

Innovationsforum Plasma + Umwelt

Kurzbericht vom Workshop „Plasma-katalytische Nachbehandlung von Dieselabgasen“

Forschungsschwerpunkte am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik

**Prof. Dr.-Ing. habil. Egon Hassel
Dr.-Ing. Jürgen Nocke**

**Universität Rostock
Fakultät Maschinenbau und Schiffstechnik
Lehrstuhl Technische Thermodynamik (LTT)**

Forschungsschwerpunkte am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik:

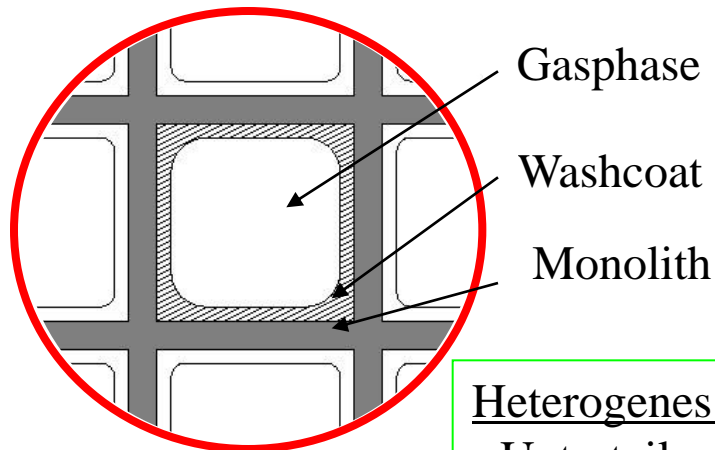
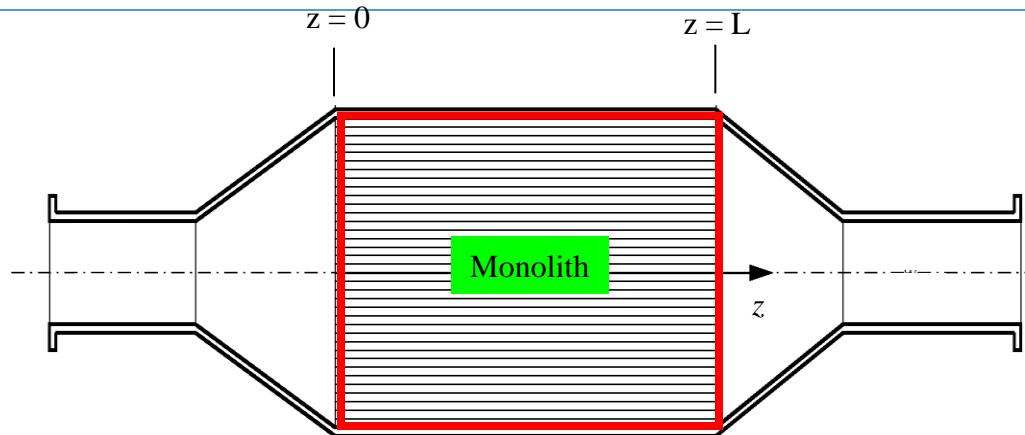
- *Modellierung von Abgasnachbehandlungssystemen*
- *Plasmakatalytische Abgasnachbehandlung*

Kurzbericht vom Workshop „Plasma-katalytische Nachbehandlung von Dieselabgasen“

- *Themen von allg. Interesse*
- *On-road*
- *Schiff*

Entwickelte Modelle zur Simulation von Abgasnachbehandlungskomponenten:

- **3-Wege-Katalysator**
- **De-NO_x-Speicherkatalysator**
- **Oxidations-Katalysator**
- **SCR-Katalysator**
- **Rußabbrand am Partikelfilter**

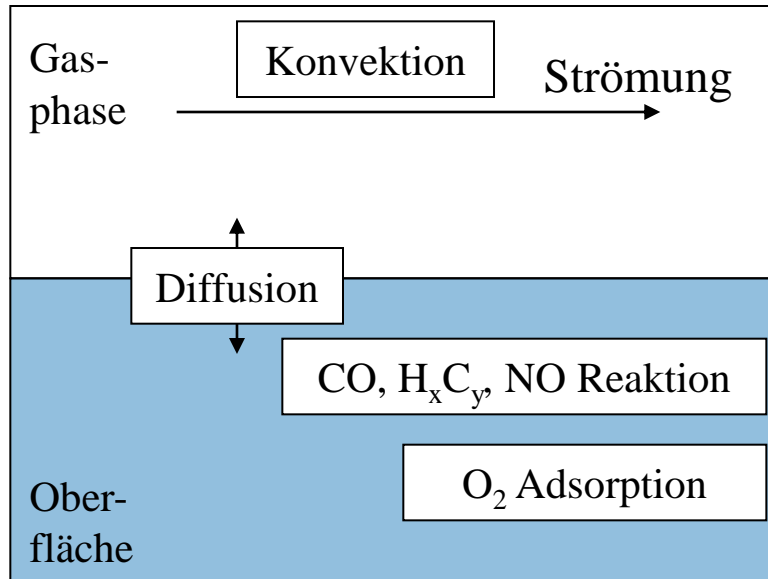


Annahmen für 1D-Modellierung

- homogene An- und Abströmung
- 1D-Strömung in Zellen
- kein Druckverlust über Monolith
- homogene radiale Temperaturverteilung
- Wärmeabgabe an Umwelt

Heterogenes Modell

- Unterteilung in Gas- und Festphase
- chemische Reaktionen auf Oberfläche
- isothermer Washcoat



keine chem. Reaktionen
Konvektiver Stofftransport
Stoffaustausch über Oberfläche

chem. Reaktionen
Diffusiver Stofftransport
Stoffaustausch über Oberfläche
Sauerstoffeinspeicherung in Washcoat

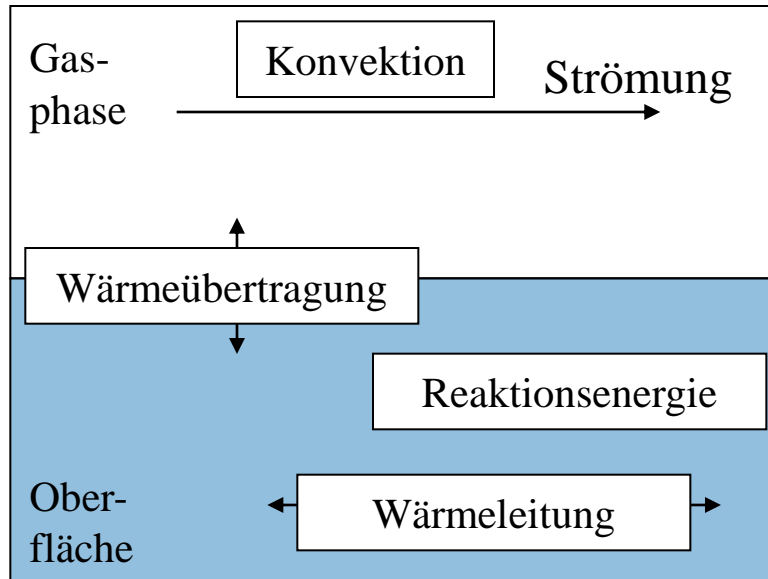
Gas-phase

$$\frac{\dot{m}}{A_f} \frac{\partial Y_{g,k}}{\partial z} - GSA \beta_k \bar{M} C_g \left(\leftarrow_{g,k} - Y_{s,k} \right) \rightleftharpoons 0$$

Oberfläche

$$\beta_k \bar{M} C_g \left(\leftarrow_{g,k} - Y_{s,k} \right) \rightleftharpoons M_k w_{wc} \sum_{l=1}^R \nu_{kl} \dot{r}_l$$

$Y_{g/s}$ – Massenbruch, β_k – Stofftransportkoeff, C_g – Gaskonzentration
 \dot{m} – Massenstrom, M – mittl. mol. Masse, r – Reaktionsrate
 A_f – Querschnittsfläche, GSA – geometric surface area



keine chem. Reaktionen
Keine Wärmeleitung
Wärmeübertragung an
Oberfläche

chem. Reaktionen
Axiale Wärmeleitung
Wärmeübertragung an Gasphase
Aufheizung

Gas-
phase

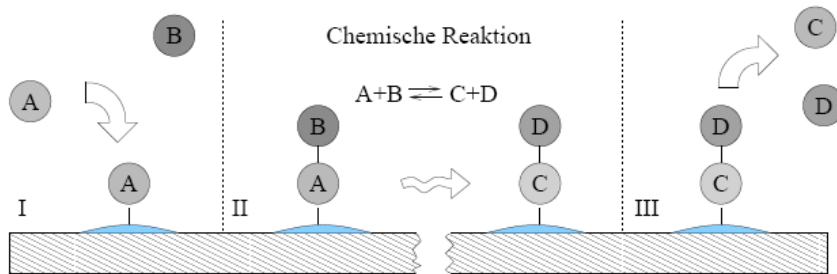
$$\frac{\dot{m} c_{p,g}}{A_f} \frac{\partial T_g}{\partial z} + GSA\alpha (T_g - T_s) = 0$$

Ober-
fläche

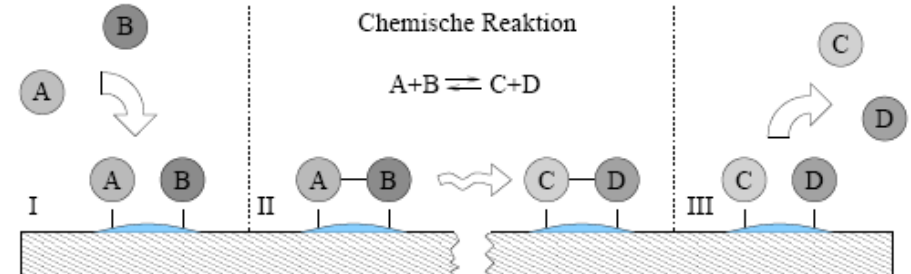
$$(1 - \varepsilon) \rho_s c_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} - GSA\alpha (T_g - T_s) - (1 - \varepsilon) \lambda_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} - \dot{Q}_U = \sum_{l=1}^R \dot{r}_l (-\Delta H_l)$$

