

# CHALMERS



## Modeling Studies of Catalytic Reactions for Exhaust Aftertreatment Applications

Kandidatarbete vid kemi- och bioteknik

Julia Alwan, Niklas Andersson, John Apelman, Elisabeth Cima,  
Jakob Johansson, Carl-Johan Pålsson

2013-05-22

Institutionen för kemi- och bioteknik  
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA  
Göteborg, Sverige 2013



# Modeling Studies of Catalytic Reactions for Exhaust Aftertreatment Applications

Kandidatarbete vid kemi- och bioteknik

2013-05-22

*Civilingenjörsprogrammet Kemiteknik med Fysik*  
Julia Alwan

*Civilingenjörsprogrammet Kemiteknik med Fysik*  
Niklas Andersson

*Civilingenjörsprogrammet Kemiteknik med Fysik*  
John Apelman

*Civilingenjörsprogrammet Kemiteknik med Fysik*  
Elisabeth Cima

*Civilingenjörsprogrammet Kemiteknik med Fysik*  
Jakob Johansson

*Civilingenjörsprogrammet Kemiteknik*  
Carl-Johan Pålsson

Handledare: Derek Creaser, Institutionen för kemi- och bioteknik.

Examinator: Krister Ström, Institutionen för kemi- och bioteknik.

Institutionen för kemi- och bioteknik  
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA  
Göteborg, Sverige 2013



## Förord

I denna rapport redovisas vårt kandidatarbete *Modeling Studies of Catalytic Reactions for Exhaust Aftertreatment Applications* som utförts vid Chalmers Tekniska Högskola under våren 2013. Vi vill tacka vår handledare Derek Creaser för all hjälp under arbetets gång då han varit väldigt lättillgänglig och engagerad.

## Abstract

The high oxygen excess during the combustion of diesel in car engines complicates the catalytic purification of exhaust gas. Research within the field has resulted in a three-way catalyst consisting of a first step, a so called *Diesel Oxidation Catalyst* (DOC), used to oxidize nitric oxides, carbon monoxide and hydrocarbons. With the help of a simulation programme, the aim of this work was to investigate whether a kinetic model, in which some reactions were described with elementary steps and some with overall expressions, could be used to simulate the change of concentrations of exhaust gas in a DOC.

As a basis, data from experiments performed in laboratory scale was provided, which described the concentration change of various gases through a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. The kinetic model used was based on the work of Olsson et. al. [1] which was extended to enable the modeling of additional components in exhaust gas from a combustion engine. The concentration changes were simulated by a program written by Lundberg [2] and results for different gas compositions, catalyst loadings and a further developed kinetic model is presented.

The conclusions of this work were that the model could describe some experiments very well. However, additional work is needed with parameter fitting to achieve similar correspondence for all experiments and catalyst loadings.

## Sammanfattning

Det höga syreöverskott som används i bilmotorer vid förbränning av diesel försvårar den efterkommande katalytiska reningen av avgaser. Forskning inom området har resulterat i en trestegskatalysator med ett första steg, så kallat *Diesel Oxidation Catalyst* (DOC), avsett för att oxidera kväveoxider, kolmonoxid och kolväten. Syftet med detta projekt var att med hjälp av ett simuleringsprogram undersöka om en kinetisk modell, bestående av en kombination av elementar- och totalreaktioner, kan användas för att beskriva koncentrationsförloppet av avgaser över en DOC.

Som underlag användes data från experiment utförda i laborationsskala vilka beskrev koncentrationsförlopp av olika gaser genom en Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalysator. Den kinetiska modell som användes baserades på den framtagna av Olsson et. al. [1] vilken utökades för att kunna hantera ytterligare ämnen som förekommer i en avgasström från en förbränningsmotor. Koncentrationsförlopp simulerades i ett program skrivet av Lundberg [2] och resultat för olika komponentsammansättningar, katalysatormängder samt en vidareutvecklad kinetisk modell med ytterligare två reaktioner presenteras.

De slutsatser som drogs var att modellen kunde beskriva koncentrationsförloppen mycket väl för vissa experiment. För att erhålla liknande överensstämmelse med experimentell data för samtliga experiment och katalysatormängder krävs dock ytterligare arbete med parameteranpassning.

