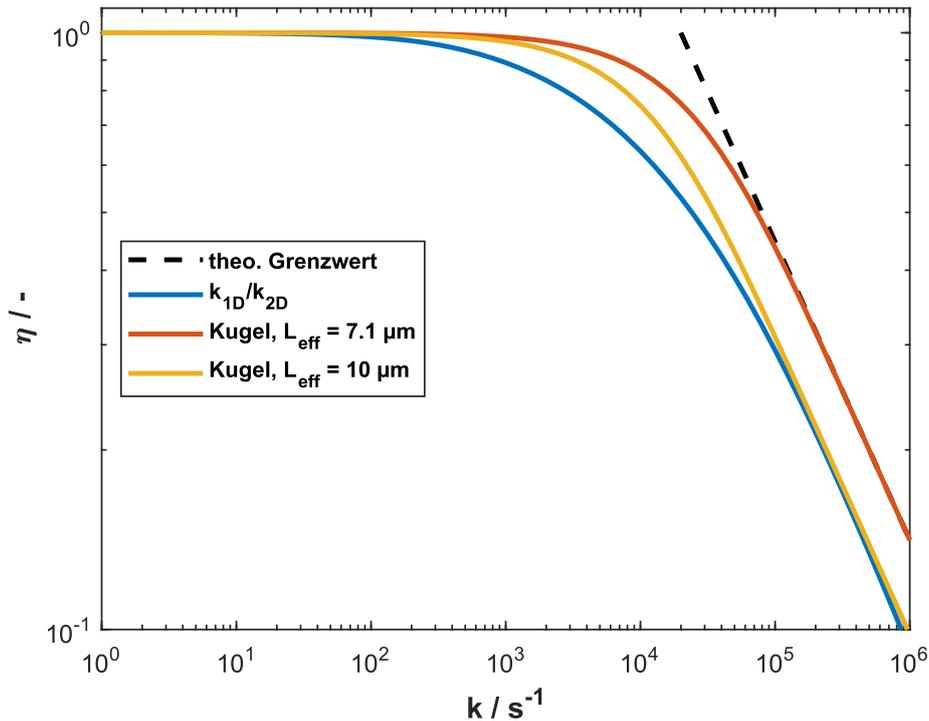


Abbildung 46 Wirkungsgrad des 2D-Porensystems (Blau) verglichen mit einer Katalysatorkugel mit äquivalenter (Rot) und angepasster Washcoatdicke (Gelb) sowie dem theoretischen Grenzwert (gestrichelt Schwarz).

Aus Abbildung 46 geht hervor, dass eine Kugel mit der 1.4-fachen effektiven Schichtdicke erforderlich ist, um den Wirkungsgrad des 2D Modells näherungsweise wiederzugeben. Diese Ergebnisse decken sich mit jenen von Robert Greiner [Greiner2022], der aus 3D- und 2D-Porenskalenmodellen Rückschlüsse auf die Genauigkeit der standardmäßig verwendeten, volumengemittelten 1D-Wandmodelle zog. Des Weiteren konnte nachgewiesen werden, dass die vergrößerte Phasengrenzfläche zwischen Washcoat und offener Pore aufgrund der Auflösung (Pixel des verwendeten Bildes) in seiner Arbeit keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse hatte, welches eine diskutierte Hypothese war. Interessant dabei ist auch, dass sich die Kurve des Wirkungsgrads der 2D Porengeometrie nicht dem theoretischen Grenzwert von $\frac{1}{\theta}$ annähert, sondern eine parallele Verschiebung aufweist. Diese Erkenntnis deckt sich mit den Resultaten von [Belot2021], bei denen der Einfluss verschiedener Washcoatverteilungen in Filtern untersucht wurde.

7.4.2 Katalysatorwirkungsgrad der Washcoatphase

Wie bereits aus dem Konzentrationsfeld des 2D Porenskalenmodells in Abbildung 43 ersichtlich wurde, treten in der Washcoatphase signifikante Konzentrationsgradienten auf. Dies lässt auf eine signifikante Massentransferlimitierung schließen. Der Katalysatorwirkungsgrad der Washcoatphase beschreibt den Einfluss des internen Massentransfers. Zur Bestimmung des Katalysatorwirkungsgrads der Washcoatphase wird im 2D-Porenskalenmodell lediglich die Washcoatphase bei konstanter Grenzkonzentration Washcoat-Gasphase gelöst. Das heißt, es wird nur der *transport of diluted species* für den Washcoat gerechnet, die Gasphase wird nicht betrachtet. Der Katalysatorwirkungsgrad der Washcoatphase $\eta_{internal}$ wird nach Gleichung (7.17) aus der Grenzkonzentration c_0 und der mittleren Konzentration im Washcoat \bar{c} berechnet.

$$\eta_{internal} = \frac{\bar{c}}{c_0} \quad (7.17)$$

In Kapitel 7.4.1 wurde der Wirkungsgrad gegen die Ratenkonstante aufgetragen. In der Regel erfolgt die Darstellung des Katalysatorwirkungsgrads jedoch in Abhängigkeit vom Thiele-Modul. Daher sind in Abbildung 47 der Katalysatorwirkungsgrad des 2D Modells, des äquivalenten Pellets und der Katalysatorwirkungsgrad der Washcoatphase $\eta_{internal}$ auf den Thiele-Modul bezogen.

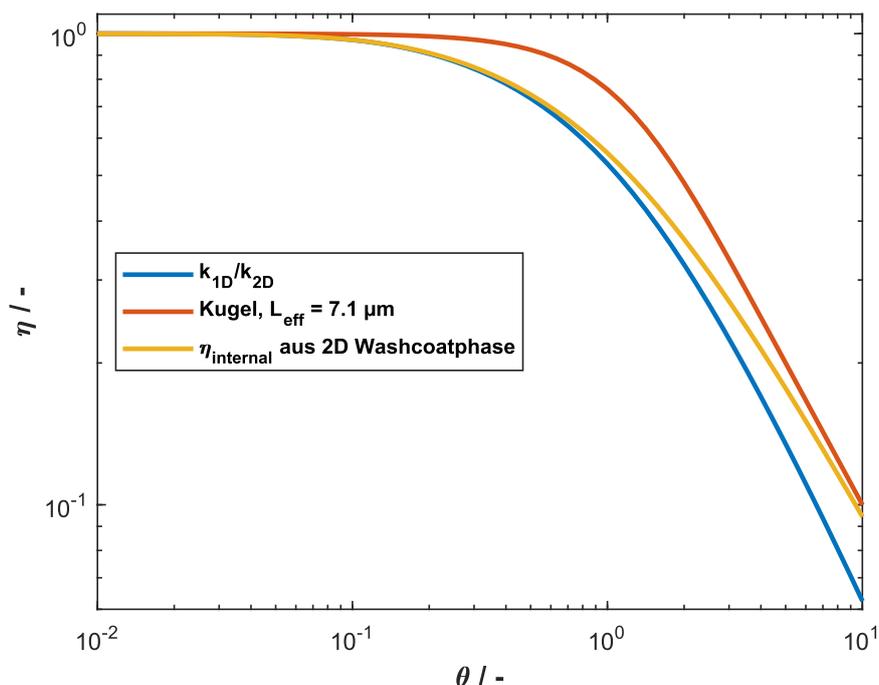


Abbildung 47 Wirkungsgrad des 2D Porensystems (Blau) verglichen mit einer Katalysatorkugel mit äquivalenter (Rot) Washcoatdicke gegen den Thiele-Modul. In Gelb ist der Wirkungsgrad des 2D-Porensystems bei konstanter Grenzkonzentration aufgetragen.

Der Verlauf des Wirkungsgrades, bei ausschließlicher Berücksichtigung der Washcoatphase, ist interessant. Bei mittlerem Thiele-Modul liegt er auf dem Wirkungsgrad des 2D-Modells, aber bei hohen Thiele-Modulen wechselt er zu dem der Kugel. Das bedeutet, die Abweichung des 2D-Modells von der Kugel im mittleren Thiele-Modul-Bereich lässt sich auf den Massentransport im Washcoat zurückführen. Die Abweichung bei hohen Thiele-Modulen ist jedoch nicht durch den Washcoat bedingt und hat eine andere Ursache.

7.4.3 Bestimmung des Wirkungsgrads über Partitionierung des 2D-Porenskalenmodells

Um die Berechnung des globalen Wirkungsgrads des 2D-Modells als Ursache der Abweichung auszuschließen, erfolgt eine zusätzliche Bestimmung des Wirkungsgrads auf eine alternative Art. Zu diesem Zweck wird der Porenraum der Geometrie des 2D-Porenskalenmodells in zehn äquidistante Partitionen unterteilt (siehe Abbildung 48), welche anschließend einzeln ausgewertet werden.

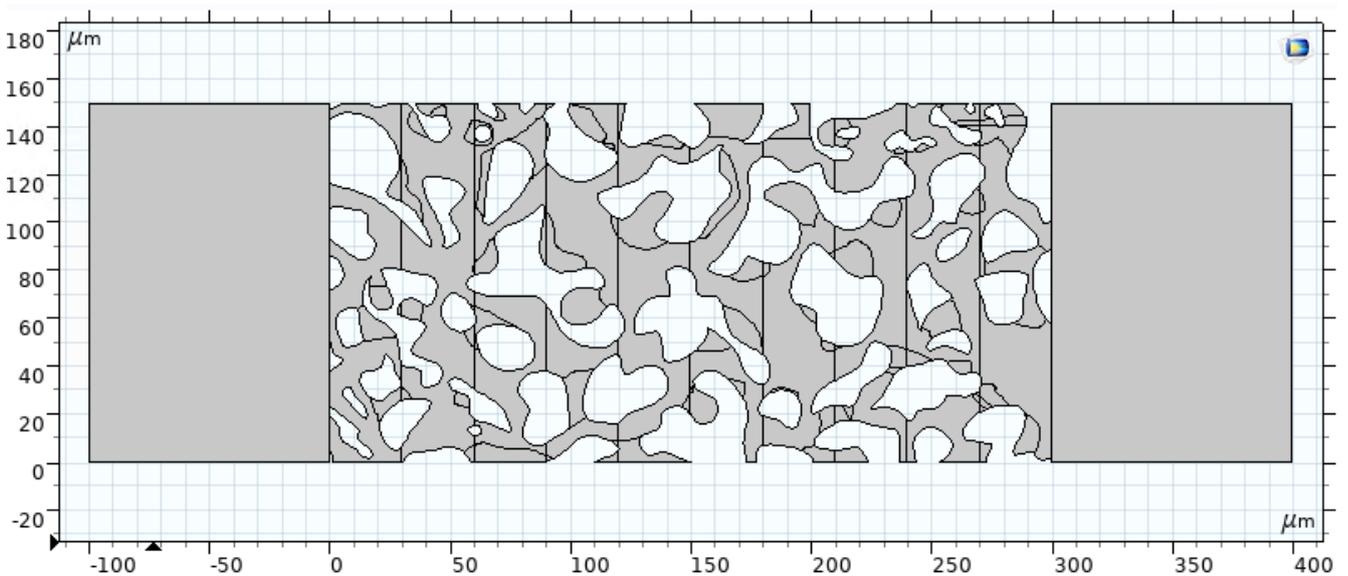


Abbildung 48 Angepasste Geometrie des 2D-Porenskalenmodells, in dem der Porenraum in zehn äquidistante Partitionen unterteilt ist.

Erforderlich dafür sind die sogenannte *mixing cup* Konzentration (über die Geschwindigkeit gewichteter Mittelwert, siehe Gleichung (7.18)) der Gasphase c_{mix} , die mittlere Konzentration an der Grenze zwischen Gas- und Washcoatphase sowie die mittlere Konzentration im Washcoat in jeder Partition i .

$$c_{mix} = \frac{\int_{A_{Pore,i}} cu \, dA_{Pore,i}}{\int_{A_{Pore,i}} u \, dA_{Pore,i}} \quad (7.18)$$

Aus den so bestimmten mittleren Konzentrationen lassen sich für jede Partition drei Wirkungsgrade berechnen. Ein Wirkungsgrad stellt das Verhältnis von mittlerer Konzentration im Washcoat c_{wc} zur mittleren Konzentration an der Grenze zwischen Gas- und Washcoatphase $c_{Grenzfläche}$ dar. Folglich sollte er äquivalent zum Katalysatorwirkungsgrad der Washcoatphase in Kapitel 7.4.2 sein. Ein weiterer Wirkungsgrad ist das Verhältnis von mittlerer Konzentration an der Grenze zwischen Gas- und Washcoatphase $c_{Grenzfläche}$, zur mittleren Gasphasenkonzentration c_{mix} und beschreibt den externen Massentransfer. Der letzte Wirkungsgrad entspricht dem Verhältnis aus mittlerer Konzentration im Washcoat c_{wc} und mittlerer Gasphasenkonzentration c_{mix} . Dieser beinhaltet sowohl internen als auch externen Massentransfer. Um jeweils einen Wirkungsgrad für das gesamte Porensystem zu erhalten, ist es erforderlich, einen geeigneten Mittelwert aus den einzelnen Wirkungsgraden der Partitionen zu bestimmen. Dazu werden die einzelnen Wirkungsgrade mit dem jeweiligen Verhältnis aus Washcoatfläche in der Partition und Gesamtwashcoatfläche gewichtet. Die Summe der so gewichteten Einzelwirkungsgrade ergibt je einen Mittelwert für das gesamte Porensystem. In Abbildung 49 sind die so erhaltenen Wirkungsgrade zusammen mit denen aus Abbildung 47 zum Vergleich aufgetragen.