$T_{g/s}$ – Temperatur, α_k – Wärmeübergangskoeff., $c_{p,g/s}$ – spez. Wärmekapazität
 $\rho_{g,s}$ – Dichte, λ_s – Wärmeleitkoeff., r – Reaktionsrate
 A_f – Querschnittsfläche, GSA – geometric surface area

- Chemiemodell enthält
 - Adsorption und Desorption verschiedener Spezies
 - Chemische Reaktionen
- Reaktionsgeschwindigkeiten nach Arrhenius-Ansatz
- Reaktionskinetische Parameter der Ansätze:
 - Aktivierungsenergie
 - Frequenzfaktor (Geschwindigkeitskonstante)
 - Inhibitionsterme



Eley-Rideal-Mechanismus



Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

Adsorption

$$\dot{r}_{i,ads} = \left(1 - \sum_j \Theta_{j,ads} \right) k_{i,ads} \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{R_g T} \right) c_i^\alpha \frac{1}{G_i}$$

Desorption

$$\dot{r}_{i,des} = \Theta_{i,ads} k_{i,des} \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{R_g T} \right)$$

chemische Reaktionen

$$\dot{r}_{i,reak} = k_{i,reak} \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{R_g T} \right) \frac{1}{G_i} \prod_j c_j \Theta_j^{\alpha_j}$$

Untersuchungen der Auswirkungen von thermischer Alterung

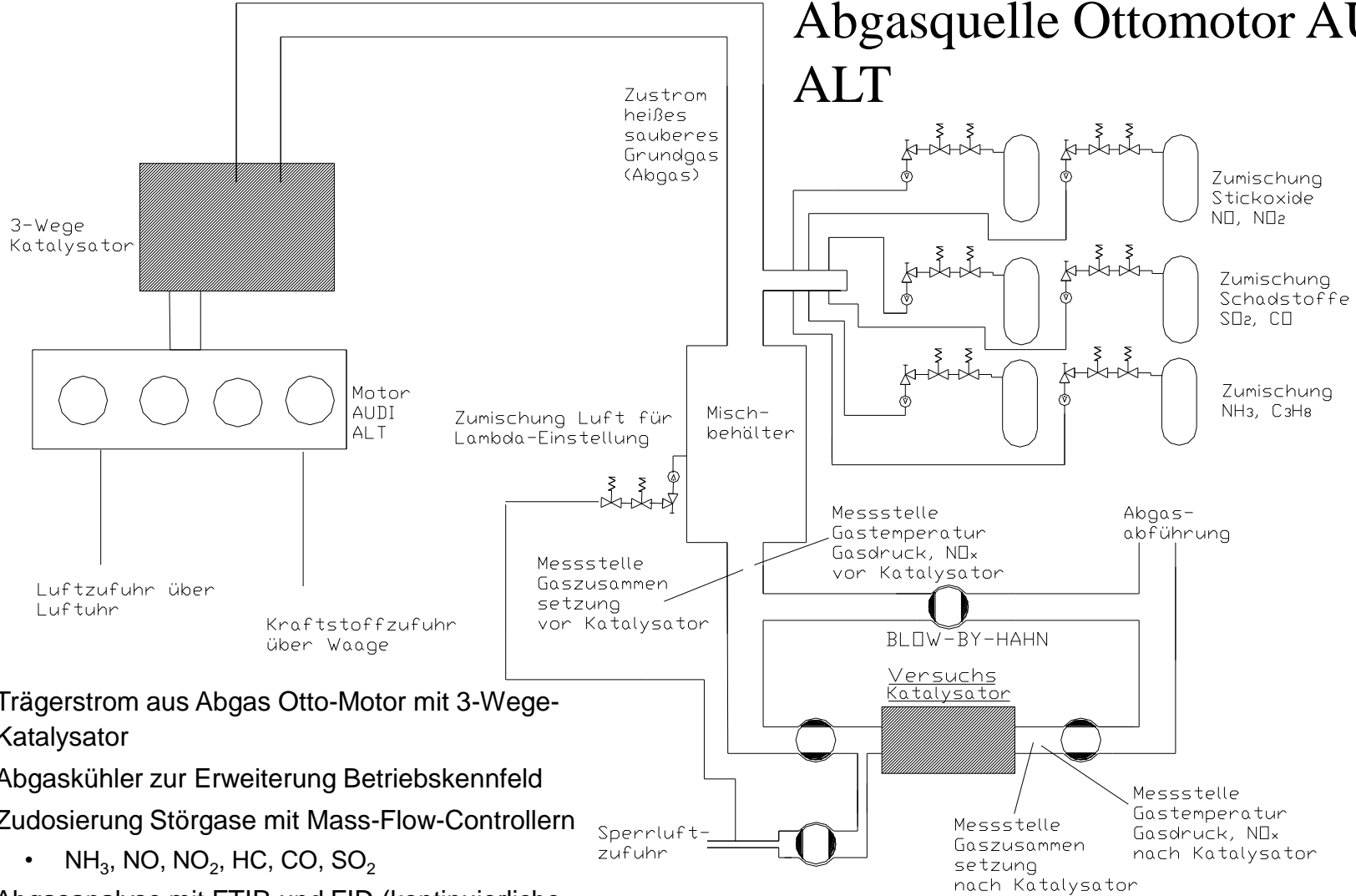
Erwartungshaltung:

- Verringerung der Aktivität der katalytischen Beschichtung infolge thermischer Alterung
- höhere Light off Temperaturen und geringerer Konvertierungsgrad

Prüfstände zur Parametrisierung und Validierung der Modelle:

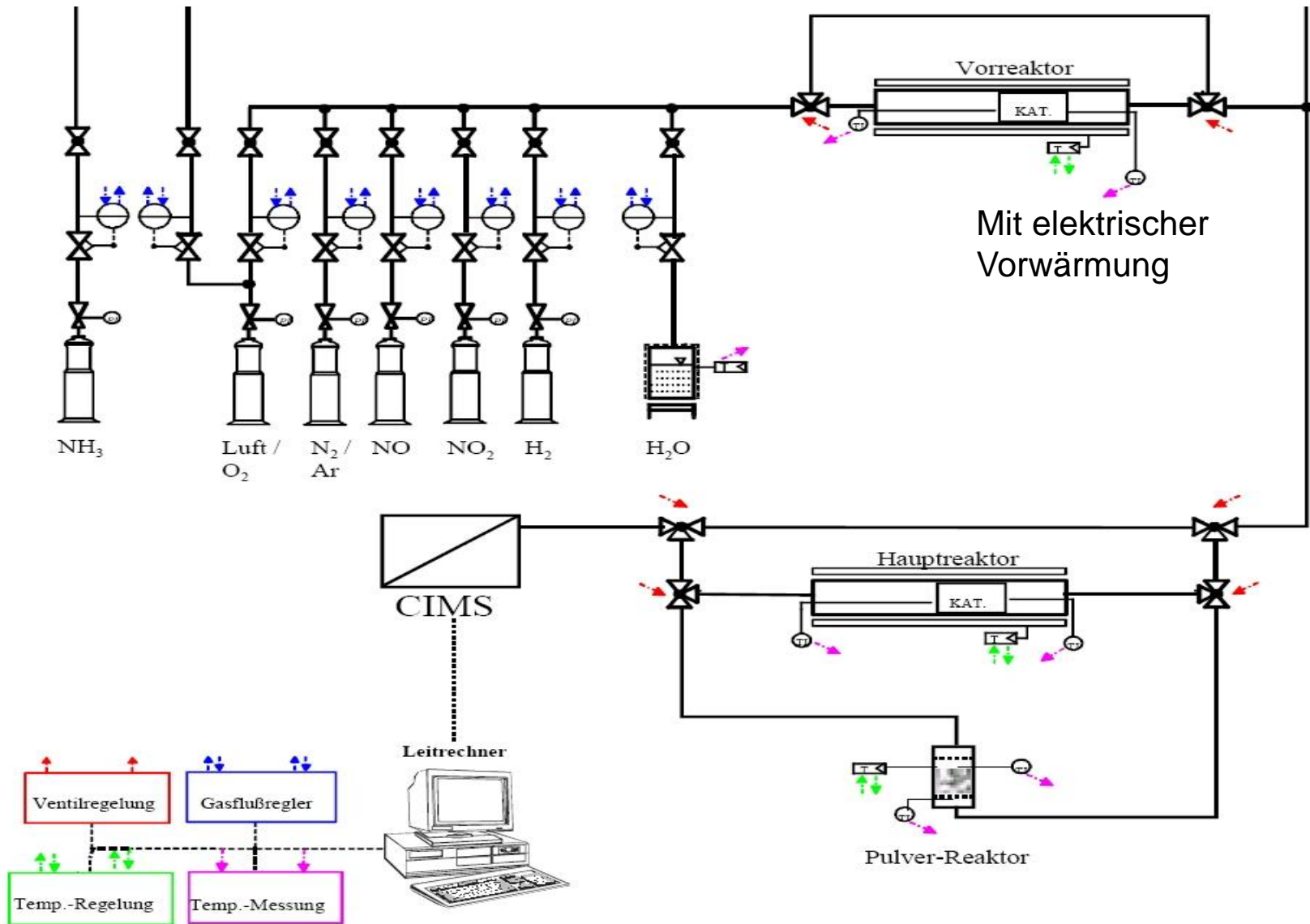
- **Synthesegas-Prüfstand, Abgasquelle Ottomotor Audi ALT zur Prüfung unterschiedlicher Abgaskatalysatoren unter Zugabe gewünschter Abgaskomponenten**
- **Voll-Synthesegasprüfstand zur Bestimmung reaktionskinetischer Konstanten**
- **Prüfstand Abgasnachbehandlung nach Dieselmotor , Abgasquelle Dieselmotor OM 611 zur Prüfung unterschiedlicher Abgaskatalysatoren und zur Beladung von Partikelfiltern**