# Innehåll

<b>1</b>	<b>Inledning</b>	<b>1</b>
1.1	Syfte . . . . .	2
1.2	Problemformulering . . . . .	2
1.3	Avgränsningar . . . . .	2
1.4	Metod . . . . .	3
1.5	Disposition . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Teori</b>	<b>3</b>
2.1	Katalytiska reaktioner . . . . .	3
2.2	Kinetiska modeller . . . . .	5
2.3	Programkod och parameteranpassning . . . . .	6
2.3.1	Programupplägg . . . . .	7
2.3.2	Förenklingar . . . . .	8
2.3.3	Parameteranpassning och linjärregression . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Metod</b>	<b>10</b>
3.1	Sortering av data . . . . .	10
3.2	Beräkningar av fysikaliska egenskaper . . . . .	10
3.3	Kinetisk modell . . . . .	10
3.4	Utökad kinetisk modell . . . . .	11
3.5	Parameteranpassning . . . . .	12
3.6	Simulering av olika katalysatormängder och komponenter . . . . .	13
3.7	Programförenklingar . . . . .	13
<b>4</b>	<b>Resultat och Diskussion</b>	<b>14</b>
4.1	Kinetisk modell . . . . .	14
4.1.1	Simulering av olika komponenter . . . . .	14
4.1.2	Simulering av olika katalysatormängder . . . . .	19
4.1.3	Koncentrationsgradienter . . . . .	22
4.2	Utökad kinetisk modell . . . . .	25
4.3	Allmän diskussion . . . . .	26
<b>5</b>	<b>Slutsatser</b>	<b>28</b>
	<b>Referenser</b>	<b>29</b>
<b>A</b>	<b>Beräkningar av fysikaliska egenskaper</b>	<b>31</b>
<b>B</b>	<b>Litteraturvärden på parametrar</b>	<b>33</b>



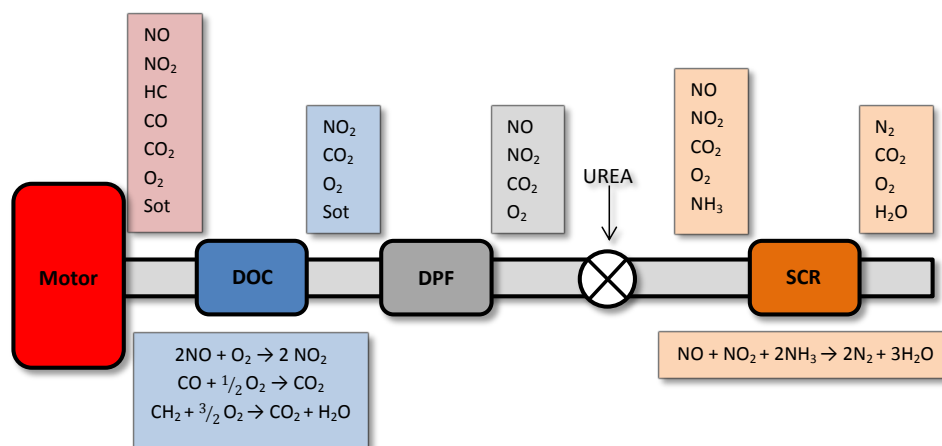
# 1 Inledning

Under en tid då miljö- och hälsofarliga utsläpp från bilanvändning ökar och kostnaden för drivmedel till dessa fordon upplevs som höga, väljer många att köpa dieseldrivna bilar istället för bensindrivna. Under år 2012 visade sig majoriteten av nyregistrerade bilar i Sverige vara dieseldrivna där ett skäl till detta är en mer fördelaktig bränsleekonomi för personbilar drivna av diesel jämfört med andra typer av drivmedel [3].

Förbränning av diesel ger dock likt all annan förbränning av fossila drivmedel upphov till oönskade produkter som bland annat kolväten, kolmonoxid (CO), kväveoxider (NO<sub>x</sub>) och sotpartiklar. Dessa ämnen kan till stor del avlägsnas från avgaserna med hjälp av en katalysator och ett partikelfilter men då förbränningen av diesel utförs vid ett stort syreöverskott försvåras det katalytiska förlopp där kväveoxider är tänkta att reduceras till kvävgas och syrgas.

NO<sub>x</sub>-gaser är både miljö- och hälsofarliga då föreningarna bland annat är bidragande till bildandet av marknära ozon vilket exempelvis hindrar fotosyntesen, stör vattenbalansen hos växter och skadar slemhinnor i luftvägar hos människor och djur [4]. Att rena avgaser från NO<sub>x</sub> är därmed en viktig fråga för bilindustrin och forskning inom området har resulterat i olika typer av katalytiska processer som exempelvis de så kallade *Diesel Oxidation Catalyst* (DOC) och *Selective Catalytic Reduction* (SCR).