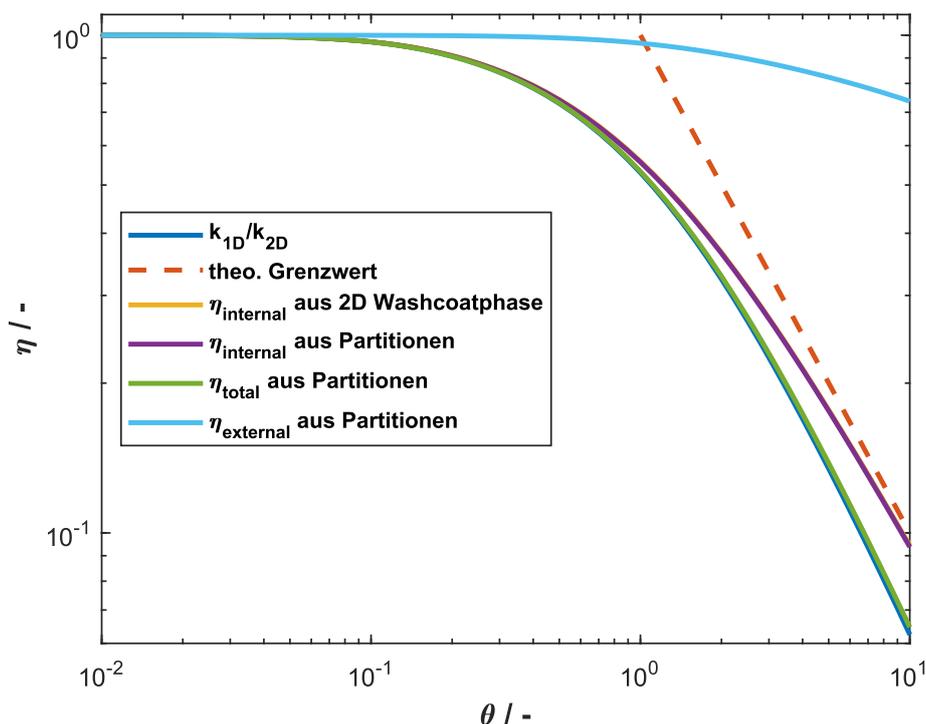


Abbildung 49 Wirkungsgrad des 2D-Porensystems (Blau) verglichen mit einer Katalysatorkugel mit äquivalenter (Rot) Washcoatdicke. In Gelb ist der Wirkungsgrad des 2D-Porensystems bei konstanter Grenzkonzentration aufgetragen. Zusätzlich sind die Ergebnisse der Partitionsauswertung abgebildet: in Lila der Wirkungsgrad im Washcoat, in Hellblau der Wirkungsgrad aufgrund des externen Massentransfers und in Grün der Gesamtwirkungsgrad. Die Kurve des Wirkungsgrads des 2D-Porensystems (Blau) liegt unter der grünen Kurve des Gesamtwirkungsgrads aus den Partitionen. Die Kurve des Wirkungsgrads aus der 2D-Washcoatphase (Gelb) liegt unter dem Wirkungsgrad für den internen Massentransfer aus den Partitionen (Violett).

Wie erwartet stimmen die Wirkungsgrade $\eta_{internal}$ aus der 2D Washcoatphase und aus den Partitionen perfekt überein (gelb und violett sind überlagert). Die Wirkungsgrade η_{total} aus den Partitionen und $\frac{k_{1D}}{k_{2D}}$ zeigen eine leicht divergierende Tendenz, wobei dennoch eine hohe Übereinstimmung festzustellen ist. Eine mögliche Ursache für die Abweichung könnte in der Anzahl der Partitionen sowie der ungleichmäßigen Verteilung des Washcoats innerhalb dieser begründet sein. Die hohe Übereinstimmung belegt, dass die Parallelverschiebung des Wirkungsgrads in Bezug auf den theoretischen Grenzwert $\frac{1}{\theta}$ nicht auf die Art der Bestimmung des globalen Wirkungsgrads zurückzuführen ist. Neben der Abweichung aufgrund des Katalysatorwirkungsgrads der 2D Washcoatphase muss es also noch eine weitere Ursache geben.

7.4.4 Verweilzeitverhalten des 2D Porenskalenmodells

In Abbildung 43 konnten nicht nur Konzentrationsgradienten in der Washcoatphase aus dem Konzentrationsprofil erkannt werden, sondern auch bevorzugte Wege im Geschwindigkeitsfeld. Das Verweilzeitverhalten kann zur Untersuchung der ungleichen Strömung herangezogen werden. Zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens wird ein Verdrängungsexperiment simuliert. Das 2D-Porenskalenmodell wird dahingehend modifiziert, dass die Reaktion deaktiviert wird, um nur Konvektion und Diffusion zu berücksichtigen. Des Weiteren wird keine stationäre, sondern eine transiente Studie gerechnet. Die Einlassrandbedingung für *transport of diluted species* befindet sich außerdem am Eingang des Porensystems (nicht des Einströmbereichs) und ist konstant auf c_0 gesetzt. Die Auswertung erfolgt über den mittleren Fluss j durch die Grenze zwischen Porensystem und Ausströmbereich (nicht am rechten Rand des Ausströmbereichs). So wird ausschließlich die Verweilzeit des Porensystems bestimmt.

Der Fluss durch den Ausgang des Porensystems wird gegen die Zeit aufgetragen und mit dem Maximalwert normiert. Die normierte Auftragung entspricht der Verweilzeitsummenkurve $F(t)$. Die Verweilzeitverteilungskurve $E(t)$ wird über Ableitung der Summenkurve berechnet. Durch die Ableitung kommt es zu einem ungleichmäßigen Verlauf der Verweilzeitverteilung aufgrund der zeitlichen Diskretisierung bei der Verweilzeitsummenkurve. Diese Diskretisierung ist bedingt durch den zur Verfügung stehenden Arbeitsspeicher und die Rechenleistung. Um dennoch eine möglichst glatte Kurve zu erhalten, wird die Verweilzeitverteilung über 200 Werte geglättet. Dabei ist zu beachten, dass sich die mittlere Verweilzeit nicht verändert und die Fläche unter der Kurve konstant bleibt (1, da normiert), um eine dahingehende Verfälschung des Verweilzeitverhaltens zu verhindern. Die mittlere Verweilzeit wird nach Gleichung (7.19) aus der Verweilzeitverteilung bestimmt. Die mittlere Verweilzeit des Porensystems (exklusive Ein- und Ausströmbereich) beträgt $\tau = 0.31$ ms. Die Verweilzeitsummenkurve $F(t)$ und die Verweilzeitverteilungskurve $E(t)$ sind in Abbildung 50 dargestellt.

$$\tau = \int_0^{\infty} t \cdot E(t) dt \quad (7.19)$$

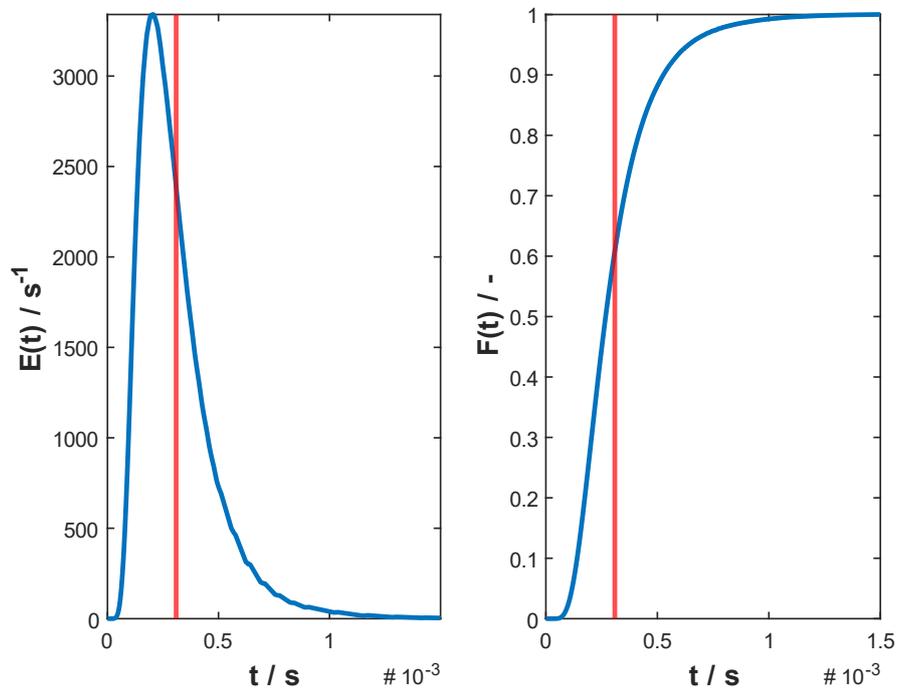


Abbildung 50 Verweilzeitverteilungs- (links) und Summenkurve (rechts) inklusive mittlerer Verweilzeit (Rot) des Porensystems.

Die Verweilzeitverteilung zeigt, dass viele Teilchen schnell auf den bevorzugten Wegen durch das Porensystem gelangen, während die Teilchen in den langsameren Poren länger für die Durchquerung benötigen.

7.4.5 Vereinfachtes Ersatzmodell für das 2D Porenskalenmodell

Zur Untersuchung, ob Verweilzeitverteilung und Katalysatorwirkungsgrad der 2D Washcoatphase für das Verhalten des globalen Wirkungsgrades verantwortlich ist, wird ein vereinfachtes Ersatzmodell erstellt, welches auf dem eines Strömungsrohrs mit Dispersion aufbaut. Als Vergleich dazu wird ebenfalls ein *plug flow reactor* (PFR) Modell erstellt. In diesem Modell wird die Verweilzeitverteilung nicht berücksichtigt, stattdessen wird lediglich mit der mittleren Verweilzeit gerechnet.

Die Umsätze des 2D-Poren- und des 1D-Surrogatmodells werden mit den vereinfachten Rohrreaktormodellen verglichen. Im Falle des PFR ist darüber hinaus die Ratenkonstante unter Berücksichtigung des Wirkungsgrades der Washcoatphase gemäß Gleichung (7.17) und dem Flächenverhältnis Washcoat/Poren (A_{pore} entspricht der Fläche, die von den offenen Poren im

Porensystem eingenommen wird) anzupassen. Die benötigte mittlere Verweilzeit wurde in Kapitel 7.4.4 bestimmt, sodass sich der Umsatz nach Gleichung (7.20) ergibt.

$$X_{PFR} = 1 - \exp\left(-\eta_{internal} \frac{A_{wc}}{A_{Pore}} kt\right) \quad (7.20)$$

Für das Strömungsrohr mit Dispersion wird die in Kapitel 7.4.4 bestimmte Verweilzeitverteilung $E(t)$ verwendet, sodass sich der Umsatz des Strömungsrohrs nach Gleichung (7.21) ergibt. Dabei wird die Zeit t entsprechend zu $E(t)$ auf die Zeitachse der Verweilzeitverteilung gelegt.

$$X_{Strömungsrohr} = 1 - \frac{\sum_{t=0}^{t=0.002\text{ s}} \left[E(t) \exp\left(-\eta_{internal} \frac{A_{wc}}{A_{Pore}} kt\right) \right]}{\sum_{t=0}^{t=0.002\text{ s}} E(t)} \quad (7.21)$$

Die berechneten Umsätze sind in Abbildung 51 abgebildet und werden mit den Umsätzen 2D-Porenmodells sowie des 1D-Surrogatmodells verglichen.

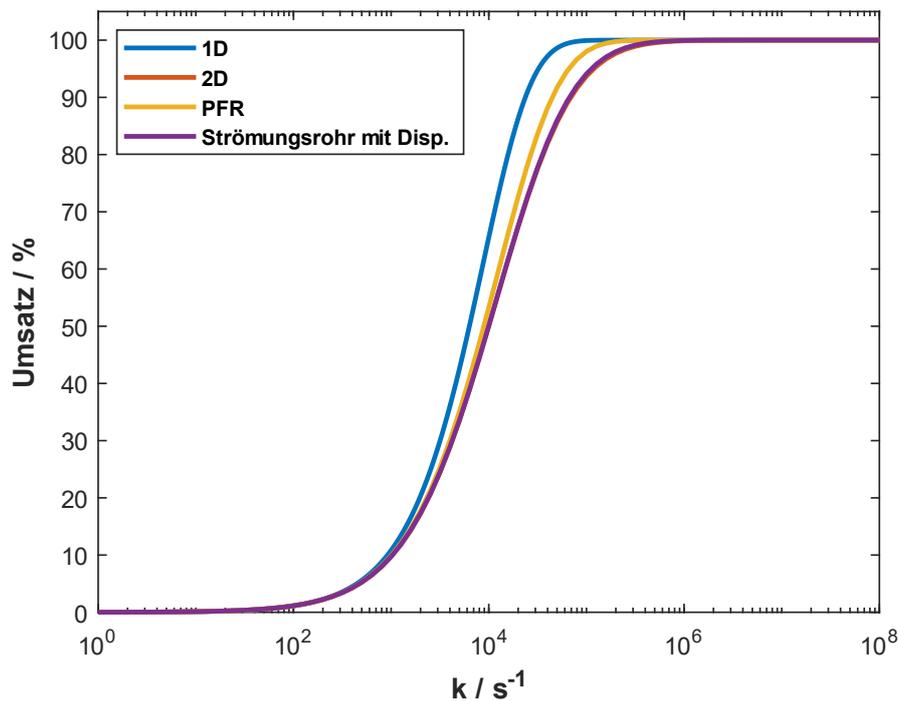


Abbildung 51 Vergleich der Umsätze der Rohrreaktormodelle PFR (Gelb) sowie Strömungsrohr mit Dispersion (Violett) mit denen des 2D-Poren- (Rot) und des 1D-Surrogatmodells (Blau). Der Verlauf der roten Kurve wird von der violetten Kurve überdeckt.