Synthesegas-Prüfstand, Abgasquelle Ottomotor AUDI ALT



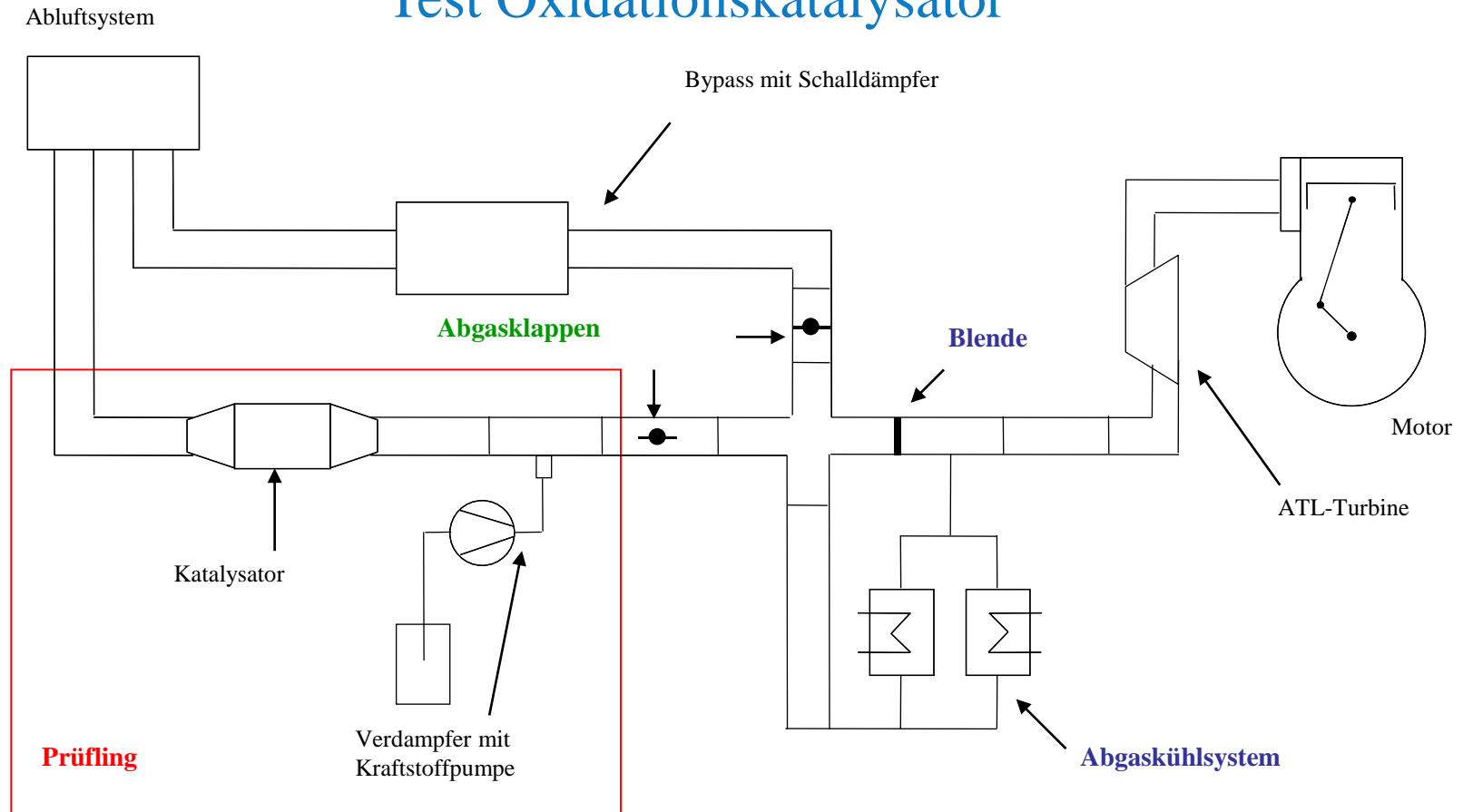
- Trägerstrom aus Abgas Otto-Motor mit 3-Wege-Katalysator
- Abgaskühler zur Erweiterung Betriebskennfeld
- Zudosierung Störgase mit Mass-Flow-Controllern
 - NH_3 , NO , NO_2 , HC , CO , SO_2
- Abgasanalyse mit FTIR und FID (kontinuierliche Messung)
- Abgasmassenstrom 150kg/h, 450 C am Katalysator-Eingang





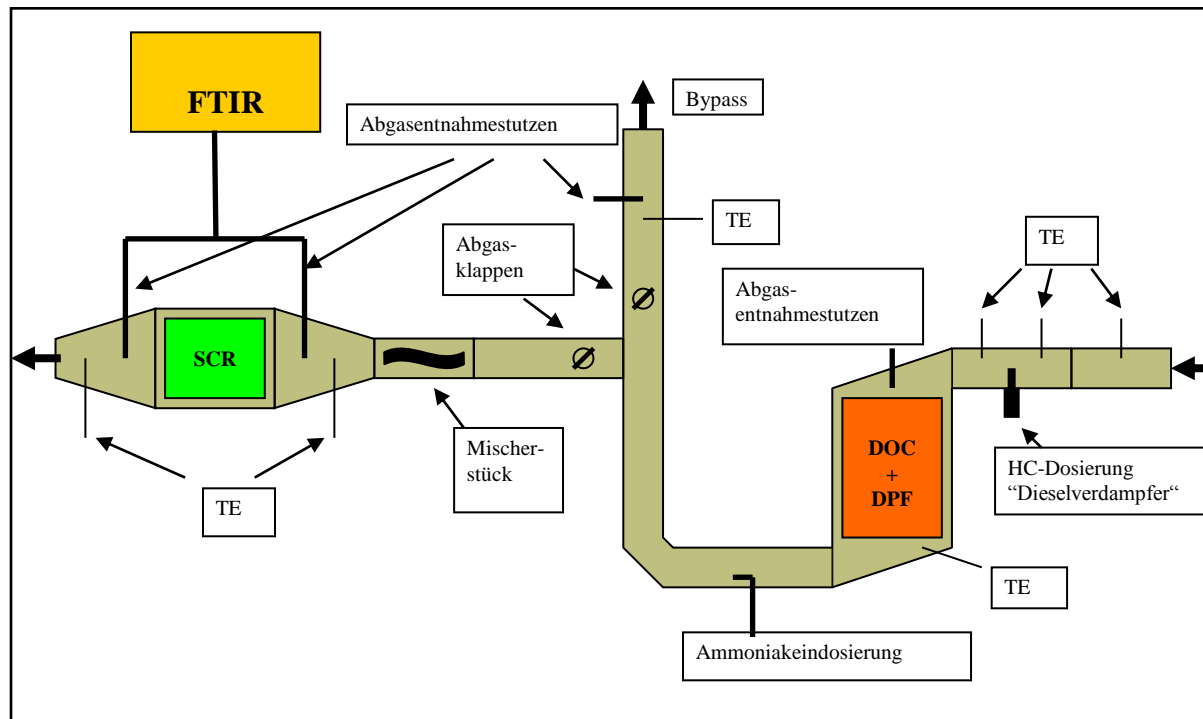
Prüfstand Abgasnachbehandlung nach Dieselmotor , Abgasquelle Dieselmotor OM 611

Test Oxidationskatalysator



Prüfstand Abgasnachbehandlung nach Dieselmotor , Abgasquelle Dieselmotor OM 611

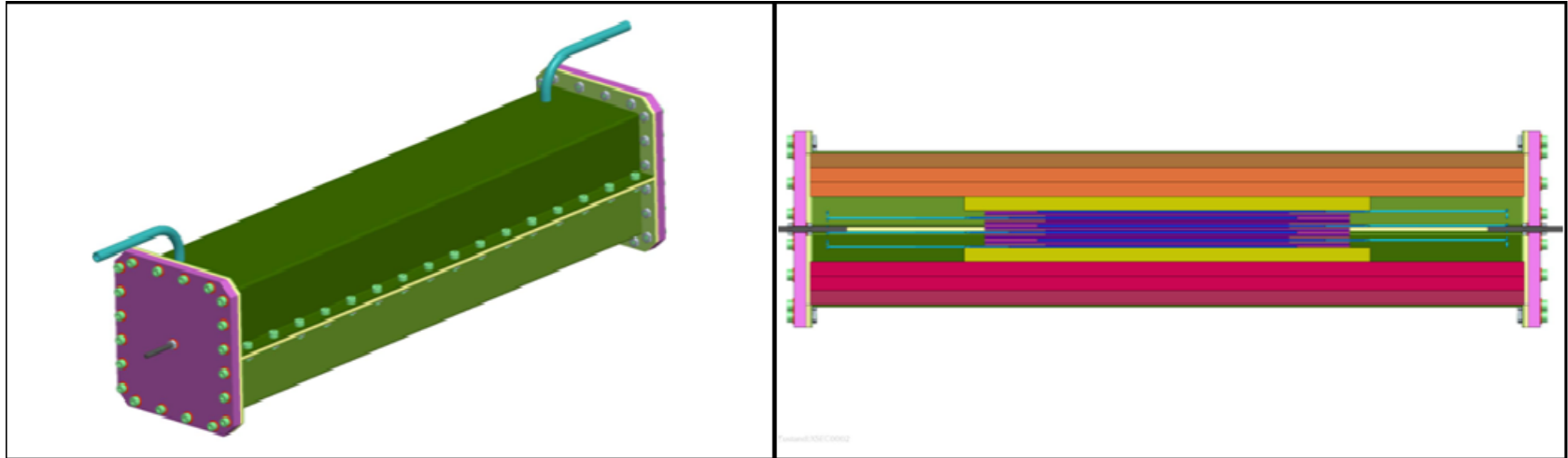
Test SCR-Katalysator



Zusammenfassung:

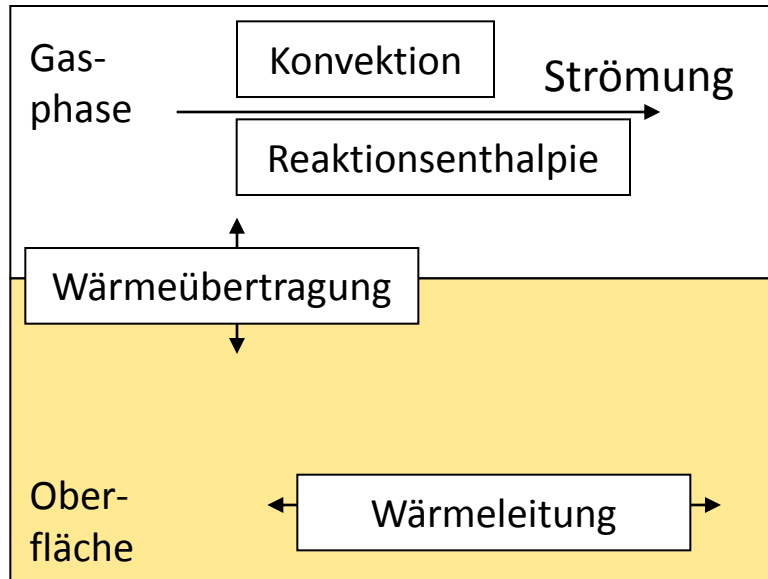
Durch die enge Verzahnung der Lehrstühle für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren und für Technische Thermodynamik existiert in Rostock eine herausragende Basis für die Erstellung innermotorischer Modelle und die Modellierung von Abgasnachbehandlungskomponenten und -systemen .

Plasmakatalytische Abgasnachbehandlung



Parameter needed for modeling:

- Geometry of channels
- Mass Flow (Calculated from Volume Flow of 1000 L_n/h)
- Solid Substance Properties (assumed from known ceramic materials)
- Initial and Inlet Temperature Data
- Inlet Concentrations of Exhaust Gas Components



Chem. Reaktionen
Keine Wärmeleitung
Wärmeübertragung an Oberfläche

- keine katalytische Beschichtung
- Axiale Wärmeleitung
- Wärmeübertragung an Gasphase

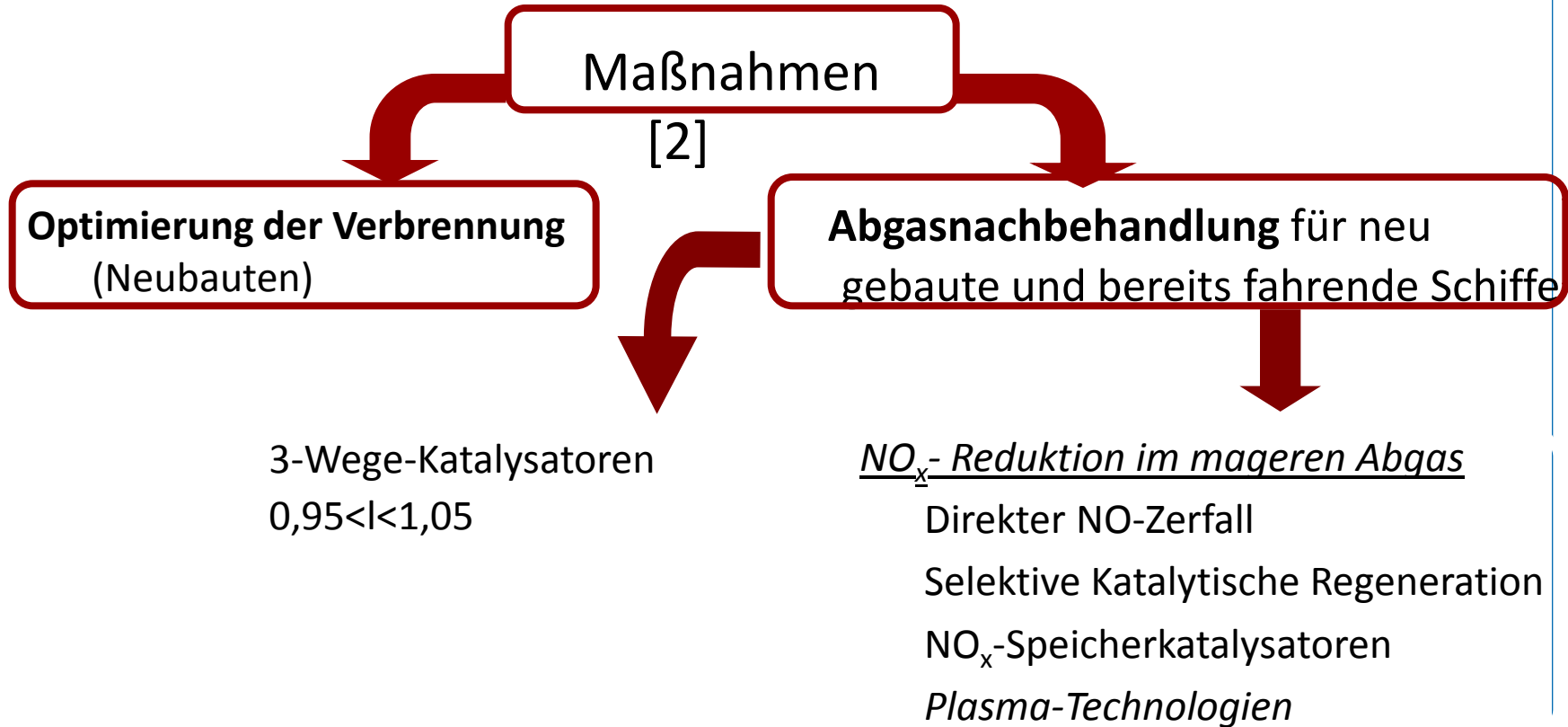
Gas-phase

$$\frac{\dot{m}}{A_f} \cdot c_{p,g} \cdot \frac{\partial T_g}{\partial z} = \sum_{l=1}^L \dot{r}_l \cdot (-\Delta H_l) - \alpha \cdot GSA \cdot (T_g - T_s)$$

Oberfläche

$$1 - \varepsilon \cdot \rho_s \cdot c_{p,s} \cdot \frac{\partial T_s}{\partial z} = (1 - \varepsilon) \cdot \lambda_s \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \alpha \cdot GSA \cdot (T_g - T_s)$$

$T_{g/s}$ – Temperatur, α_k – Wärmeübergangskoeff., $c_{p,g/s}$ – spez. Wärmekapazität
 ρ_s – Dichte, λ_s – Wärmeleitkoeff., r – Reaktionsrate
 A_f – Querschnittsfläche, GSA – geometric surface area



Plasmaverfahren als Alternative zu NH₃-basierten SCR-Katalysatoren

Plasma – der „vierte Aggregatzustand“:

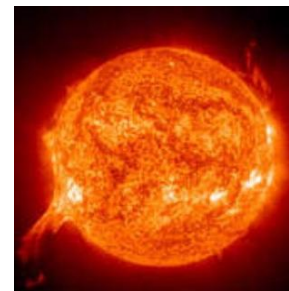
- Physikalische Systeme, deren Eigenschaften durch **freie Ladungsträger** bestimmt sind

Nicht-thermisches Plasma:

- **Thermisches-Nichtgleichgewicht** der Teilchensorten (Neutrale, Ionen, Elektronen) miteinander
- Elektronentemperatur T_e signifikant höher als Ionen- und Neutralteilchentemperatur T_i , T_n
- Erzeugung durch Elektronenstrahlen, Einkopplung elektromagnetischer Strahlung oder in Form von **Gasentladungen**
- Ionen und Radikale ermöglichen nicht-thermische chemische Reaktionskanäle

Anwendung von NTP

- kostengünstige und energieeffiziente Technologie zur Geruchsminderung und Gasreinigung
- Großtechnische Erzeugung von Ozon
- Oberflächenbehandlung etc.