Modernare dieseldrivna bilar är idag ofta utrustade med trestegskatalysatorer vilka kan variera i utformning med avseende på hur de tre stegen utförs samt hur de förhåller sig till varandra. Ett exempel på en trestegskatalysator är den som består av en DOC, följd av ett partikelfilter och slutligen en SCR vilken kan åskådliggöras med hjälp av den schematiska bild som visas nedan i Figur 1.1.



**Figur 1.1:** Schematisk beskrivning av en trestegskatalysator bestående av en DOC, följt av ett partikelfilterfilter och slutligen en SCR.

När avgaser som innehåller kolväten, kolmonoxid, partiklar och kväveoxider når det första steget oxideras kolväten, kolmonoxid och kväveoxid till vatten, koldioxid samt kvävedioxid

[2]. Sotpartiklar i avgasen filtreras bort i partikelfiltret där en del av kvävedioxiden reduceras till kväveoxid igen. Inför det sista katalysatorsteget, bestående av en SCR, tillsätts en viss mängd urea så att kväveoxider reduceras till kvävgas och syrgas. Den mängd  $\text{NO}_2$  som produceras i första steget kan användas för lågtemperaturoxidation av sotpartiklar i partikelfiltret och bidrar till reduktion av  $\text{NO}_x$  i sista steget. Vidare baseras tillsatt mängd urea på avgasens sammansättning då den lämnar det första steget varför den önskade oxidationen av  $\text{NO}$  till  $\text{NO}_2$  i detta steg i hög grad påverkar hur mycket av de oönskade ämnena som slutligen reduceras i avgasen [5].

I syfte att undersöka och utveckla förloppet i det första steget kan simulering utföras för avgaser under olika betingelser så att sammansättningen hos gasen som lämnar detta kan uppskattas. Simuleringen görs genom att implementera matematiska modeller som beskriver de fysikaliska och kemiska processer som sker i katalysatorn i ett simuleringsprogram. Med hjälp av kinetiska modeller för de katalytiska reaktioner som förekommer kan de kemiska processerna beskrivas och implementeras i simuleringsprogrammet.

De modeller som idag beskriver reaktionskinetiken grundar sig grovt sett i två olika kategorier; globala och mikrokinetiska. De globala modellerna kan ibland brista i omfattning och noggrannhet då hela processen skall beskrivas på ett fysikaliskt riktigt sätt. De rigorösa mikrokinetiska modellerna har till skillnad mot de globala hög noggrannhet men också ofta höga beräkningskrav vilket gör dem mindre applicerbara [2]. Genom att använda en lämplig kombination av de två typerna vilkas reaktionsuttryck implementeras i ett simuleringsprogram, kan en kinetisk modell erhållas som både beskriver experimentell data väl och inte är lika beräkningskrävande som en genomgående mikrokinetisk modell.

## 1.1 Syfte

Syftet med detta projekt är att med hjälp av ett simuleringsprogram undersöka om en kinetisk modell, uttryckt som en kombination av globala och mikrokinetiska reaktioner, kan användas för att beskriva koncentrationsförloppet för avgaser i en DOC.

## 1.2 Problemformulering

De avgaser vilkas koncentrationsförlopp är tänkta att beskrivas består av kväveoxider, kolväten och kolmonoxid vid överskott av syre. För att beskriva koncentrationsförloppet av gaskomponenterna över katalysatorsteget används som utgångspunkt en kinetisk modell framtagen av Olsson et. al. [1]. Då denna modell är utvecklad för att beskriva koncentrationsändringar av kväveoxider behöver den modifieras för att kunna appliceras på de avgaser vilka är avsedda för detta projekt.

## 1.3 Avgränsningar

De experimentella data som används för modelleringen av en DOC kommer från försök gjorda i laboratorieskala. I experimenten används propen ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) som ensamt representerar alla de olika kolväten som kan ingå i avgaser från en verklig dieselmotor. Sotpartiklar som är tänkta att fångas upp i partikelfiltret efter det första katalysatorsteget utelämnas helt.

## 1.4 Metod

Implementering samt modifiering av den kinetiska modellen utförs i Matlab med hjälp av det simuleringsprogram som skrivits av Björn Lundberg och beskrivs i dennes licenciatuppsats [2]. För detta krävs att fysikaliska, termodynamiska samt reaktionskinetiska parametrar för samtliga avgaskomponenter bestäms vilka kan erhållas från litteratur och med hjälp av programmets inbyggda parameteranpassning.

Experimentella data och simuleringens resultat för sammansättningen hos avgaserna jämförs med syfte att få minsta möjliga skillnad mellan dessa. Arbetet utförs iterativt genom att beräkna, korrigera samt anpassa i programmet ingående och betydande parametrar för att minska skillnaden mellan experimentella data och simuleringens resultat för avgasens sammansättning.