Erwartungsgemäß ist der Umsatz des Strömungsrohrs mit Dispersion kleiner als der des PFR-Modells. Der Umsatz des Strömungsrohrmodells stimmt sehr gut mit dem Umsatz des 2D-Porenskalenmodells überein. Folglich ist die Kombination aus Verweilzeitverhalten und internem Katalysatorwirkungsgrad

verantwortlich für die Abweichung des globalen Wirkungsgrades zu dem des äquivalenten Pellets. Das Strömungsrohrmodell kann als vereinfachtes Ersatzmodell für das 2D-Porenskalenmodell verwendet werden.

Für den Fall, dass die axiale Diffusion im 1D-Modell vernachlässigt und im PFR-Modell nicht der Washcoatwirkungsgrad berücksichtigt wird (siehe Gleichung (7.22)), sollten beide Modelle die gleichen Ergebnisse liefern (siehe Abbildung 52). Wird nun das PFR-Modell für die Berechnung des Wirkungsgrades des Strömungsrohrs mit Dispersion herangezogen (analog zu k_{1D}/k_{2D}) und das 1D-Modell ohne axiale Diffusion verwendet, dann ergibt sich der gleiche Wirkungsgrad für beide Methoden, da die entsprechenden Kurven aufeinander liegen.

$$X_{PFR} = 1 - \exp\left(-\frac{A_{wc}}{A_{pore}} k\tau\right) \quad (7.22)$$

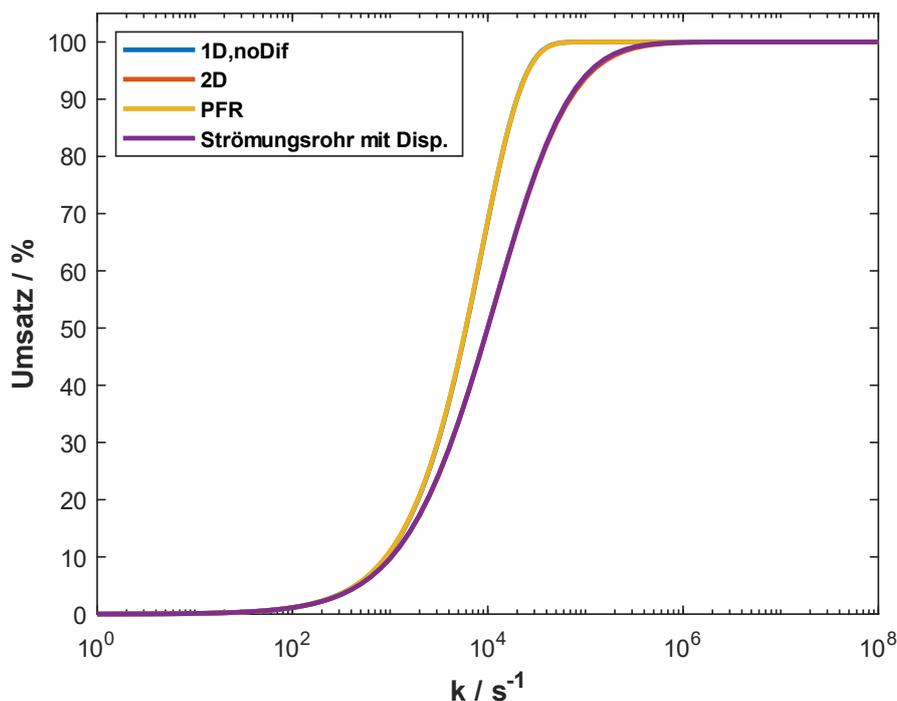


Abbildung 52 Vergleich der Umsätze der Rohrreaktormodelle mit Diffusion (Strömungsrohr mit Disp., Violett) sowie ohne Diffusion (PFR, Gelb) mit denen des 2D-Poren- (Rot) und des 1D-Surrogatmodells (Blau). Die axiale Diffusion wurde dabei in dem 1D-Surrogatmodell vernachlässigt. Die blaue Kurve liegt unter der Gelben und die rote Kurve unter der violetten.

7.4.6 Einfluss der axialen Diffusion auf das 2D Porenskalen- und das 1D Surrogatmodell

Um den Einfluss von axialer Diffusion zu untersuchen, wird in COMSOL der Gasphasendiffusionskoeffizient für alle Richtungen separat angegeben, d.h. in diesem Fall Komponenten für x- und y-Richtung. Die x-Komponente entspricht der axialen Diffusion (bezogen auf die generelle

Fließrichtung durch das Porensystem) und wird auf 0 gesetzt sowie nur die y-Komponente berücksichtigt. Für die Washcoatphase wird weiterhin ein isotroper Diffusionskoeffizient angenommen, da im Gegensatz zur Gasphase ansonsten keine Bewegung in axialer Richtung stattfinden würde (kein Geschwindigkeitsfeld). Washcoat mit keiner radialen Verbindung zur Gasphase blieben somit unberücksichtigt. Der Umsatz des Modells ohne axiale Diffusion in der Gasphase ist in Abbildung 53 dargestellt.

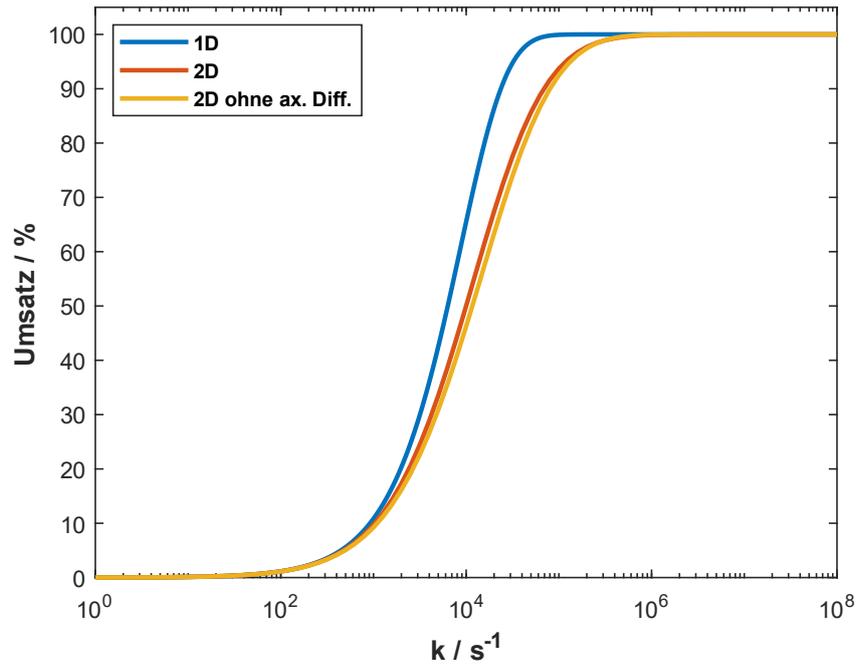


Abbildung 53 Vergleich des 2D-Porenskalenmodells ohne axiale Diffusion in der Gasphase (Gelb) mit dem unveränderten 2D-Porenskalenmodell (Rot) und dem 1D-Surrogatmodell (Blau).

Der Vergleich zeigt nur eine geringe Abweichung vom unveränderten 2D-Modell, d.h. axiale Diffusion ist deutlich langsamer als die Konvektion.

In Abbildung 54 ist der Vergleich der 1D-Modelle mit sowie ohne axiale Diffusion und zeigt ebenfalls nur eine geringe Abweichung.

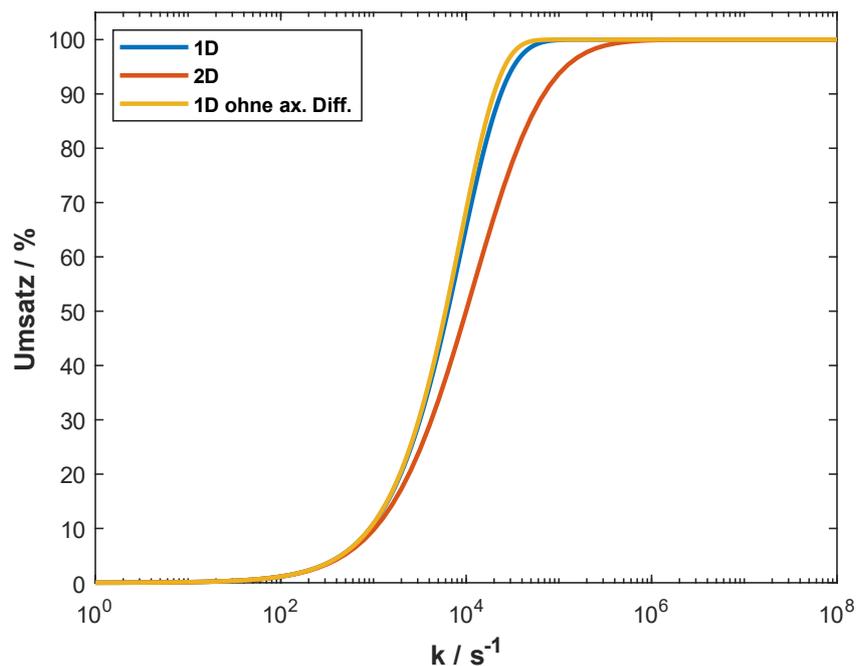


Abbildung 54 Vergleich des 1D Modells ohne axiale Diffusion in der Gasphase (Gelb) sowie das 2D Modell (Rot) und das 1D Surrogatmodell (Blau) mit axialer Diffusion.

7.4.7 Einfluss des externen Massentransfers

Zur Einschätzung des Einflusses des externen Massentransfers wird eine 2D-Simulation durchgeführt, in der die Washcoatphase nicht betrachtet wird und die Konzentration an der Grenze zwischen Washcoat- und Gasphase auf 0 gesetzt wird. Die Inflow/Inlet-Bedingungen bleiben unverändert. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 55 das erhaltene Konzentrationsprofil aus der stationären Studie aufgetragen. Ebenfalls werden für den Einlass und den Auslass die Mixing-Cup-Konzentrationen berechnet. Die bestimmte Konzentration am Eingang entspricht der in der Dankwerts-Randbedingung gewählten Konzentration von $c_0 = 1 \text{ mol/m}^3$, am Auslass beträgt die Konzentration $c_{\text{end}} = 3.0988\text{e-}26 \text{ mol/m}^3$. Aus Abbildung 55 geht hervor, dass bereits nach ca. $50 \text{ }\mu\text{m}$ in der Pore die Gasphasenspezies nahezu vollständig verbraucht ist. Ebenfalls zu erkennen ist, dass die axialen Gradienten in der Gasphase (räumlich) sehr gering sind und lediglich im Bereich mit hoher Geschwindigkeit (vgl. Abbildung 43) eine leichte Verbreiterung aufweisen. Der Einfluss des externen Massentransfers ist daher als gering einzustufen.

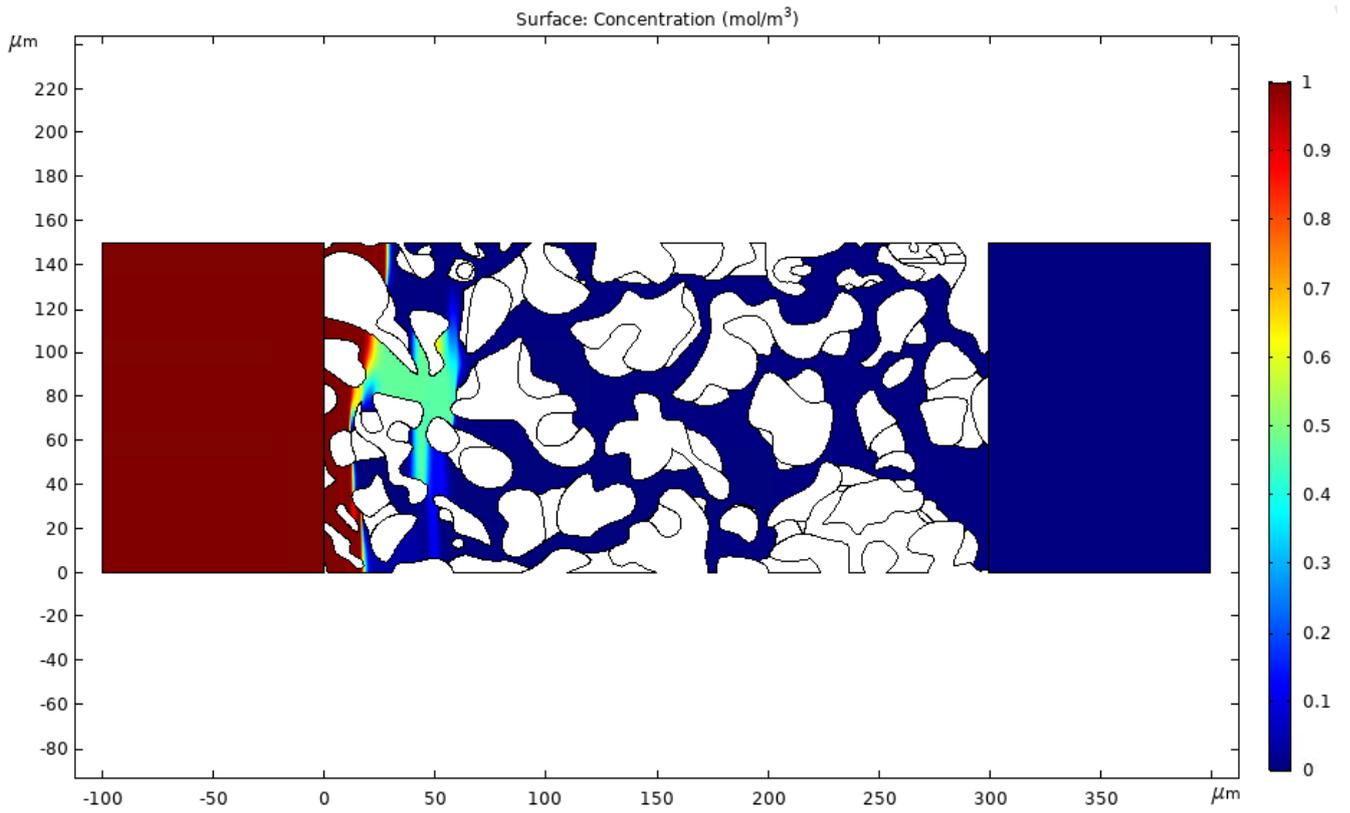


Abbildung 55 Konzentrationsprofil der 2D-Simulation, in der die Konzentration an der Grenze zwischen Washcoat- und Gasphase auf 0 gesetzt ist.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel werden die zuvor aufgeführten Ergebnisse zusammengefasst und eingeordnet, um einen vollständigen und zusammenhängenden Eindruck der geleisteten Forschungsarbeit zu vermitteln. Des Weiteren werden Punkte aufgezeigt, die weiterer Untersuchung bedürfen, sowie Anknüpfungspunkte für zukünftige Forschungsprojekte dargelegt.