$$T_e \gg T_i \approx T_n$$

$$T_e \approx 10^5 \text{ K}$$

$$T_n \approx 300 \dots 400 \text{ K}$$

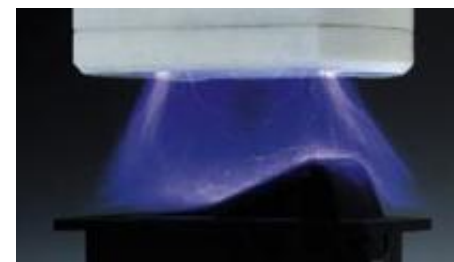


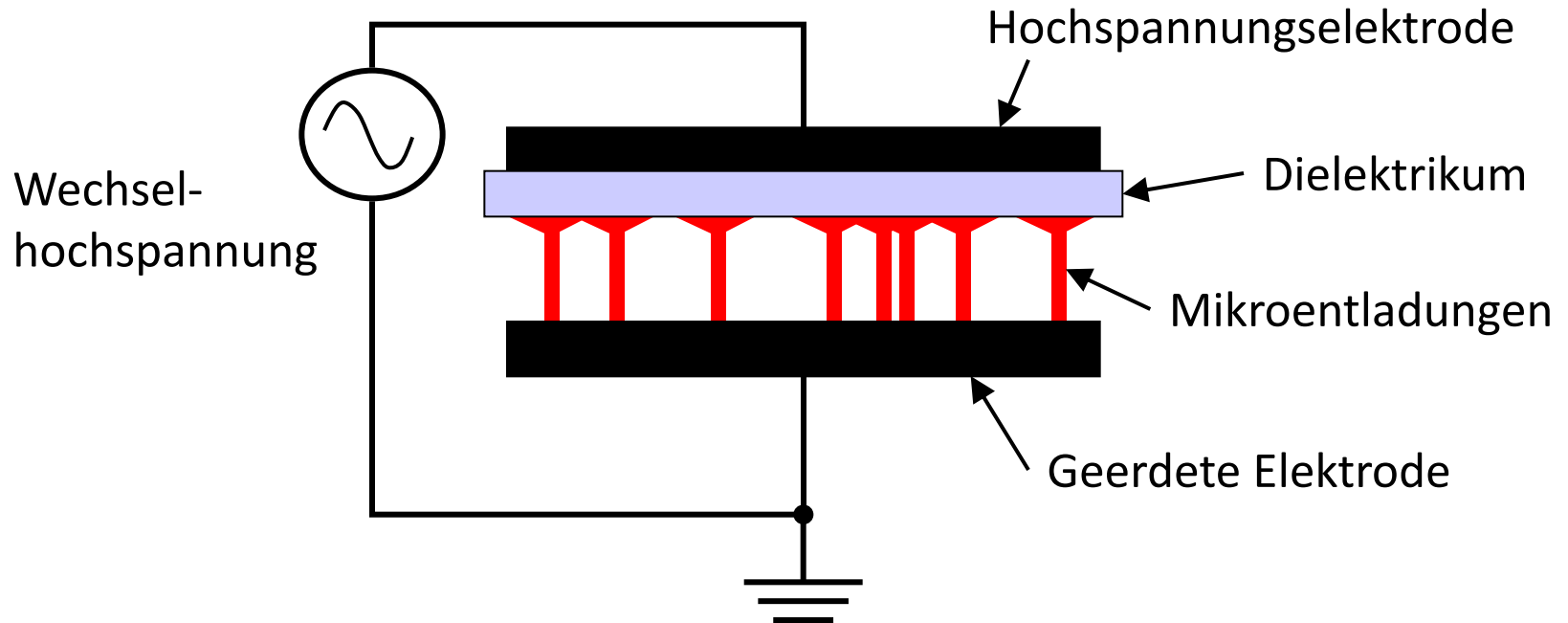
Photo: 3DT

Anwesenheit mind. einer dielektrischen Barriere im Entladungsraum

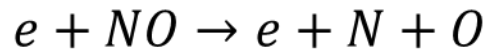
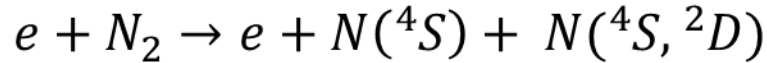
- Filamentierter elektrischer Durchbruch (Mikroentladungen im ns-Zeitbereich)
- Lokale Aufladung des Dielektrikums führt zu Gegenfeld und damit Terminierung der Mikroentladungen → Übergang zur Funken- und Bogenentladung verhindert

Vorteile

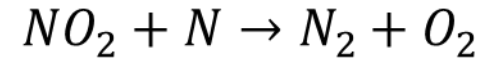
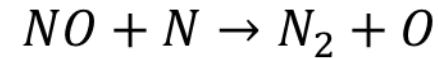
- Ausgeprägt nicht-thermisches Plasma
- Robuster Betrieb, einfache Skalierung, geringer Gegendruck



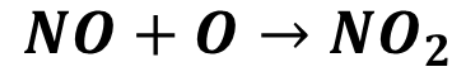
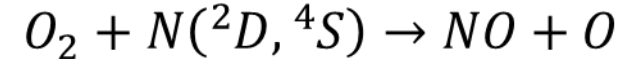
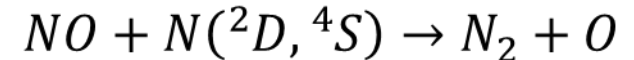
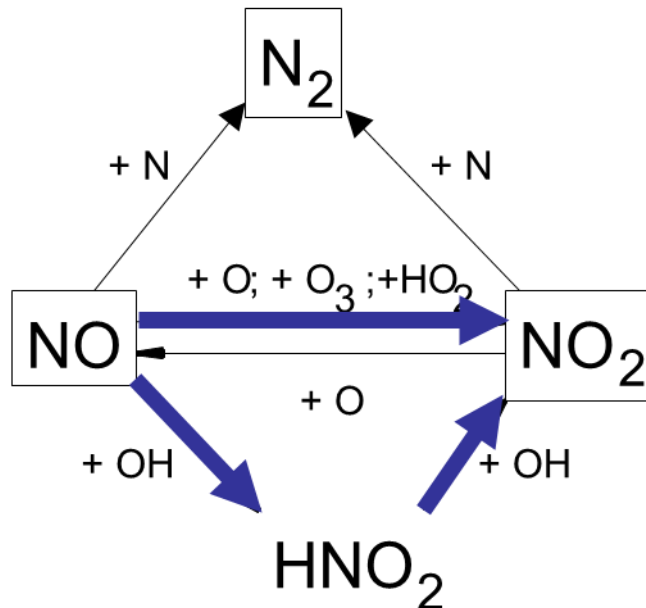
Reduktionsprozesse im Plasma in N₂ Umgebung



Elektronische Dissoziation (mit Anregung)



Dominanz oxidativer Prozesse bei O₂- und H₂O-Bestandteilen

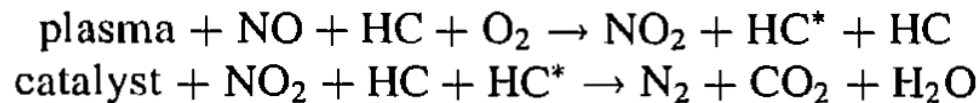
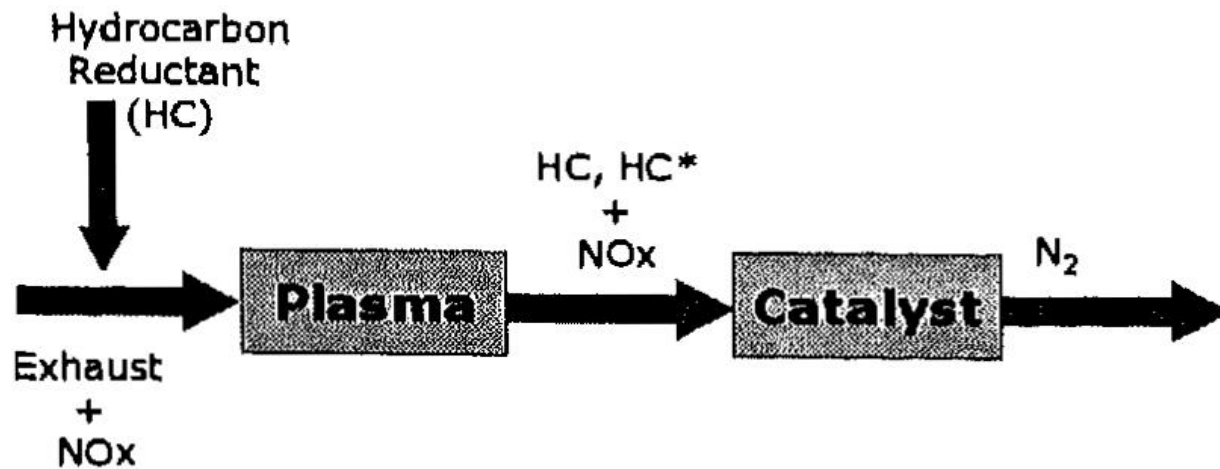


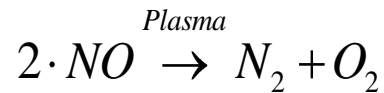
Plasma-unterstützte selektive katalytische NO_x -Reduktion [3]

2-Stufen Konzept Plasma + Katalysator

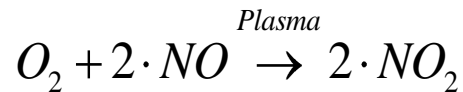
Stufe 1: Plasma + Katalytische Beschichtung für $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ unter Zugabe von HC

Stufe 2: Oxidationskatalysator zur Reduktion $\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ unter Zugabe von HC (C_3H_6)

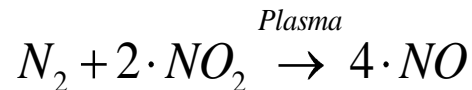




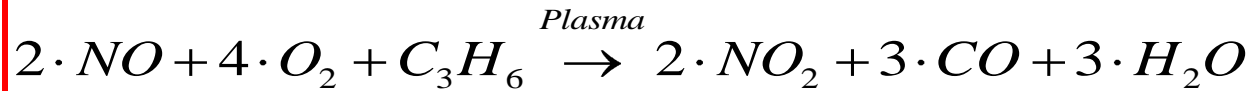
Direkte Reduktion nah zu unmöglich in Anwesenheit von O_2 [4]



vernachlässigbar in Anwesenheit von HC [4,5]



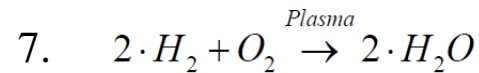
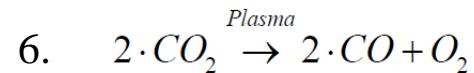
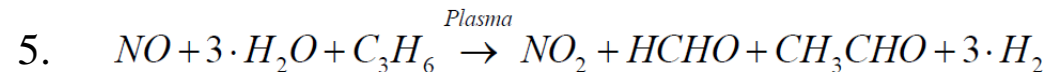
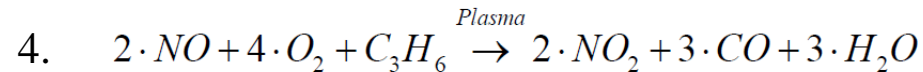
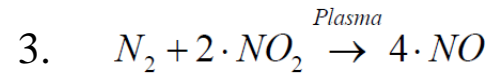
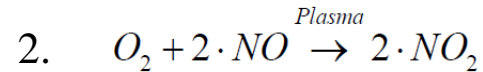
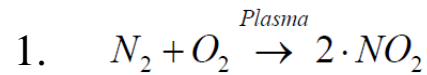
Unerwünscht, Gegenwirkung zur Oxidation $NO \rightarrow NO_2$ möglich bei höheren Temperaturen [4,5]