In der Einleitung wurde dargelegt, wie wichtig die Mikrostruktur von Katalysatoren und damit der Einfluss von Porendiffusion sein kann. In dieser Arbeit wurde daher die Porendiffusion und deren Einfluss auf verschiedenen Skalenebenen in heterogenen Katalysatorsystemen betrachtet. Dazu wurde die Diffusion schrittweise von kleinerer zu größerer Skala untersucht, beginnend in einzelnen Katalysatorschichten über die Diffusion durch mehrere Katalysatorschichten hin zu makroskopischen Betrachtungen von Kanälen und Wänden in Monolithsubstraten.

In zahlreichen Modellen zur Simulation von Autoabgaskatalysatoren mit beschichteten Monolithsubstraten findet eine Beschreibung des Massentransfers in den Katalysatorschichten mittels volumengemittelter, effektiver Diffusionskoeffizienten Anwendung. Diese ergeben sich aus den Gasphasendiffusionskoeffizienten der jeweiligen Spezies, multipliziert mit dem Quotienten aus der Porosität ϵ und dem Tortuositätsfaktor τ . Während die Porosität relativ einfach mit etablierten Methoden wie der Quecksilberporosimetrie bestimmt werden kann, stellt die Bestimmung des Tortuositätsfaktors eine deutlich größere Herausforderung dar.

In Kapitel 7.1.1 dieser Arbeit wurden die Diffusionsparameter Porosität und Tortuositätsfaktor der Katalysatormikrostruktur unabhängig von makroskopischen Umsatzexperimenten bestimmt. Dies dient der Verbesserung der Qualität des kinetischen Modells sowie der Ermöglichung eines weiteren Ansatzes zur Optimierung des Katalysatordesigns auf Basis der Mikrostruktur. Zu diesem Zweck wurden Tomographien der oberen Washoatschicht eines ASC-Zweischichtsystems mittels FIB-SEM erstellt, um die 3D-Mikrostruktur der SCR-Schicht aufzulösen, welche eine Diffusionsbarriere für die untere AOC-Schicht darstellt. Aus den erhaltenen 3D-Geometrien wurden die Porosität und der Tortuositätsfaktor mit GeoDict[®] 2022 sowie der *open source* MATLAB-Applikation TauFactor basierend auf Diffusionssimulationen bestimmt. Die Ergebnisse für Porositäten und Tortuositätsfaktoren unterscheiden sich kaum zwischen GeoDict[®] 2022 und TauFactor, was aufgrund der ähnlichen Methoden beider Programme auch zu erwarten war.

Die ermittelten Porositäten, Tortuositätsfaktoren sowie die daraus resultierenden Diffusivitätsfaktoren $D_{\text{eff}}/D_{\text{gas}}$ weisen untereinander eine relativ hohe Streuung auf. So lagen zum Beispiel die ermittelten Porositäten von sechs der acht Datensätze innerhalb von $\pm 4\%$ (absolut) um deren Mittelwert von 52.7%. Die Abweichung der beiden übrigen Datensätze hinsichtlich einer deutlich höherem Porosität lässt sich durch die Positionen erklären, an denen die Tomographien durchgeführt wurden. Diese liegen

in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche des offenen Kanals der Monolithstruktur. Aufgrund der Beschichtungsprozesse ist davon auszugehen, dass sich kleinere Partikel näher an der Kanalwand als an der Oberfläche zum Kanal hin befinden. Für die nachfolgenden Betrachtungen wurden diese beiden Datensätze nicht weiter berücksichtigt. Die Porositäten lagen etwa im erwarteten Bereich, die erhaltenen Tortuositäts- und daraus resultierenden Diffusivitätsfaktoren von im Mittel 1.7 respektive 0.31 wichen jedoch deutlich von den erwarteten Werten ab.

Um Vergleichswerte zu erhalten, wurden mit dem Katalysator Experimente mit CO-Oxidation durchgeführt. Die so in Kapitel 7.1.2 erhaltenen Diffusivitätsfaktoren waren etwa um den Faktor drei niedriger als die über FIB-SEM Tomographie bestimmten Werten. Ebenfalls wurden die Ergebnisse in Ammoniakoxidationsexperimenten, dem eigentliche Einsatzgebiet der Katalysatoren, verglichen (Kapitel 7.1.3). Während die Simulation mit den durch CO-Oxidation erhaltenen Werten zu guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten führte, wich die Simulation mit den Werten aus den FIB-SEM Tomographien stark ab.

Um eine Einschätzung für die Plausibilität der erhaltenen Ergebnisse zu gewinnen, wurden Diffusivitätsfaktoren aus der Literatur mit vergleichbaren Zeolithschichten herangezogen (Kapitel 7.1.4). Diese liegen nahe, jedoch unterhalb der in dieser Arbeit bestimmten Werte, welche auf Basis der CO-Oxidationsexperimente ermittelt wurden. Folglich weichen die Resultate der Diffusionssimulationen, welche auf den aus FIB-SEM-Tomographien generierten 3D-Geometrien basieren, ebenfalls deutlich von den Literaturwerten ab.

Im Rahmen einer Fehleranalyse wurden potenzielle Fehlerquellen bei der Bildnachverarbeitung von FIB-SEM-Tomographien identifiziert und einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Der Einfluss der Auflösung (Voxelgröße) auf die Diffusionssimulationen wurde anhand einer künstlichen Erhöhung der Voxelanzahl in einem 3D-Ausschnitt analysiert. Die Resultate der Ausschnitte mit originaler bzw. erhöhter Auflösung waren dabei nahezu identisch und liefern daher keine Erklärung für die Abweichung. Des Weiteren kann der Graustufengrenzwert bei der Segmentierung der Phasen einen maßgeblichen Einfluss auf die Porosität sowie die in den Diffusionssimulationen ermittelten Tortuositätsfaktoren aufweisen. Um diesen Einfluss abzuschätzen und die Plausibilität des verwendeten Graustufengrenzwertes zu überprüfen, wurde anhand eines Datensatzes ein niedrigerer Grenzwert gewählt. Dies resultierte in einer signifikant niedrigeren Porosität und einem Diffusivitätsfaktor, der sich den durch CO-Oxidation erhaltenen Werten annäherte, jedoch auch mit diesem erheblichen Eingriff deutlich darüber blieb. Ein Vergleich eines 2D-Originalbildes vor der Segmentierung zeigte weiterhin, dass die Feststoffphase mit dem niedrigeren Grenzwert signifikant überschätzt wird. Die Plausibilität des gewählten Grenzwertes konnte bestätigt werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Überschätzung der Diffusivität in den Poren resultiert aus der Wahl des Diffusionsmechanismus in den Simulationen zur Bestimmung der Tortuositätsfaktoren. Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein Verhältnis von mittlerer freier Weglänge der Gasmoleküle zu mittlerem

Porendurchmesser ermittelt werden, welches sich im Übergangsbereich von Knudsen-Diffusion zu molekularer Diffusion befindet. Simulationen in GeoDict® 2022 mit den entsprechenden Einstellungen, welche auch die Berücksichtigung der Knudsen-Diffusion beinhalten, wiesen jedoch keine signifikante Veränderung auf.

Die Diskrepanz zwischen den auf FIB-SEM-Daten basierenden Diffusivitäten und jenen aus Umsatzexperimenten lässt sich zweifelsfrei nicht auf die üblichen statistischen Schwankungen der beiden Methoden zurückführen. Folglich ist eine Untersuchung möglicher systematischer Fehlerquellen für beide Methoden erforderlich. Innerhalb der FIB-SEM-Analyse manifestieren sich die signifikantesten systematischen Abweichungen typischerweise in Form von Fehlern, die bei der Segmentierung auftreten. Diese haben wir in Kapitel 7.1.1 abgeschätzt und konnten die Inkonsistenz nicht erklären.

Eine mögliche Ursache für die Abweichung bei der Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten aus den Umsatzexperimenten könnte in einer chemischen Interaktion der beiden Schichten im Zweischichtkatalysator liegen, wodurch die Aktivität der einzelnen Schichten im Zweischichtsystem verändert wird. Dies würde allerdings nicht die geringen Diffusivitäten aus Studien berichtet in [Nova2011] an einer einzigen Schicht erklären. Ebenfalls wurden geringe Diffusivitäten konsistent bei verschiedenen Zweischichtsystemen beobachtet (Cu ausgetauschter Zeolith in dieser Arbeit vs. Na ausgetauschter ZSM-5 in [Shrestha2015]). Weiterhin werden niedrige effektive Diffusivitätsfaktoren wie in Tabelle 5 generell in Modellen zur Beschreibung von SCR- und Zweischicht Ammoniakoxidationskatalysatoren verwendet und resultieren in anscheinend konsistenten Ergebnissen. Die FIB-SEM basierten Ergebnisse aus dieser Arbeit motivieren dazu, diesen augenscheinlichen Konsens der Modellierungsgemeinschaft zu hinterfragen und zu untersuchen, ob eine ebenfalls konsistente Beschreibung mit höheren Diffusionskoeffizienten möglich wäre. Um die Möglichkeit einer chemischen Interaktion zwischen den Washcoatschichten als Fehlerquelle auszuschließen, sind Wiederholungen der Umsatzexperimente mit einem Zweischichtkatalysator und einer Cu-freien Zeolithschicht erforderlich. Die beobachtete Inkonsistenz lässt sich auch durch die radiale Verteilung des Washcoat erklären. In den Kapiteln 7.3.2 und 7.3.4 wurde dargelegt, dass die radiale Washcoatverteilung eine signifikante Rolle spielen kann. Ein möglicherweise irrtümlich hoch angesetzter Diffusionswiderstand der oberen SCR-Schicht, der durch angepasste kinetische Parameter im 1D+1D-Monolithreaktormodell ausgeglichen wird, könnte die Ursache für die beobachteten, vermeintlich zu hohen Diffusionskoeffizienten der FIB-SEM-Ergebnisse sein. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob die kinetischen Parameter eines Modells mit den höheren, FIB-SEM-basierten Diffusionskoeffizienten so angepasst werden können, dass eine Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten erzielt wird.

Ein weiterer Aspekt, der Berücksichtigung finden muss, ist die inhomogene Verteilung der unteren Schicht eines Zweischichtkatalysators. Die untere Schicht ist vornehmlich in den Ecken lokalisiert, während sie sich auf den Kanten von quadratischen Kanälen nur in geringem Maße oder gar nicht befindet. In den Kapiteln 7.3.2 und 7.3.4 wurde aufgezeigt, dass dieser Effekt zu signifikanten

Umsatzeinbußen führen kann. In den verwendeten hexagonalen Kanälen tritt dieser Effekt zwar in abgeschwächter Form auf, da der Washcoat etwas homogener verteilt ist, dennoch kann dieser Effekt als Ursache für die Inkonsistenz in Frage kommen.

Andererseits müssen auch die experimentellen FIB-SEM Methoden sowie die Bildbearbeitung als auch die Datenanalyse zur Bestimmung der effektiven Diffusionskoeffizienten kritisch bewertet werden. Die erhaltenen Mikrostrukturen aus FIB-SEM sollten mit Strukturen aus anderen Methoden wie Nanotomographie, Ptychographie oder 3D Strukturen rekonstruiert aus 2D SEM-Daten verglichen werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit heben die Notwendigkeit für weitere Forschung hin zu einer konsistenten Beschreibung der Porendiffusion auf Mikroskala in Monolithkatalysatoren hervor. Eine konsistente, skalenübergreifende Beschreibung ist Voraussetzung für die Anwendung von FIB-SEM und anderen 3D-bildgebenden Verfahren in Kombination mit Porenskalenmodellen zur Charakterisierung poröser Katalysatormaterialien. Dies erlaubt nicht nur die Bestimmung der effektiven Diffusivität als unabhängiger Eingangsgröße im Modellierungsprozess, sondern auch die systematische Entwicklung von Katalysatoren mit optimierter Mikrostruktur zur Verbesserung der Katalysatoreffektivität.

Zur Bestimmung der Tortuositätsfaktoren auf Basis von 3D-Strukturen wurde ein eigenständiges Programm basierend auf Random Walk entwickelt (Beschreibung siehe Kapitel 6.2). In Kapitel 7.2 wurde dieses Programm gegen das kommerzielle Programm Geodict® 2022 und die *open-source* Applikation TauFactor für MATLAB erfolgreich validiert. Der Vergleich zeigte eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit den anderen Programmen. Das Programm auf Basis von Random Walk weist gegenüber Geodict® 2022 zwei wesentliche Vorteile auf. Einerseits ist es kostenfrei verfügbar, andererseits kann die Programmierung eingesehen werden. Im Vergleich zu TauFactor hat das Programm den Vorteil, dass bei einer relativ geringen Speicherkapazität, beispielsweise 16 GB, die Verarbeitung von Strukturen mit einer größeren Anzahl an Voxeln möglich ist. Eine weitere Optimierung des Random Walk Modells könnte durch die Ausführung des Programms in C++ anstelle von MATLAB erzielt werden. Dies könnte beispielsweise durch den in MATLAB integrierten C++-Converter erfolgen. Dies sollte zu einer signifikanten Reduzierung der benötigten Rechenzeit führen.

Des Weiteren wurde ein 2D+1D-Modell eines beschichteten Kanals in COMSOL erstellt, welches die Querschnittsfläche explizit auflöst, um Diffusion und Reaktion in mehreren Washcoatschichten zu untersuchen. In der Regel wird in 1D+1D-Modellen eine homogene Katalysatorschicht über das gesamte Substrat angenommen.

Zunächst wurde das Konzept des Pseudo-3D-Ansatzes (2D radial im Kanalquerschnitt + 1D axial) erfolgreich gegen ein 2D-axialsymmetrisches Modell erfolgreich validiert. Des Weiteren konnte die Annahme, dass axiale Dispersion keine Rolle spielt, bestätigt werden. Weiterhin konnte nachgewiesen

werden, dass die Berechnung von Speziesbildungs- und Verbrauchsraten nicht in COMSOL erfolgen muss, sondern über eine Schnittstelle nach MATLAB ausgelagert werden kann. Dies war von Interesse für die spätere Verwendung von Splines zur Berechnung von Speziesbildungs- und Verbrauchsraten.

Um einen ersten Eindruck des Einflusses der radialen Washcoatverteilung auf die Leistung der Katalysatoren zu erhalten, wurde anhand einer Reaktion 1. Ordnung, welche auf der unteren Schicht stattfindet, eine Studie mit verschiedenen radialen Washcoatverteilungen in der oberen sowie unteren Schicht in einem Zweischichtsystem durchgeführt. Bei dem Vergleich zwischen vollständig homogener (quadratisch) mit möglichst inhomogener (kreisförmiger) Verteilung der oberen Schicht, jeweils bei gleichbleibend homogener unterer Schicht, wies die inhomogene Verteilung im diffusionslimitierten Bereich einen deutlich höheren Umsatz auf. Diese Beobachtung lässt sich dadurch erklären, dass der Zugang zur unteren Schicht in den Ecken aufgrund der vergleichsweise höheren Schichtdicke erschwert wird, die dadurch signifikant dünnere Diffusionsbarriere (obere Schicht) auf den Kanten jedoch in der Gesamtbetrachtung zu einer verbesserten Zugänglichkeit der unteren Schicht führt.

Bei der Variation der unteren Schicht wurde die obere Schicht gleichbleibend kreisförmig belassen, aber die untere Schicht schrittweise von den Kanten in die Ecken verschoben, sodass letztendlich die Kanten weitestgehend nicht mit der unteren Schicht bedeckt waren und sich der gesamte untere Washcoat in den Ecken befand. Das Resultat zeigt, dass mit abnehmender Washcoat-Bedeckung an den Kanten der Umsatz des Zweischichtsystems signifikant sinkt.

Um den Einfluss nicht nur anhand einer arbiträren Reaktion 1. Ordnung in der unteren Schicht zu beurteilen, wurden AOC- und SCR-Mechanismen für die entsprechenden Schichten implementiert, welche in 1D+1D-Modellen von ASC-Katalysatoren zum Einsatz kommen. Die Mechanismen wurden über Splines abgebildet und über die Schnittstelle mit COMSOL in MATLAB aufgerufen. In diesem Zusammenhang wurde auch das 2D+1D-Modell in COMSOL gegen das 1D+1D-Modell Monolithreaktormodell validiert, um sowohl den Einfluss des Einsatzes der Splines als auch des unterschiedlichen Setups der beiden Modelle einzuschätzen. Trotz dieser Unterschiede konnte eine gute Übereinstimmung der Resultate der beiden Modelle nachgewiesen werden.

Bei der Untersuchung des Einflusses der radialen Washcoatverteilungen unter Verwendung der AOC-Splines in der unteren Schicht konnten die Ergebnisse aus der vorherigen Untersuchung mit einer Reaktion 1. Ordnung bestätigt werden. Dies bedeutet, dass bei 1D+1D-Modellen, die nur homogene Washcoatverteilungen berücksichtigen, die zugrundeliegenden Mechanismen potenziell falsch parametrisiert sind, um dennoch die in Experimenten bestimmten Umsätze wiederzugeben.

Diese Erkenntnis widerlegt zudem zumindest teilweise eines der Argumente für den Einsatz mechanistischer Modelle. Die auf diese Weise ermittelten Kinetiken können potenziell nicht für Aussagen außerhalb des kalibrierten Raums herangezogen werden und zu einem vertieften Verständnis der Katalysatoren beitragen. Vielmehr können sie aufgrund fehlerbehafteter Annahmen zu unzutreffenden Ergebnissen führen.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass allein durch die Art der Washcoatverteilung signifikante Einbußen beim Umsatz auftreten können. Beim Katalysatordesign, der Testung von Katalysatoren und deren Modellierung sollte daher die reale Washcoatverteilung nicht vernachlässigt, sondern aktiv genutzt werden, um die Leistungsfähigkeit der Katalysatorsysteme zu optimieren.

Neben der Porendiffusion in Washcoatsschichten und des Einflusses der Washcoatverteilung wurde auf der Skalenebene der Porenstruktur in porösen Substratwänden bei Filtersystemen die Porendiffusion untersucht. Für die simulative Beschreibung der Strömung, Diffusion und Reaktion durch die poröse Substratwand werden in der Regel vereinfachte Effektivmodelle als Ersatz verwendet, um den Rechenaufwand zu reduzieren [Greiner2019; Belot2020; Belot2021]. Diese müssen selbstverständlich dennoch im Ergebnis möglichst den komplexeren Modellen mit einer detaillierteren physikalisch-chemischen Betrachtung entsprechen. In dieser Arbeit wurde daher ein 2D-Porenskalenmodell eines Partikelfilters in Anlehnung an die Dissertation von Robert Greiner [Greiner2022] erstellt (Beschreibung siehe Kapitel 6.5) und daraus ein vereinfachtes Ersatzmodell entwickelt (Kapitel 7.4).

In den Arbeiten von Greiner und Belot et al. wurden beim Vergleich der gerechneten 3D-Struktur der Wände von Partikelfiltern zu den typischerweise verwendeten 1D-Ersatzmodellen für den gesamten Filter Abweichungen bei der Auftragung des Wirkungsgrades gegen den Thiele-Modul vom Grenzwert $1/\theta$ festgestellt. Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, diese Abweichung zu erklären und in einem 1D-Modell für die Verwendung in Filtermodellen abzubilden.

In der Folge wurden diverse potenzielle Ursachen einer näheren Betrachtung unterzogen. Die in der Dissertation von Robert Greiner [Greiner2022] beschriebene 2D-Porenstruktur wurde ausschließlich in COMSOL nachgebildet, wobei auf die Verwendung bearbeiteter Bilder zum Einfügen des Washcoats verzichtet wurde. Somit konnte nachgewiesen werden, dass die ermittelte Abweichung vom Grenzwert $1/\theta$ nicht auf die Pixelstruktur des Bildes zurückzuführen ist. Des Weiteren konnte nachgewiesen werden, dass der Wirkungsgrad des Washcoats nicht vom Grenzwert $1/\theta$ abweicht, was darauf hinweist, dass der interne Massentransfer im Washcoat als Ursache ausgeschlossen werden kann.

Um die bisherige Vorgehensweise zur Bestimmung des Wirkungsgrades des 2D-Modells als Ursache auszuschließen, wurde der Wirkungsgrad mit einer weiteren Methode, durch Partitionierung des Porenraums (siehe Kapitel 7.4.3), bestimmt. Die gute Übereinstimmung zwischen den so erhaltenen Ergebnissen und der Methode mit dem 1D-Surrogatmodell (siehe Kapitel 7.4.1) zeigte, dass die Parallelverschiebung des Wirkungsgrads bezüglich des theoretischen Grenzwertes $1/\theta$ nicht auf die Art der Bestimmung des globalen Wirkungsgrades zurückzuführen ist.

In einem nächsten Schritt wurde der Einfluss des Strömungsverhaltens in der Porenstruktur auf den Umsatz untersucht, da bevorzugte Wege im Geschwindigkeitsfeld identifiziert werden konnten. Zur Untersuchung der ungleichen Strömung wurde das Verweilzeitverhalten herangezogen. Aus diesem wurde ersichtlich, dass eine signifikante Anzahl von Teilchen bereits früh den Porenbereich verlässt was

als Ursache für den verminderten Wirkungsgrad identifiziert wurde. Daher wurde ein vereinfachtes Ersatzmodell erstellt, welches auf einem Strömungsrohr mit Dispersion basiert. Dieses Modell berücksichtigt sowohl die Verweilzeitverteilung als auch den Washcoat-Wirkungsgrad. Der Vergleich des Umsatzes des Ersatzmodells mit dem des 2D-Porenskalenmodells wies eine hohe Übereinstimmung auf, wodurch nachgewiesen wurde, dass die Abweichung des Wirkungsgrades des 2D-Porenskalenmodells von dem einer äquivalenten Kugel auf eine starke interne Massentransferlimitierung sowie das Strömungsverhalten zurückzuführen ist. Somit stellt das Strömungsrohrmodell ein valides, vereinfachtes Ersatzmodell für das 2D-Porenskalenmodell dar.

In größeren und komplexeren Modellen, in denen nicht nur der Porenraum in der Wand, sondern das gesamte Katalysatorsystem betrachtet wird, kann die Verwendung des einfachen und schnellen Ersatzmodells zu einer signifikanten Reduktion in der Rechenzeit führen. Die hier beschriebene Methode ist selbstverständlich nicht auf Porenräume in Partikelfiltersystemen beschränkt, sondern kann für eine Vielzahl weiterer Anwendungen eingesetzt werden. In dieser Arbeit wurde die Methode exemplarisch an einer angepassten Porengeometrie des COMSOL-Beispiels 488 für Strömung auf Porenskala angewandt (<https://www.comsol.de/model/pore-scale-flow-488>). Es konnte nachgewiesen werden, dass die Pixelgröße zumindest ab einer gewissen Auflösung keinen signifikanten Einfluss auf die Simulationsergebnisse hat. Somit können anstelle von exemplarischen Geometrien tomographische Bilder aus FIB-SEM oder μ -CT von tatsächlichen Partikelfiltern verwendet werden. In dieser Arbeit stand die Validierung zuvor erzielter Ergebnisse und die Entwicklung eines Ersatzmodells im Vordergrund. Im Rahmen dieser Modellierung ist zudem der Wirkungsgrad der Washcoat-Phase zu bestimmen, welcher maßgeblich von der effektiven Porendiffusion im Washcoat abhängt. Der Wirkungsgrad muss folglich entweder aus Äquivalenzmodellen (beispielsweise Katalysatorkugeln) oder der zweidimensionalen bzw. dreidimensionalen Washcoatgeometrie berechnet werden. Für diese Berechnungen wird die effektive Diffusivität in der Mikrostruktur der Washcoatphase benötigt. Diese könnte z.B. aus FIB-SEM-Tomographien, wie in Kapitel 7.1 beschrieben, bestimmt werden.

9 Anhang

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Schematische Diffusions- und Reaktionswege von NH_3 , NO_x und N_2 von der Gasphase (weiß) über die SCR-Schicht (gelb) zur AOC-Schicht (grau) und zurück. Die Substratwand (schwarz-weiß) ist undurchlässig und inert.	11
Abbildung 2 Darstellung eines Core-Shell-Katalysators aus einem mit einer SCR- Schicht ausgestatteten Pt/ Al_2O_3 -Partikel (ca. 40 μm Durchmesser). [Ghosh2020]	11
Abbildung 3 Schematische Darstellung eines Partikelfilters. Schnitt durch einen monolithischen Wabenkörper (links), Gasfluss durch ein Einlass- und Auslasskanalpaar (rechts). [Greiner2022]	13
Abbildung 4 Schematische Darstellung einer FIB-SEM Apparatur. [Briggman2012]	16
Abbildung 5 Auftretende Effekte bei der FIB-SEM Tomographie eines porösen SCR-Washcoats aus Cu-Chabasit. Diese Grafik ist am KNMF und INT des KIT entstanden.	18
Abbildung 6 Verfahren zur Durchführung von FIB-SEM Tomographie an porösen Medien mithilfe von gefüllten Poren [Stoeckel2014].	19
Abbildung 7 Darstellung des Konzepts der geometrischen Tortuosität. [Cooper2015]	20
Abbildung 8 REM-Bild eines Kanalquerschnitts, welcher die hexagonale Kanalgeometrie und die daraus resultierenden, näherungsweise kreisförmigen Washcoatschichten zeigt. Diese Grafik ist am KNMF und INT des KIT entstanden.	25
Abbildung 9 Vergleich eines binären Bildes vor (a) und nach (b) Nachbearbeitung. Die Feststoffphase ist in Weiß, Porenphase in Schwarz eingefärbt. Kleine, unverbundene Artefakte werden während der Nachbearbeitung entfernt und ebenfalls eine Störungsunterdrückung durchgeführt. Diese Grafik ist am IAM-ET des KIT entstanden.	27
Abbildung 10 Schematische Zeichnung des Workflows zur Probenvorbereitung, Bildaufnahme und Analyse der Washcoatstrukturen. Als erstes wurde die Probe geschnitten (a) und Fragmente eingebettet (b). Nach dem Einspannen und Sputtern wurde ein Graben mit dem FIB-SEM System ausgehoben (c). Anschließend wurden mit dem FIB-SEM System Schnitte durchgeführt und Bilder aufgenommen (d). Der resultierende Bilderstapel (e) wurde mit ImageJ und GeoDict [®] 2022 nachbearbeitet und ergab einen gefilterten, ausgerichtet und verbundenen Stapel von tiff-Bildern (f) für weitere Evaluation. Diese Grafik ist am KNMF und INT des KIT entstanden. [Proff2023]	28
Abbildung 11 Unverbundene, schwebende Partikel der rekonstruierten 3D Struktur aus Abbildung 10. Diese Grafik ist am KNMF und INT des KIT entstanden.	29
Abbildung 12 Schematische Zeichnung einer mit Schamottstein isolierten Modellgasanlage mit Positionen von Katalysator (grün) und Thermoelement (rot).	30
Abbildung 13 Temperaturprofil (schwarz) und Konzentrationen (CO : blau, H_2O : rot, O_2 : gelb) des CO -Oxidationsexperiments.	31
Abbildung 14 Temperaturprofil (schwarz) und Konzentrationen (NH_3 : blau, H_2O : rot, O_2 : gelb) des NH_3 -Oxidationsexperiments.	32
Abbildung 15 Schematische Darstellung des 1D+1D-Monolithreaktormodells.	33