1D Modellierung für den Laborreaktor

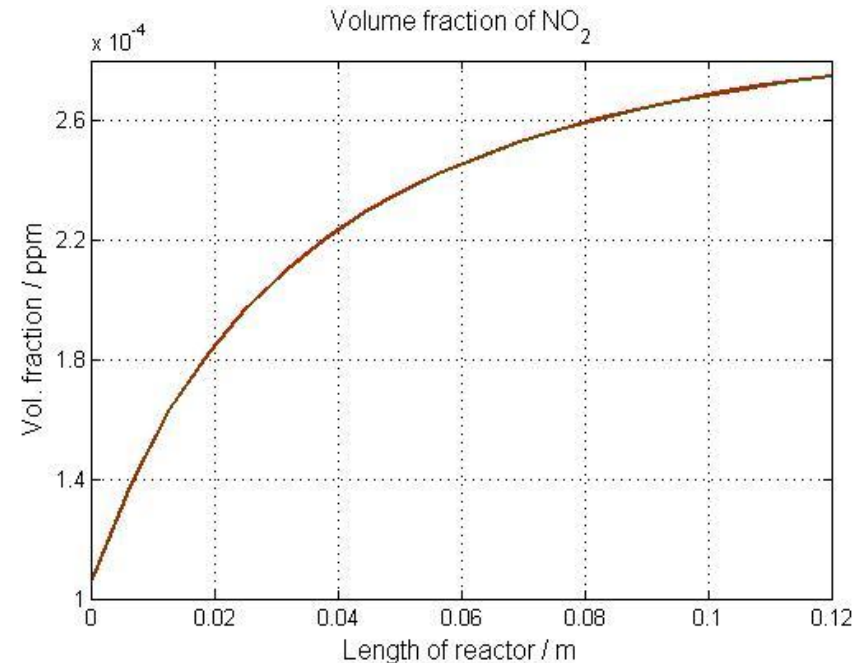
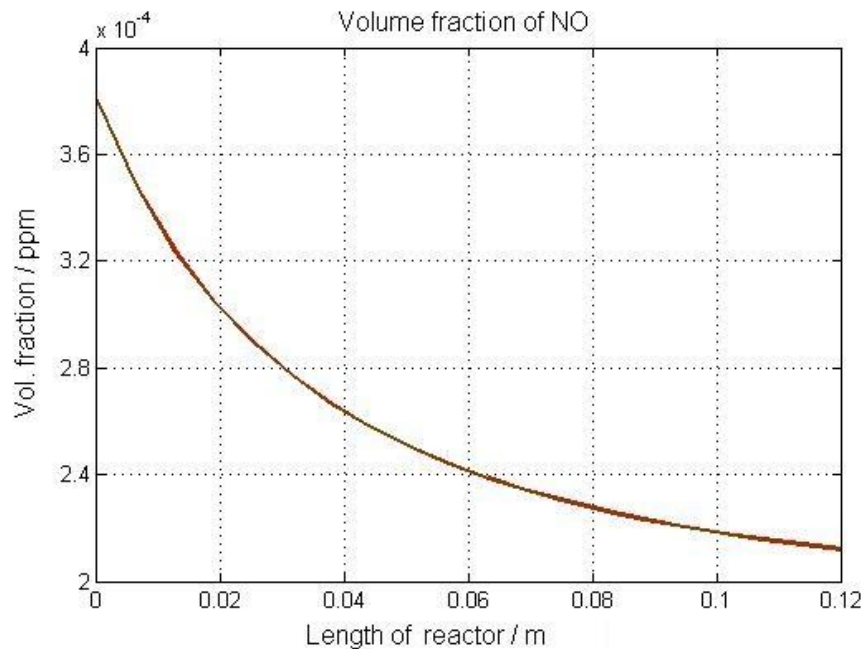
4. B.M. Penetrante et.al Environmental application of low-temperature plasmas. Pure Appl. Chem., 71 (1999) 1829-1835.

5. T. Zhrilli. Plasma und plasmakatalytische Verfahren zum NOx-Abbau im Dieselabgas. Diss., Karlsruhe, 2005



1D Modeling for the Laboratory Reactor

- Simulation Tool: MATLAB
- 158 °C, mit Propen
- Kinetische Reaktionsparameter angepasst
- Keine Erwärmung durch Plasma

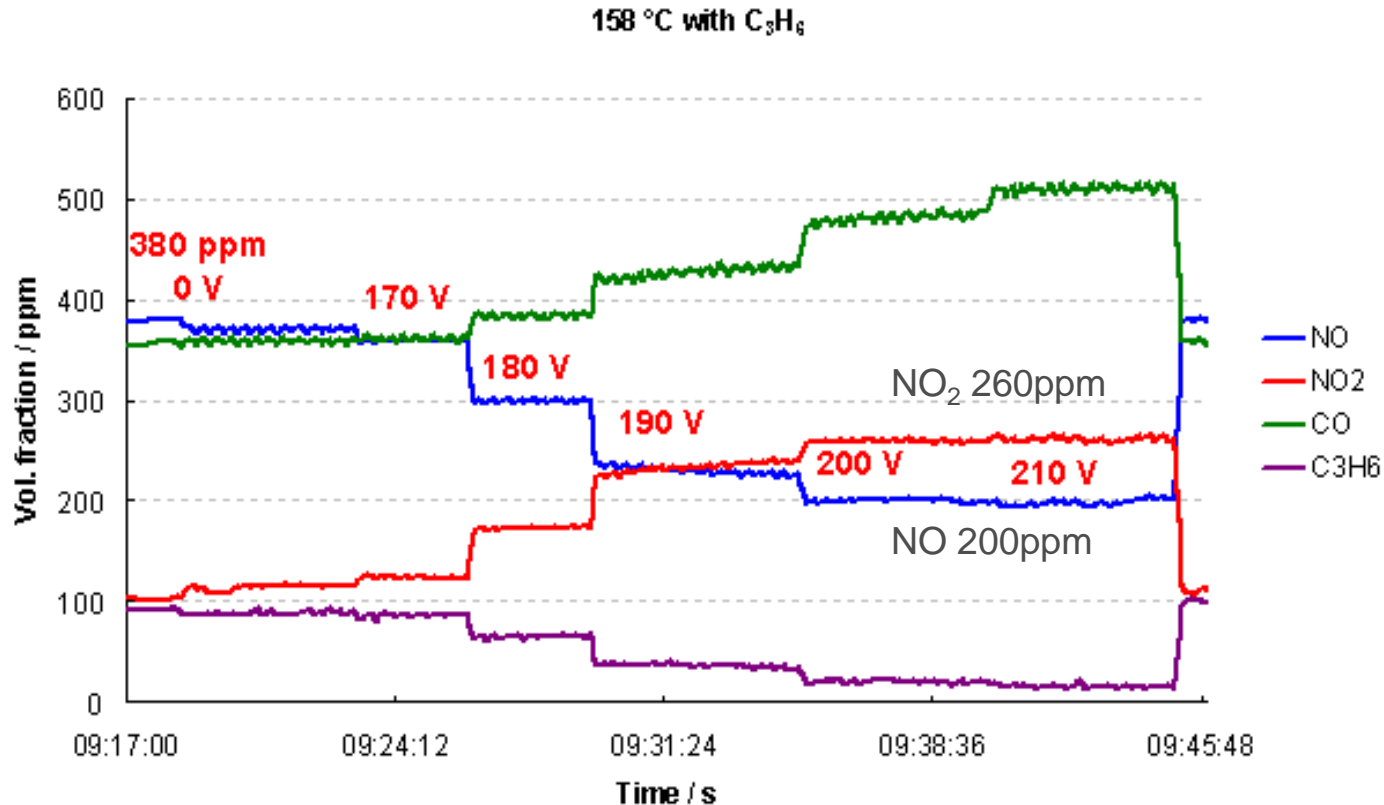


Simulation:

NO-Reduktion um 170 ppm: von 380 auf 212 ppm

NO₂ steigt um etwa 170 ppm an: von 106 ppm auf 274 ppm

mit Propen, 400 Hz, 170-210 V

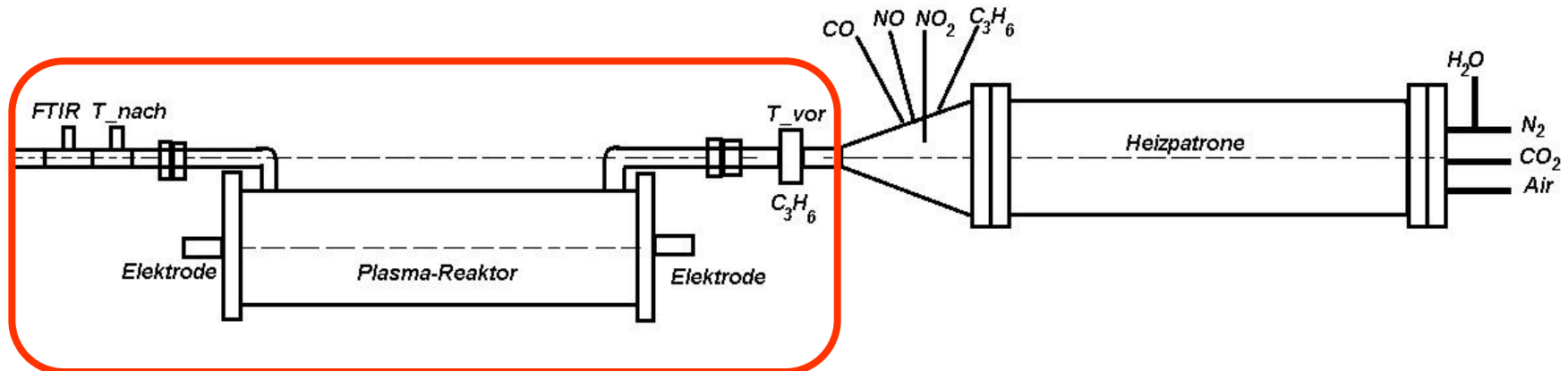


Simulation / Experiment

NO-Reduktion um 170 ppm: von 380 auf 212 ppm / 180 ppm
 NO₂ steigt um 170 ppm an: von 106 ppm auf 274 ppm / 160 ppm