Abbildung 16 Die sechs möglichen Richtungen beim Random Walk in der Voxelstruktur. Ausgangspunkt ist der zentrale, eingeschlossene Voxel. _____	38
Abbildung 17 Schematischer Darstellung der Überprüfungen und Entscheidungen nach jedem Schritt im Random Walk Modell, _____	39
Abbildung 18 Überblick der Geometrie des 2D-axialsymmetrischen Modells. Die x-Achse stellt die radiale und die y-Achse die axiale Dimension dar. Von der Symmetrieachse bei $r=0$ (gestrichelte Linie entlang der y-Achse) in radiale Richtung (nach außen entlang x) ausgehend befindet sich zunächst der offene Kanal, dann die obere Washcoatschicht und dann die untere Washcoatschicht. _____	41
Abbildung 19 Rechendomäne des 2D+1D COMSOL Modells. _____	44
Abbildung 20 Porengeometrie aus dem COMSOL Beispiel 488. Sie basiert auf einer 2D-REM-Aufnahme aus den Arbeiten von [KELLER1997], [Auset2004] und [Sirivithayapakorn2003]. Die Gasphase ist grau, der Feststoff weiß. _____	46
Abbildung 21 Geometrie des 2D-Modells. Die Höhe dy ist $150\ \mu\text{m}$. Von links nach rechts: der Einströmbereich mit einer Breite dx_1 von $100\ \mu\text{m}$, das Porensystem mit einer Breite dx_2 von $300\ \mu\text{m}$ und der Ausströmbereich mit einer Breite dx_3 von $100\ \mu\text{m}$. In blau hervorgehoben ist der Washcoat mit der Gesamtfläche A_{wc} . Die Gasphase entspricht der grauen Fläche mit der Teilfläche A_{Pore} ohne den Ein- bzw Ausströmbereich. Der mittlere Bereich (Porensystem) inklusive des weißen Substratphase hat die Fläche $A_{\text{Porensystem}}$ (entspricht $dy \cdot dx_2$). _____	47
Abbildung 22 Schematische Darstellung des verwendeten Reaktionsnetzes zur Ammoniakoxidation. _____	49
Abbildung 23 Rekonstruktion des Porenraums der SCR-Schicht eines monolithischen ASC-Katalysators mittels FIB-SEM Tomographie. Die Feststoffphase (<i>solid</i>) ist in Rot dargestellt. Diese Grafik ist am KNMF und INT des KIT entstanden. _____	57
Abbildung 24 Gelöstes Konzentrationsprofil entlang der z-Achse der Beispielstruktur aus GeoDict® 2022. Diese Grafik ist am IAM-ET des KIT entstanden. _____	58
Abbildung 25 Korrelation der Diffusivitätsfaktoren mit der Position im Kanal. Von links nach rechts: näher am offenen Kanal, Zwischenzone, näher an der unteren Schicht. _____	60
Abbildung 26 Betrachtung eines Konzentrationsgradienten (unten) über die Phasengrenze zwischen unterer und oberer Washcoatschicht hinweg anhand eines 2D-SEM-Bildausschnitts (oben). Diese Grafik ist am IAM-ET des KIT entstanden. _____	61
Abbildung 27 Partikel- (links) und Porengrößenverteilung (rechts) aus GeoDict® 2022 für Cut 4. _____	62
Abbildung 28 Linke Seite: Graustufen-SEM-Bild aus einer FIB-SEM-Tomographie; rechte Seite: Segmentierung mit höherem (Cyan), gewähltem (Rot), niedrigerem Schwellenwert (Grün). Diese Grafik ist am IAM-ET des KIT entstanden. _____	62
Abbildung 29 Experimentelle Daten (blau) und Simulation des CO-Oxidationsexperiments mit FIB-SEM basiertem (Gelb) sowie an den CO-Umsatz gefittetem (Rot) Diffusivitätsfaktor. _____	64
Abbildung 30 Experimentelle Daten (blau) und Simulation des ASC <i>light-off</i> Experiments mit FIB-SEM basiertem (Gelb) sowie an das CO-Experiment gefittetem (Rot) Diffusivitätsfaktor. _____	65
Abbildung 31 Schematische Darstellung der idealen Geometrien für den Vergleich des Random Walk Modells mit TauFactor. Variante 1 zeigt dabei den Verlauf des Kanals durch die Würfelgeometrie, bei Variante 2 und 3 wurde auf diese Darstellung verzichtet. _____	71

Abbildung 32 Ideale (Rot) und reale (Blau) mittlere quadratische Verschiebung in z-Richtung für 500000 Schritte (links). Daraus resultierende effektive Diffusivität (rechts).	72
Abbildung 33 Geometrien des 2D+1D-Modells und des 2D-axialsymmetrischen Modells. Dargestellt ist die Übertragung der einzelnen Phasen.	75
Abbildung 34 Vergleich der Konzentrationsprofile des Pseudo-3D-Modells (Kreise) und des 2D-axialsymmetrischen Modells (Linien) über die Kanallänge bei drei Temperaturen: 500 °C (Blau), 300 °C (Rot), 200 °C (Gelb).	76
Abbildung 35 Vergleich der Konzentrationsprofile des Pseudo-3D-Modells mit Ratenberechnung in MATLAB (Kreise) und in COMSOL (Linien) über die Kanallänge bei drei Temperaturen: 500 °C (Blau), 300 °C (Rot), 200 °C (Gelb).	77
Abbildung 36 Vergleich des Umsatzes einer Spezies bei einer Reaktion 1. Ordnung in der unteren Schicht eines Zweischichtkatalysators mit einer homogenen oberen Schicht (Rot) und einer ungleich verteilten oberen Schicht, sodass die resultierende offene Kanalfäche rund ist (Blau).	80
Abbildung 37 Vergleich des Umsatzes einer Spezies bei einer Reaktion 1. Ordnung in der unteren Schicht eines Zweischichtkatalysators mit einer homogenen unteren Schicht (Blau), verkürzter Länge des Interface zwischen oberer und unterer Schicht auf 925 μm (Rot), auf 606 μm (Gelb) sowie unterer Schicht ausschließlich in den Ecken (Violett).	81
Abbildung 38 Vergleich des NO_2 -Umsatzes (links) und NO -Bildung (rechts) des Pseudo 3D Modells (blaue Kreise) und des 1D+1D-Modells (rote Linie).	82
Abbildung 39 Vergleich des NH_3 -Umsatzes (links oben), der NO -Bildung (rechts oben), der N_2O -Bildung (links unten) und der NO_2 -Bildung (rechts unten) des Pseudo 3D Modells (blaue Kreise) und des 1D+1D-Monolithreaktormodells (rote Linie) für einen AOC.	83
Abbildung 40 Vergleich des NH_3 -Umsatzes (links oben), der NO -Bildung (rechts oben), der N_2O -Bildung (links unten) und der NO_2 -Bildung (rechts unten) des Pseudo-3D-Modells (blaue Kreise) und des 1D+1D-Monolithreaktormodells (rote Linie) für einen SCR-Katalysator.	84
Abbildung 41 Vergleich des Umsatzes (oben) und der NO - (unten links) sowie N_2O -Stoffmengenanteile (unten rechts) mit dem AOC-Mechanismus in der unteren Schicht eines Zweischichtkatalysators mit einer homogenen oberen Schicht (Rot) und einer ungleich verteilten oberen Schicht, sodass die resultierende offene Kanalfäche rund ist (Blau).	86
Abbildung 42 Vergleich des Umsatzes (oben) und der NO - (unten links) sowie N_2O -Stoffmengenanteile (unten rechts) mit dem AOC-Mechanismus in der unteren Schicht eines Zweischichtkatalysators mit einer homogenen unteren Schicht (Blau), verkürzter Länge des Interface zwischen oberer und unterer Schicht auf 925 μm (Rot), auf 606 μm (Gelb) sowie unterer Schicht ausschließlich in den Ecken (Violett).	88
Abbildung 43 Gelöstes Geschwindigkeits- (oben) und Konzentrationsfeld (unten) des 2D-Porenskalenmodells. Die Geschwindigkeit ist über 5 m/s abgeschnitten.	90
Abbildung 44 Entstehung der Geometrie des 1D-Surrogatmodells aus dem 2D-Modell. Die Bereiche des 2D-Modells sind im 1D-Modell als Linien dargestellt, deren Länge der Breite im 2D-Modell entspricht. Einströmbereich von -100-0 μm , Porenbereich von 0-300 μm und Ausströmbereich von 300-400 μm , differenzierbar anhand der quadratischen Noden.	91
Abbildung 45 Umsätze der 1D- (Blau) und 2D- (Rot) Modelle. Die grünen gestrichelten Linien symbolisieren die Ermittlung der entsprechenden Ratenkonstanten k bei gleichem Umsatz.	93

Abbildung 46 Wirkungsgrad des 2D-Porensystems (Blau) verglichen mit einer Katalysatorkugel mit äquivalenter (Rot) und angepasster Washcoatdicke (Gelb) sowie dem theoretischen Grenzwert (gestrichelt Schwarz).	94
Abbildung 47 Wirkungsgrad des 2D Porensystems (Blau) verglichen mit einer Katalysatorkugel mit äquivalenter (Rot) Washcoatdicke gegen den Thiele-Modul. In Gelb ist der Wirkungsgrad des 2D-Porensystems bei konstanter Grenzkonzentration aufgetragen.	95
Abbildung 48 Angepasste Geometrie des 2D-Porenskalenmodells, in dem der Porenraum in zehn äquidistante Partitionen unterteilt ist.	96
Abbildung 49 Wirkungsgrad des 2D-Porensystems (Blau) verglichen mit einer Katalysatorkugel mit äquivalenter (Rot) Washcoatdicke. In Gelb ist der Wirkungsgrad des 2D-Porensystems bei konstanter Grenzkonzentration aufgetragen. Zusätzlich sind die Ergebnisse der Partitionsauswertung abgebildet: in Lila der Wirkungsgrad im Washcoat, in Hellblau der Wirkungsgrad aufgrund des externen Massentransfers und in Grün der Gesamtwirkungsgrad. Die Kurve des Wirkungsgrads des 2D-Porensystems (Blau) liegt unter der grünen Kurve des Gesamtwirkungsgrads aus den Partitionen. Die Kurve des Wirkungsgrads aus der 2D-Washcoatphase (Gelb) liegt unter dem Wirkungsgrad für den internen Massentransfer aus den Partitionen (Violett).	97
Abbildung 50 Verweilzeitverteilungs- (links) und Summenkurve (rechts) inklusive mittlerer Verweilzeit (Rot) des Porensystems.	99
Abbildung 51 Vergleich der Umsätze der Rohrreaktormodelle PFR (Gelb) sowie Strömungsrohr mit Dispersion (Violett) mit denen des 2D-Poren- (Rot) und des 1D-Surrogatmodells (Blau). Der Verlauf der roten Kurve wird von der violetten Kurve überdeckt.	100
Abbildung 52 Vergleich der Umsätze der Rohrreaktormodelle mit Diffusion (Strömungsrohr mit Disp., Violett) sowie ohne Diffusion (PFR, Gelb) mit denen des 2D-Poren- (Rot) und des 1D-Surrogatmodells (Blau). Die axiale Diffusion wurde dabei in dem 1D-Surrogatmodell vernachlässigt. Die blaue Kurve liegt unter der Gelben und die rote Kurve unter der violetten.	101
Abbildung 53 Vergleich des 2D-Porenskalenmodells ohne axiale Diffusion in der Gasphase (Gelb) mit dem unveränderten 2D-Porenskalenmodell (Rot) und dem 1D-Surrogatmodell (Blau).	102
Abbildung 54 Vergleich des 1D Modells ohne axiale Diffusion in der Gasphase (Gelb) sowie das 2D Modell (Rot) und das 1D Surrogatmodell (Blau) mit axialer Diffusion.	103
Abbildung 55 Konzentrationsprofil der 2D-Simulation, in der die Konzentration an der Grenze zwischen Washcoat- und Gasphase auf 0 gesetzt ist.	104

Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
AOC	Ammoniakoxidationskatalysator
ASC	Ammoniakchlupfkatalysator (engl. <i>Ammonia Slip Catalyst</i>)
ax	axial
BL	Bottom Layer
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
cDPF	katalytischer Dieselpartikelfilter (engl. <i>catalyzed diesel particulate filter</i>)
cGPF	engl. <i>catalyzed gasoline particulate filter</i>
CT	Computertomographie
d.h.	das heißt
Disp.	Dispersion
DOC	Dieseloxidationskatalysator
Exp	Experiment
FIB	Ionenfeinstrahlanlage (engl. <i>focused ion beam</i>)
FIB-SEM	Focused Ion Beam Scanning Electron Microscopy
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
GPF	<i>gasoline particulate filter</i>
IAM-ET	Institut für Angewandte Materialien – Elektrochemische Technologien
INT	Institut für Nanotechnologie
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KNMF	Karlsruhe Nano Micro Facility
PFR	Plug Flow Reaktor
Pos.	Position
rel.	relativ
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ROI	Region von Interesse
SCR	selektive katalytische Reduktion (engl. <i>Selective Catalytic Reduction</i>)
SEM	engl. <i>scanning electron microscopy</i>
Sim	Simulation
TL	Top Layer
usw.	und so weiter
z.B.	zum Beispiel
μ CT	Mikro-Computertomographie

Symbolverzeichnis

A	Fläche	m^2
c	Konzentration	$mol \cdot m^{-3}$
c_p	spezifische Wärmekapazität	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
D	Diffusionskoeffizient	$m^2 \cdot s^{-1}$
d	Durchmesser	m
$E(t)$	Verweilzeitverteilung	s^{-1}
E_A	Aktivierungsenergie	$J \cdot mol^{-1}$
f	Quellterm	-
F	Volumenkraftdichte	$N \cdot m^{-3}$
$F(t)$	Verweilzeitsumme	-
G	Inhibierungsterm	-
Gz	Graetz-Zahl	-
j	Stoffmengenfluss	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
K	Konstante	-
k	Präexponentieller Faktor	häufig s^{-1}
L	Länge	m
M	molare Masse	$g \cdot mol^{-1}$
\dot{m}	Massenstrom	$kg \cdot s^{-1}$
n	Anzahl	-
N	Anzahl von z.B. Teilchen, Schritte usw.	-
\dot{n}	Stoffmengenstrom	$mol \cdot s^{-1}$
Nu	Nusselt-Zahl	-
Pr	Prandtl-Zahl	-
r	Reaktionsrate	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
R	Universelle Gaskonstante	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
r^2	dreidimensionale, mittlere quadratische Verschiebung	m^2
Re	Reynolds-Zahl	-
\dot{s}	Quellterm	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
Sh	Sherwood-Zahl	-
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
u	(Strömungs-)Geschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$
V	Volumen	m^3
\dot{V}	Volumenstrom	$m^3 \cdot s^{-1}$

x	Stoffmengenanteil	-
X	Umsatz	-
x^2	mittlere quadratische Verschiebung in x-Richtung	m^2
y^2	mittlere quadratische Verschiebung in y-Richtung	m^2
z	Abstand	m
z^2	mittlere quadratische Verschiebung in z-Richtung	m^2
α	Wärmeübergangskoeffizient	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
β	Stoffübergangskoeffizient	$m \cdot s^{-1}$
γ	Faktor der Temkin-Isotherme	-
Γ	Konzentration der Aktivzentren in dem Festkörpervolumen	$mol \cdot m^{-3}$
ΔH	Reaktionsenthalpie	$J \cdot mol^{-1}$
ε	Porosität, reaktionsabhängiger Exponentialfaktor	- oder -
ζ	geometrische Tortuosität	-
η	Wirkungsgrad	-
θ	Thiele-Modul, Bedeckungsgrad	- oder -
λ	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
μ	dynamische Viskosität	$Pa \cdot s$
ν	stöchiometrischer Koeffizient; kinematische Viskosität	- oder $m^2 \cdot s^{-1}$
ρ	Dichte	$kg \cdot m^{-3}$
τ	Tortuositätsfaktor, mittlere Verweilzeit	- oder s

Indexverzeichnis

gas	Gasphase
eff	effektiv
void	Porenraum
total	Gesamt
p	Pore
cv	Kontrollvolumen
calc	berechnet
wc	Washcoat
ads	Adsorption
des	Desorption
ox	Oxidation
eq	Gleichgewicht
inhib	Inhibierung
mix	Mischung

Literaturverzeichnis

- [Adler2005] Adler, J. 2005. Ceramic Diesel Particulate Filters. *Int J Applied Ceramic Tech* 2, 6, 429–439.
- [Auset2004] Auset, M., und KELLER, A.A. 2004. Pore-scale processes that control dispersion of colloids in saturated porous media. *Water Resources Research* 40, 3.
- [Baerns2013] Baerns, M. 2013. *Technische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [Belot2020] Belot, I., Vidal, D., Votsmeier, M., Hayes, R.E., und Bertrand, F. 2020. Numerical investigation of the impact of washcoat distribution on the filtration performance of gasoline particulate filters. *Chemical Engineering Science* 221, 115656.
- [Belot2021] Belot, I., Vidal, D., Greiner, R., Votsmeier, M., Hayes, R.E., und Bertrand, F. 2021. Impact of washcoat distribution on the catalytic performance of gasoline particulate filters as predicted by lattice Boltzmann simulations. *Chemical Engineering Journal* 406, 127040.
- [Bendrich2021] Bendrich, M., Scheuer, A., und Votsmeier, M. 2021. Importance of nitrates in Cu-SCR modelling: A validation study using different driving cycles. *Catalysis Today* 360, February, 252–262.
- [Bissett1984] Bissett, E.J. 1984. Mathematical model of the thermal regeneration of a wall-flow monolith diesel particulate filter. *Chemical Engineering Science* 39, 7-8, 1233–1244.
- [Bissett1985] Bissett, E.J., und Shadman, F. 1985. Thermal regeneration of diesel-particulate monolithic filters. *AIChE Journal* 31, 5, 753–758.
- [Boor2001] Boor, C. de. 2001. *A practical guide to splines*. Applied mathematical sciences. Springer-Verlag, New York [etc.].
- [Briggman2012] Briggman, K.L., und Bock, D.D. 2012. Volume electron microscopy for neuronal circuit reconstruction. *Current opinion in neurobiology* 22, 1, 154–161.
- [Clennell1997] Clennell, M.B. 1997. Tortuosity: a guide through the maze. *SP* 122, 1, 299–344.
- [Colombo2012] Colombo, M., Nova, I., und Tronconi, E. 2012. A simplified approach to modeling of dual-layer ammonia slip catalysts. *Chemical Engineering Science* 75, 75–83.
- [Cooper2013] Cooper, S.J., Kishimoto, M., Tariq, F., Bradley, R.S., Marquis, A.J., Brandon, N.P., Kilner, J.A., und Shearing, P.R. 2013. Microstructural Analysis of an LSCF Cathode Using In Situ Tomography and Simulation. *ECS Trans.* 57, 1, 2671–2678.
- [Cooper2015] Cooper, S. 2015. *Quantifying the transport properties of solid oxide fuel cell electrodes*. Dissertation. Imperial College London.
- [Cooper2016] Cooper, S.J., Bertei, A., Shearing, P.R., Kilner, J.A., und Brandon, N.P. 2016. TauFactor: An open-source application for calculating tortuosity factors from tomographic data. *SoftwareX* 5, 203–210.
- [Dhillon2019a] Dhillon, P.S., Harold, M.P., Di Wang, Kumar, A., und Joshi, S. 2019. Hydrothermal aging of Pt/Al₂O₃ monolith: Washcoat morphology degradation effects studied using ammonia and propylene oxidation. *Catalysis Today* 320, 20–29.
- [Dhillon2019b] Dhillon, P.S., Harold, M.P., Di Wang, Kumar, A., und Joshi, S.Y. 2019. Modeling and analysis of transport and reaction in washcoated monoliths: Cu-SSZ-13 SCR and dual-layer Cu-SSZ-13 + Pt/Al₂O₃ ASC. *Reaction Chemistry and Engineering* 4, 6, 1103–1115.
- [Dhillon2021] Dhillon, P.S., Harold, M.P., Di Wang, Kumar, A., und Joshi, S.Y. 2021. Optimizing the dual-layer Pt/Al₂O₃ + Cu/SSZ-13 washcoated monolith:

- Selective oxidation of NH₃ to N₂. *Catalysis Today* 360, October 2019, 426–434.
- [Dillon2007] Dillon, H., Stewart, M., Maupin, G., Gallant, T., Li, C., Mao, F., Pyzik, A., und Ramanathan, R. 2007. Optimizing the Advanced Ceramic Material for Diesel Particulate Filter Applications. In *SAE Technical Paper Series*. SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States.
- [Döppel2022] Döppel, F.A., und Votsmeier, M. 2022. Efficient machine learning based surrogate models for surface kinetics by approximating the rates of the rate-determining steps. *Chemical Engineering Science* 262, 117964.
- [Epstein1989] Epstein, N. 1989. On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media. *Chemical Engineering Science* 44, 3, 777–779.
- [Fuller1966] Fuller, E.N., Schettler, P.D., und Giddings, J.C. 1966. NEW METHOD FOR PREDICTION OF BINARY GAS-PHASE DIFFUSION COEFFICIENTS. *0019-7866* 58, 5, 18–27.
- [Ghanbarian2013] Ghanbarian, B., Hunt, A.G., Ewing, R.P., und Sahimi, M. 2013. Tortuosity in Porous Media: A Critical Review. *Soil Science Society of America Journal* 77, 5, 1461–1477.
- [Ghosh2020] Ghosh, R.S., Le, T.T., Terlier, T., Rimer, J.D., Harold, M.P., und Di Wang. 2020. Enhanced Selective Oxidation of Ammonia in a Pt/Al₂O₃@Cu/ZSM-5 Core-Shell Catalyst. *ACS Catalysis* 10, 6, 3604–3617.
- [Greiner2019] Greiner, R., Prill, T., Iliev, O., van Setten, B.A., und Votsmeier, M. 2019. Tomography based simulation of reactive flow at the micro-scale: Particulate filters with wall integrated catalyst. *Chemical Engineering Journal* 378, 121919.
- [Greiner2022] Greiner, R. 2022. *Porenaufgelöste Simulation der Transporteffekte in katalytisch aktiven Partikelfiltern auf Basis der Mikrotomographie*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt.
- [Haralampous2004a] Haralampous, O.A., und Koltsakis, G.C. 2004. Back-Diffusion Modeling of NO₂ in Catalyzed Diesel Particulate Filters. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 4, 875–883.
- [Haralampous2004b] Haralampous, O.A., und Koltsakis, G.C. 2004. Oxygen diffusion modeling in diesel particulate filter regeneration. *AIChE Journal* 50, 9, 2008–2019.
- [Hawker1997] Hawker, P., Myers, N., Hüthwohl, G., Vogel, H.T., Bates, B., Magnusson, L., und Bronnenberg, P. 1997. Experience with a New Particulate Trap Technology in Europe. In *SAE Technical Paper Series*. SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States.
- [Hayes2021] Hayes, R.E., und Kolczkowski, S.T. 2021. *Introduction to Catalytic Combustion*. Routledge, London.
- [Hazlett1997] Hazlett, R.D. 1997. Statistical characterization and stochastic modeling of pore networks in relation to fluid flow. *Math Geol* 29, 6, 801–822.
- [Hlushkou2018] Hlushkou, D., Reising, A.E., Kaiser, N., Spannenberger, S., Schlabach, S., Kato, Y., Roling, B., und Tallarek, U. 2018. The influence of void space on ion transport in a composite cathode for all-solid-state batteries. *Journal of Power Sources* 396, 363–370.
- [Howitt1981] Howitt, J.S., und Montierth, M.R. 1981. Cellular Ceramic Diesel Particulate Filter. In *SAE Technical Paper Series*. SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States.
- [Joshi2009a] Joshi, S.Y., Harold, M.P., und Balakotaiah, V. 2009. Low-dimensional models for real time simulations of catalytic monoliths. *AIChE Journal* 55, 7, 1771–1783.

- [Joshi2009b] Joshi, S.Y., Harold, M.P., und Balakotaiah, V. 2009. On the use of internal mass transfer coefficients in modeling of diffusion and reaction in catalytic monoliths. *Chemical Engineering Science* 64, 23, 4976–4991.
- [KELLER1997] KELLER, A.A., BLUNT, M.J., und ROBERTS, A.P.V. 1997. Micromodel Observation of the Role of Oil Layers in Three-Phase Flow. *Transport in Porous Media* 26, 3, 277–297.
- [Kishimoto2009] Kishimoto, M., Iwai, H., Saito, M., und Yoshida, H. 2009. Quantitative Evaluation of Transport Properties of SOFC Porous Anode by Random Walk Process. *ECS Trans.* 25, 2, 1887–1896.
- [Kishimoto2011] Kishimoto, M., Iwai, H., Saito, M., und Yoshida, H. 2011. Quantitative evaluation of solid oxide fuel cell porous anode microstructure based on focused ion beam and scanning electron microscope technique and prediction of anode overpotentials. *Journal of Power Sources* 196, 10, 4555–4563.
- [Kittelson1998] Kittelson, D.B. 1998. Engines and nanoparticles. *Journal of Aerosol Science* 29, 5-6, 575–588.
- [Klingenberger2017] Klingenberger, M., Hirsch, O., und Votsmeier, M. 2017. Efficient interpolation of precomputed kinetic data employing reduced multivariate Hermite Splines. *Computers & Chemical Engineering* 98, 21–30.
- [Knoth2005] Knoth, J.F., Drochner, A., Vogel, H., Gieshoff, J., Kögel, M., Pfeifer, M., und Votsmeier, M. 2005. Transport and reaction in catalytic wall-flow filters. *Catalysis Today* 105, 3-4, 598–604.
- [Koltsakis2013] Koltsakis, G., Haralampous, O., Depcik, C., und Ragone, J.C. 2013. Catalyzed diesel particulate filter modeling. *Reviews in Chemical Engineering* 29, 1, 1–61.
- [Konstandopoulos1989] Konstandopoulos, A.G., und Johnson, J.H. 1989. Wall-Flow Diesel Particulate Filters—Their Pressure Drop and Collection Efficiency. In *SAE Technical Paper Series*. SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States.
- [Kraehnert2005] Kraehnert, R. 2005. *Ammonia Oxidation over Polycrystalline Platinum: Surface Morphology and Kinetics at Atmospheric Pressure*. Dissertation.
- [Kraehnert2008] Kraehnert, R., und Baerns, M. 2008. Kinetics of ammonia oxidation over Pt foil studied in a micro-structured quartz-reactor. *Chemical Engineering Journal* 137, 2, 361–375.
- [Kroll2018] Kroll, M., Hlushkou, D., Schlabach, S., Höltzel, A., Roling, B., und Tallarek, U. 2018. Reconstruction–Simulation Approach Verifies Impedance-Derived Ion Transport Tortuosity of a Graphite Battery Electrode. *J. Electrochem. Soc.* 165, 13, A3156-A3163.
- [Kroll2021] Kroll, M., Karstens, S.L., Cronau, M., Höltzel, A., Schlabach, S., Nobel, N., Redenbach, C., Roling, B., und Tallarek, U. 2021. Three-Phase Reconstruction Reveals How the Microscopic Structure of the Carbon-Binder Domain Affects Ion Transport in Lithium-Ion Batteries. *Batteries & Supercaps* 4, 8, 1363–1373.
- [Lowe2004] Lowe, D.G. 2004. Distinctive Image Features from Scale-Invariant Keypoints. *International Journal of Computer Vision* 60, 2, 91–110.
- [Math2Market2022] Math2Market. 2022. *DiffuDict Handbuch*. Math2Market GmbH, Deutschland.
- [Matte-Deschênes2016] Matte-Deschênes, G., Vidal, D., Bertrand, F., und Hayes, R.E. 2016. Numerical investigation of the impact of thermophoresis on the capture efficiency of diesel particulate filters. *Can J Chem Eng* 94, 2, 291–303.
- [Metkar2011] Metkar, P.S., Salazar, N., Muncrief, R., Balakotaiah, V., und Harold, M.P. 2011. Selective catalytic reduction of NO with NH₃ on iron zeolite