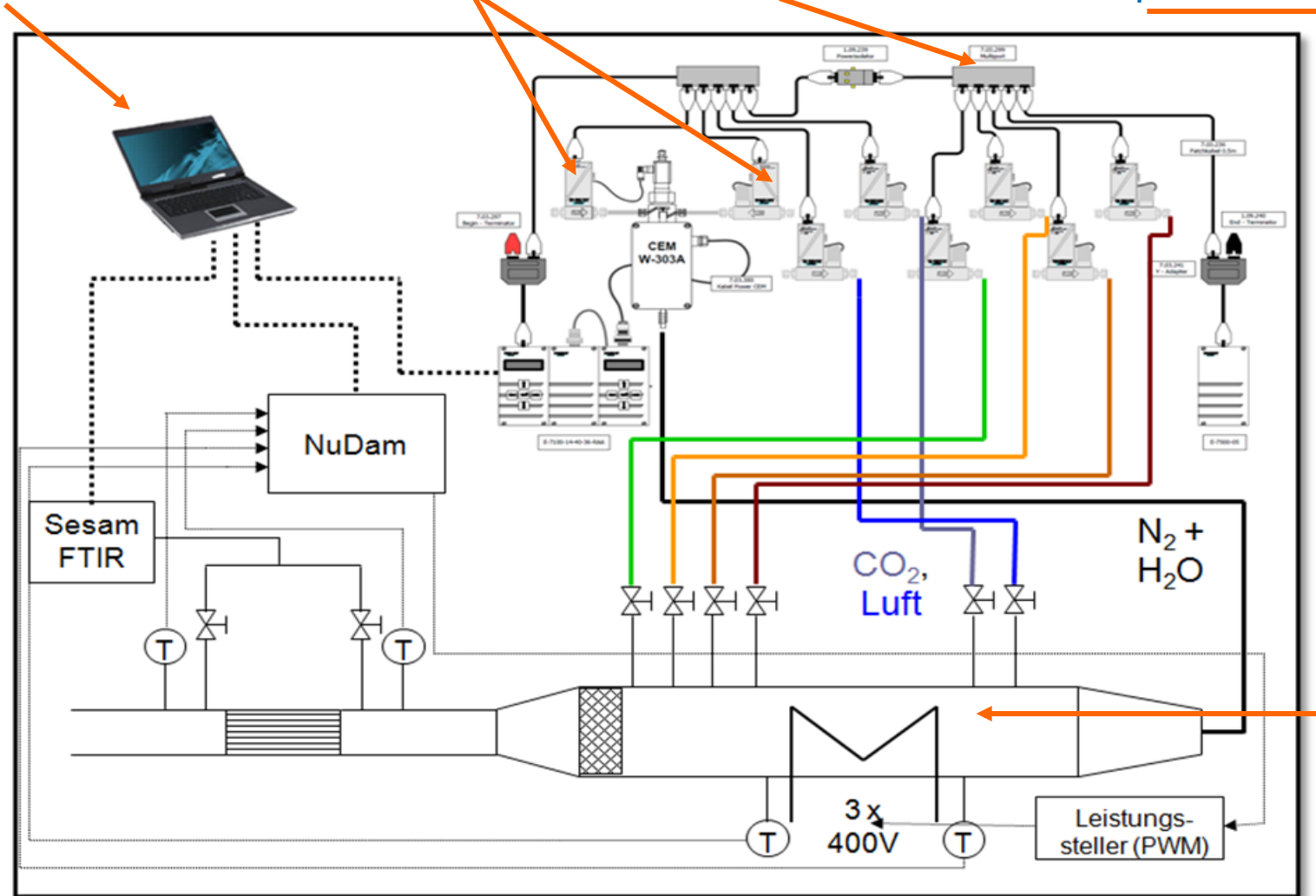
Durchgeführt an einem Synthesegasprüfstand:

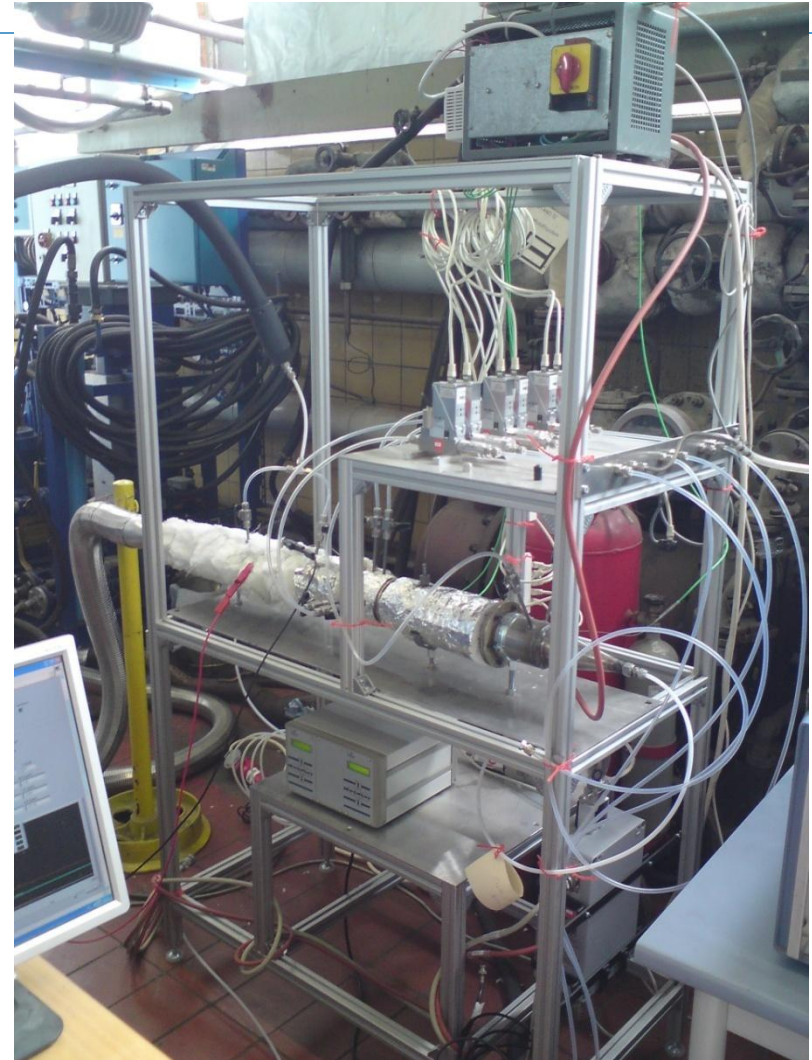
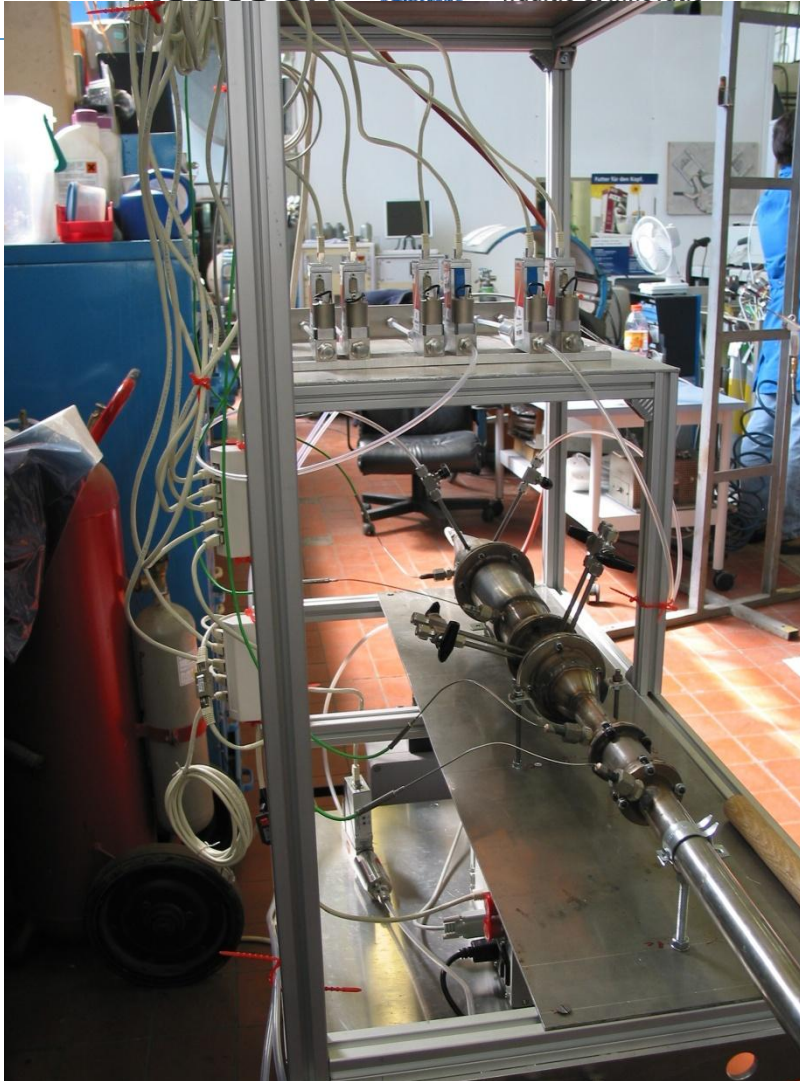
- Ermöglicht es verschiedene Zusammensetzungen von Gasgemischen herzustellen
- Genaue Temperierung der Probe bis 600 C
- Hauptgase: N_2 und Luft
- Störgase: CO, CO_2 , HC, NO, NO_2 etc.
- Präzise Mass-Flow-Controller
- Analyse: FTIR