- monolithic catalysts: Steady-state and transient kinetics. *Applied Catalysis B: Environmental* 104, 1-2, 110–126.
- [Mozaffari2022] Mozaffari, B. 2022. Accuracy of 2D modeling approach for performance simulation of noncircular single- and dual-layer monolithic catalysts: a case study. *Braz. J. Chem. Eng.* 39, 3, 601–617.
- [Muntean2003] Muntean, G.G., Rector, D., Herling, D., Lessor, D., und Khaleel, M. 2003. Lattice-Boltzmann Diesel Particulate Filter Sub-Grid Modeling - A Progress Report. In *SAE Technical Paper Series*. SAE International400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States.
- [NAKASHIMA2002] NAKASHIMA, Y., und Watanabe, Y. 2002. Estimate of transport properties of porous media by microfocus X-ray computed tomography and random walk simulation. *Water Resources Research* 38, 12.
- [NAKASHIMA2007] NAKASHIMA, Y., und KAMIYA, S. 2007. Mathematica Programs for the Analysis of Three-Dimensional Pore Connectivity and Anisotropic Tortuosity of Porous Rocks using X-ray Computed Tomography Image Data. *Journal of Nuclear Science and Technology* 44, 9, 1233–1247.
- [Nan2019] Nan, N., und Wang, J. 2019. FIB-SEM Three-Dimensional Tomography for Characterization of Carbon-Based Materials. *Advances in Materials Science and Engineering* 2019, 1–8.
- [Nien2013] Nien, T., Mmbaga, J.P., Hayes, R.E., und Votsmeier, M. 2013. Hierarchical multi-scale model reduction in the simulation of catalytic converters. *Chemical Engineering Science* 93, 362–375.
- [Nova2011] Nova, I., Bounechada, D., Maestri, R., Tronconi, E., Heibel, A.K., Collins, T.A., und Boger, T. 2011. Influence of the Substrate Properties on the Performances of NH₃-SCR Monolithic Catalysts for the Aftertreatment of Diesel Exhaust: An Experimental and Modeling Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 1, 299–309.
- [Novák2012] Novák, V., Kočí, P., Marek, M., Štěpánek, F., Blanco-García, P., und Jones, G. 2012. Multi-scale modelling and measurements of diffusion through porous catalytic coatings: An application to exhaust gas oxidation. *Catalysis Today* 188, 1, 62–69.
- [Novák2015] Novák, V., Dudák, M., Kočí, P., und Marek, M. 2015. Understanding the gas transport in porous catalyst layers by using digital reconstruction techniques. *Current Opinion in Chemical Engineering* 9, 16–26.
- [Opitz2015] Opitz, B. 2015. *Simulation katalytisch aktiver Partikelfilter für die Abgasnachbehandlung von Kraftfahrzeugen: Reaktionstechnische Untersuchungen von Stoff- und Wärmetransporteffekten im Filter- Reaktor*. Dissertation. TU Darmstadt.
- [Partopour2016] Partopour, B., und Dixon, A.G. 2016. Computationally efficient incorporation of microkinetics into resolved-particle CFD simulations of fixed-bed reactors. *Computers & Chemical Engineering* 88, 126–134.
- [Partopour2017] Partopour, B., und Dixon, A.G. 2017. Resolved-particle fixed bed CFD with microkinetics for ethylene oxidation. *AIChE Journal* 63, 1, 87–94.
- [Proff2023] Proff, J., Mail, M., Lindner, A., Scheuer, A., Bendrich, M., Quinet, E., Schuler, A., Scherer, T., Kübel, C., und Votsmeier, M. 2023. Towards FIB-SEM Based Simulation of Pore-Scale Diffusion in SCR Catalyst Layers. *Top Catal* 66, 13-14, 815–824.
- [Rebrov2002] Rebrov, E.V., Croon, M.H. de, und Schouten, J.C. 2002. Development of the kinetic model of platinum catalyzed ammonia oxidation in a microreactor. *Chemical Engineering Journal* 90, 1-2, 61–76.
- [Richter2012] Richter, J.M., Klingmann, R., Spiess, S., und Wong, K.-F. 2012. Application of Catalyzed Gasoline Particulate Filters to GDI Vehicles. *SAE Int. J. Engines* 5, 3, 1361–1370.

-
- [Saito2011] Saito, C., Nakatani, T., Miyairi, Y., Yuuki, K., Makino, M., Kurachi, H., Heuss, W., Kuki, T., Furuta, Y., Kattouah, P., und Vogt, C.-D. 2011. New Particulate Filter Concept to Reduce Particle Number Emissions. In *SAE Technical Paper Series*. SAE International400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States.
- [Scheuer2008] Scheuer, A. 2008. *Experimentelle Charakterisierung und kinetische Modellierung eines Pt-Al₂O₃-Katalysators zur oxidativen Entfernung von Ammoniak aus Diesellabgasen*. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt.
- [Scheuer2011] Scheuer, A., Hirsch, O., Hayes, R., Vogel, H., und Votsmeier, M. 2011. Efficient simulation of an ammonia oxidation reactor using a solution mapping approach. *Catalysis Today* 175, 1, 141–146.
- [Scheuer2012a] Scheuer, A., Hauptmann, W., Drochner, A., Gieshoff, J., Vogel, H., und Votsmeier, M. 2012. Dual layer automotive ammonia oxidation catalysts: Experiments and computer simulation. *Applied Catalysis B: Environmental* 111-112, 445–455.
- [Scheuer2012b] Scheuer, A., Drochner, A., Gieshoff, J., Vogel, H., und Votsmeier, M. 2012. Runtime efficient simulation of monolith catalysts with a dual-layer washcoat. *Catalysis Today* 188, 1, 70–79.
- [Schoenhaber2017] Schoenhaber, J., Kuehn, N., Bradler, B., Richter, J.M., Bauer, S., Lenzen, B., und Beidl, C. 2017. Impact of European Real-Driving-Emissions Legislation on Exhaust Gas Aftertreatment Systems of Turbocharged Direct Injected Gasoline Vehicles. In *SAE Technical Paper Series*. SAE International400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States.
- [Schuler2009] Schuler, A., Votsmeier, M., Kiwic, P., Gieshoff, J., Hauptmann, W., Drochner, A., und Vogel, H. 2009. NH₃-SCR on Fe zeolite catalysts - From model setup to NH₃ dosing. *Chemical Engineering Journal* 154, 1-3, 333–340.
- [Shrestha2015] Shrestha, S., Harold, M.P., und Kamasamudram, K. 2015. Experimental and modeling study of selective ammonia oxidation on multi-functional washcoated monolith catalysts. *Chemical Engineering Journal* 278, 24–35.
- [Shrestha2016] Shrestha, S., Harold, M.P., Kamasamudram, K., Kumar, A., Olsson, L., und Leistner, K. 2016. Selective oxidation of ammonia to nitrogen on bi-functional Cu-SSZ-13 and Pt/Al₂O₃ monolith catalyst. *Catalysis Today* 267, x, 130–144.
- [Sirivithayapakorn2003] Sirivithayapakorn, S., und Keller, A. 2003. Transport of colloids in saturated porous media: A pore-scale observation of the size exclusion effect and colloid acceleration. *Water Resources Research* 39, 4.
- [Southward2010] Southward, B.W., Basso, S., und Pfeifer, M. 2010. On the Development of Low PGM Content Direct Soot Combustion Catalysts for Diesel Particulate Filters. In *SAE Technical Paper Series*. SAE International400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States.
- [Spiess2013] Spiess, S., Wong, K.-F., Richter, J.-M., und Klingmann, R. 2013. Investigations of Emission Control Systems for Gasoline Direct Injection Engines with a Focus on Removal of Particulate Emissions. *Top Catal* 56, 1-8, 434–439.
- [Stauffer2014] Stauffer, D. 2014. *Introduction To Percolation Theory. Revised Second Edition*. Taylor and Francis, Hoboken.
- [Stoeckel2014] Stoeckel, D., Kübel, C., Hormann, K., Hölzel, A., Smarsly, B.M., und Tallarek, U. 2014. Morphological analysis of disordered macroporous-mesoporous solids based on physical reconstruction by nanoscale tomography. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 30, 30, 9022–9027.

- [Tronconi1992] Tronconi, E., und Forzatti, P. 1992. Adequacy of lumped parameter models for SCR reactors with monolith structure. *AIChE Journal* 38, 2, 201–210.
- [Tsuneyoshi2013] Tsuneyoshi, K., und Yamamoto, K. 2013. Experimental study of hexagonal and square diesel particulate filters under controlled and uncontrolled catalyzed regeneration. *Energy* 60, 325–332.
- [Václavík2017] Václavík, M., Plachá, M., Kočí, P., Svoboda, M., Hotchkiss, T., Novák, V., und Thompsett, D. 2017. Structure characterisation of catalytic particulate filters for automotive exhaust gas aftertreatment. *Materials Characterization* 134, 311–318.
- [van Basshuysen2017] van Basshuysen, R., und Schäfer. 2017. *Handbuch Verbrennungsmotor*. Springer Fachmedien Wiesbaden.
- [Vlachos2006] Vlachos, N.D., und Konstandopoulos, A.G. 2006. Digital Materials Methods for DPF Development. In *SAE Technical Paper Series*. SAE International400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States.
- [Voltz1973] Voltz, S.E., Morgan, C.R., Liederman, D., und Jacob, S.M. 1973. Kinetic Study of Carbon Monoxide and Propylene Oxidation on Platinum Catalysts. *Product R&D* 12, 4, 294–301.
- [Votsmeier2007] Votsmeier, M., Gieshoff, J., Kögel, M., Pfeifer, M., Knoth, J.F., Drochner, A., und Vogel, H. 2007. Wall-flow filters with wall-integrated oxidation catalyst: A simulation study. *Applied Catalysis B: Environmental* 70, 1-4, 233–240.
- [Votsmeier2009] Votsmeier, M. 2009. Efficient implementation of detailed surface chemistry into reactor models using mapped rate data. *Chemical Engineering Science* 64, 7, 1384–1389. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250908006532>.
- [Votsmeier2010] Votsmeier, M., Scheuer, A., Drochner, A., Vogel, H., und Gieshoff, J. 2010. Simulation of automotive NH₃ oxidation catalysts based on pre-computed rate data from mechanistic surface kinetics. *Catalysis Today* 151, 3-4, 271–277. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586110000222>.
- [Watanabe2002] Watanabe, Y., und NAKASHIMA, Y. 2002. RW3D.m: three-dimensional random walk program for the calculation of the diffusivities in porous media. *Computers & Geosciences* 28, 4, 583–586.
- [Wirojsakunchai2007] Wirojsakunchai, E., Schroeder, E., Kolodziej, C., Foster, D.E., Schmidt, N., Root, T., Kawai, T., Suga, T., Nevius, T., und Kusaka, T. 2007. Detailed Diesel Exhaust Particulate Characterization and Real-Time DPF Filtration Efficiency Measurements During PM Filling Process. In *SAE Technical Paper Series*. SAE International400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States.
- [Yang2009] Yang, J., Stewart, M., Maupin, G., Herling, D., und Zelenyuk, A. 2009. Single wall diesel particulate filter (DPF) filtration efficiency studies using laboratory generated particles. *Chemical Engineering Science* 64, 8, 1625–1634.
- [Yang2016] Yang, S., Deng, C., Gao, Y., und He, Y. 2016. Diesel particulate filter design simulation: A review. *Advances in Mechanical Engineering* 8, 3, 168781401663732.
- [Yu2021] Yu, S., und Zhang, J. 2021. Numerical Investigation on the Intraphase and Interphase Mass Transfer Limitations for NH₃-SCR over Cu-ZSM-5. *Processes* 9, 11, 1966.
- [Zhong2012] Zhong, D., He, S., Tandon, P., Moreno, M., und Boger, T. 2012. Measurement and Prediction of Filtration Efficiency Evolution of Soot Loaded Diesel Particulate Filters. In *SAE Technical Paper Series*. SAE International400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States.