Kontrolle LabVIEW

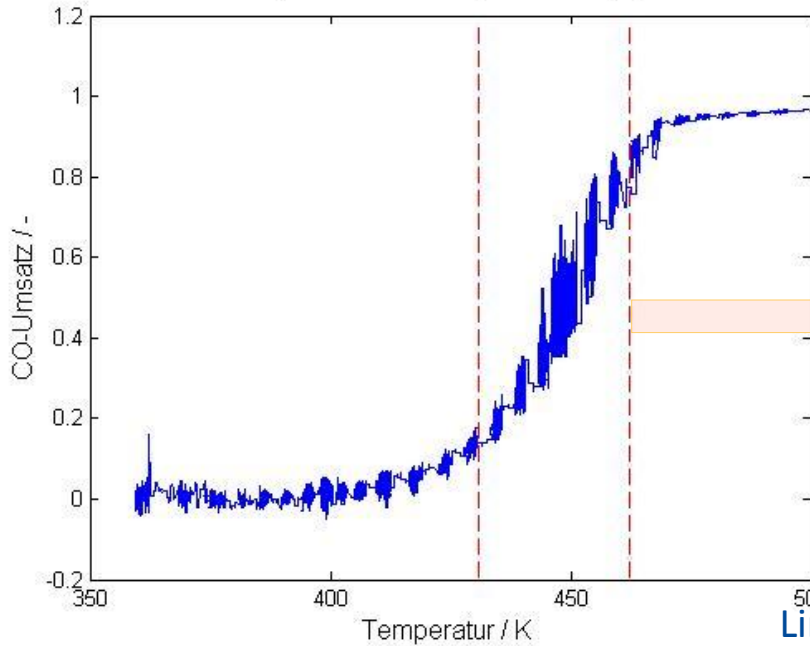
Gasflaschen Mass Flow Controllers Heizpatrone



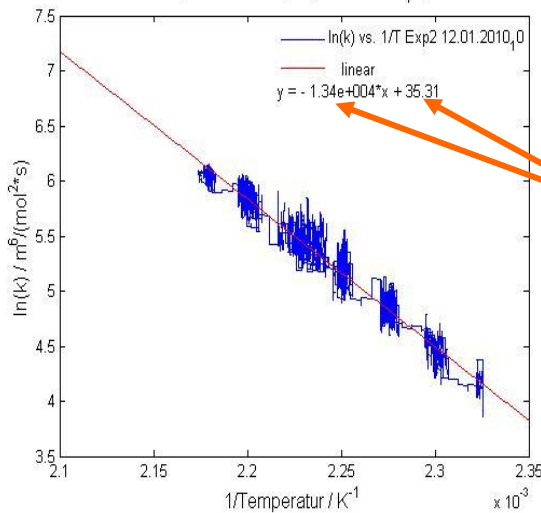




Temperaturabhängigkeit des Umsatzes



Lineare Steigung für Arrhenius Plot: $\ln(k)$ vs. $1/T$



$$y = a \cdot x + b$$

Lineargleichung:
 $\ln(k)$ vs. Reziproke Temperatur

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R \cdot T}$$

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Kurzbericht vom Workshop „Plasma-katalytische Nachbehandlung von Dieselabgasen“

Do, 10.11.2011, 9.00–17.00 Uhr, Technologiepark
Warnemünde, Rostock-Warnemünde

Themenbereiche für F&E-Themen:

- *Themen von allg. Interesse*
- *Stationäre Anlagen, On-road, Off-road*
- *Schiff*

Handlungsfelder:

- *Plasma-Katalysator-Wechselwirkungen (= nötige Grundlagen)*
- *Optimierung der Lösungsansätze, die im laufenden Projekt MARTEC erarbeitet werden (z.B. Anpassung des Betriebsverhalten, Betrachtung unterschiedlicher Betriebspunkte und Integrationskonzepte)*
- *Neue Anwendungen*

a) Grundlagen

- Einfluss Plasma auf Katalysator & Einfluss Katalysator auf Plasma ("Plasma-Kat-WW")
- Physik.-chem. Prozesse bei WW von Plasma & Katalysator (Experiment & Simulation)
- Wie verändert sich die Aktivität/Stabilität (Langzeitstabilität) von Katalysatoren nach Behandlung in Plasmareaktoren bzw. im Kontakt mit einem Plasma unter realen Bedingungen?
- Energieeffizienz
- Einsatz plasmaunterstützter Fischer-Tropsch-Synthese ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$ ist bekannt, Übertragbarkeit auf H_2 -Synthese?, Kohleverflüssigung)

b) Übergangsbereich Grundlagen-Anwendungen

- Mit welchen Verfahren sind nicht-thermische Plasmen am sinnvollsten kombinierbar?
- Welche Entladungstypen setzt man am besten ein?
- Neue Spannungsquellen (bisher eigentlich nur kontinuierlich betriebene AC-Quellen großtechnisch im Einsatz; Vorteile gepulster Anregung sind aber schon demonstriert worden-> Grundlageforschung Elektrotechnik)
- Gibt es Möglichkeiten zur Einkopplung von Solarenergie (niedrige Leistung)?

c) (Neue) Anwendungen

- Temperaturbereichserweiterung für SCR-Verfahren (vor allem zu niedrigen Temperaturen entsprechend low-load conditions)
- Schnellere Reaktion auf instationäre Betriebsanforderungen durch Möglichkeit der elektrischen Steuerung
- Simultane Behandlung von Partikeln und Schadgasen (im Niederlast-Betrieb)
- Modellierung Rußabbau im nichtthermischen Plasmen
- Reduzierung der Baugröße der Abgasreinigungsanlagen/-module
- Kopplung evtl. mit Wärmetauschern? Akustik? Abgas-Sensorik?

c) (Neue) Anwendungen

- Temperaturbereichserweiterung für SCR-Verfahren (vor allem zu niedrigen Temperaturen entsprechend low-load conditions)
- Schnellere Reaktion auf instationäre Betriebsanforderungen durch Möglichkeit der elektrischen Steuerung
- Simultane Behandlung von Partikeln und Schadgasen (im Niederlast-Betrieb)
- Modellierung Rußabbau im nichtthermischen Plasmen
- Reduzierung der Baugröße der Abgasreinigungsanlagen/-module
- Kopplung evtl. mit Wärmetauschern? Akustik? Abgas-Sensorik?
- Rußabbrand mittels Niedertemperaturplasma im DPF (Dieselpartikelfilter) als Alternative zum konventionellen, thermischen Abbrand [Anmerkung: Hierzu sind Projekte bekannt – auch im INP, prinzipielle Machbarkeit wurde gezeigt]

a) Grundlagen

- Keine Vorschläge

b) Übergangsbereich Grundlagen-Anwendungen (Neue Anwendungen, Bedarf für eine Marktstudie)

- Autarke Kleinstanlagen (ohne Spannungsversorgung; z. B. Rasenmäher; Baufahrzeuge etc. in Hallen -> "Aufsteckbare Abgasfilter")
- Abgasfilter für Mofas (H₂-Erzeugung)

c) Anwendungen

- Plasmagestützte Emissionsminderung der Kohlenwasserstoffe beim Kaltstart

a) Grundlagen

- Einfluss Plasma auf SO₂-SO₃-Oxidation und somit auf Schwefelsäure-Bildung (hier gibt es Publikationen.)
- Fortführend oder in Ergänzung der Aktivitäten in MARTEC PBCT: Untersuchung der Energiemengen und des Kraftstoffmehrverbrauchs unter realen Bedingungen; Optimierung; Verfeinerung der Skalierungsmechanismen

b) Übergangsbereich Grundlagen-Anwendungen

- Keine

c) Anwendungen (z.B. notwendige Fortführung nach MARTEC PBCT)

- Erweiterter Temperaturbereich (niedrige Temperaturen) mit hohen Umsatzraten
- Stabilität Katalysator nach Plasma
- Beständigkeit der Materialien (im Dauerbetrieb) – thermisch, mechanisch, chemisch
- Maßnahmen motornah (höherer Druck, höhere Temperatur) vs. motorfern: Wo im Abgasstrom lässt sich Plasma besonders vorteilhaft einsetzen? Zum Beispiel Temperatur: heißes Abgas am Motor, kaltes Plasma am Auspuff? Oder Druck: Vor oder nach Turbo?

Innovative Ansätze zur Arbeitsprozessmodellierung

Entwicklung effizienter Modellierungsmethoden:

- Elementar-Reaktionsmechanismen zur Modellierung von Kaltflammenreaktionen und Zündprozessen, Einbindung komplexer Elementarreaktionsmechanismen
- Integration der Grobstruktursimulation in die Arbeitsprozessmodelle zur Erfassung zyklischer und stochastischer Phänomene
- Chemie-Turbulenz-Kopplung unter Einbeziehung der LES
- Integration von Grenzschichtmodellen bei Einsatz der LES zur Modellierung der Temperatur- und Geschwindigkeitsphänomene in Wandnähe (Auflösung wandnaher Phänomene, Hotspots, Wallquenching und der Vorentflammung)

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!