## 1.5 Disposition

I Inledning, Avsnitt 1, beskrivs bakgrund och orsak till att koncentrationsförloppet över en DOC är önskvärt att simulera. Vidare följer Teori i Avsnitt 2, innehållande grundläggande teori om katalytiska reaktioner, kinetiska modeller samt information om det simuleringsprogram som används. I Metod, Avsnitt 3, beskrivs sortering av experimentella data, formulering av två kinetiska modeller och hur dessa undersöks och simuleras med hjälp av Lundbergs program. Därefter följer Resultat och diskussion, Avsnitt 4, där erhållna simuleringsresultat för experiment innehållande olika katalysatormängder och komponenter presenteras och diskuteras. Slutligen presenteras slutsatser rörande resultat i anknytning till projektets syfte i Avsnitt 5.

## 2 Teori

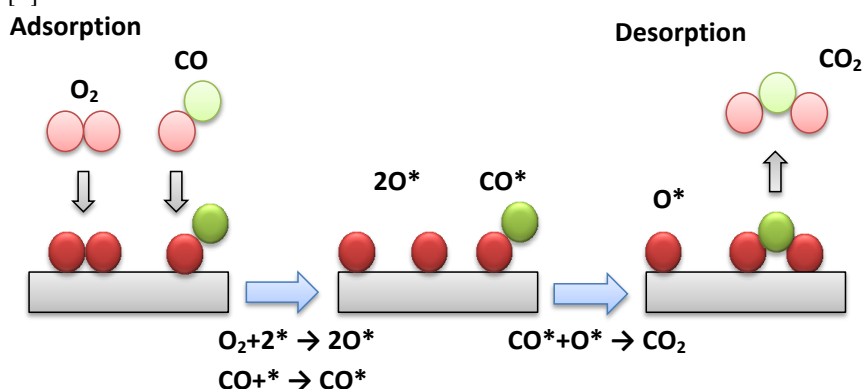
Nedan följer avsnitt om katalytiska reaktioner, olika kinetiska modeller och skillnaden mellan dessa samt information om det simuleringsprogram som tillhandahållits från Lundbergs arbete [2].

### 2.1 Katalytiska reaktioner

De reaktioner som modelleras är katalytiska. En katalysator ökar hastigheten hos kemiska reaktioner genom att reaktanter binds till denna under en spontan, exotermisk reaktion vilket sänker aktiveringsenergin hos denna. På grund av denna sänkning kan reaktanterna då de är fästa vid katalysatorytan reagera lättare med varandra än vad de hade gjort utan katalysatorn. När produkten bildats kan denna separeras från katalysatorn i ett endotermiskt steg [6].

En katalytisk reaktion vid rening av avgaser är ofta heterogen vilket innebär att katalysatorn och reaktanterna är i olika fastillstånd i förhållande till varandra. Katalysatorn är då typiskt i fast fas medan reaktanterna befinner sig i gasfas. Den katalytiska reaktion som sker i en DOC då kolmonoxid oxideras med hjälp av en platinakatalysator är ett

exempel på en heterogen katalytisk process. Processen börjar med att syrgas faller sönder till syreatomer och fäster på platinaytan, så kallad dissociativ adsorption, samtidigt som kolmonoxid fäster på ytan genom så kallad associativ adsorption. Därefter reagerar kolmonoxid och en syreatom på ytan som bildar koldioxid vilken sedan släpper från ytan, så kallad desorption. Figur 2.1 nedan beskriver förloppet. Katalysatorn underlättar alltså reaktionen genom att den i detta fall försvagar de intramolekylära krafterna hos syrgasmolekylen som därmed lättare dissocieras. På så sätt sänker den aktiveringsenergin hos reaktionen vilket gör den katalytiska processen mer energimässigt fördelaktig än en vanlig icke-katalytisk reaktion, trots att processen är något mer komplicerad med fler steg inblandade [6].



**Figur 2.1:** Schematisk beskrivning av en katalytisk reaktion.

Det finns emellertid fall där användandet av katalysator inte är fördelaktigt vilket har att göra med hur reaktanterna binder till katalysatorytan. Då bindningen är mycket svag kan katalysatorns effekt minska och därmed även reaktionshastigheten. Då bindningen däremot är mycket stark mellan katalysatorn och en av reaktanterna, kan detta resultera i att ytan domineras av detta ämne vilket således hindrar övriga reaktanter att fästa på ytan. En avgörande faktor för huruvida katalysatorn ger en hastighetshöjande effekt för reaktionen eller inte, är således att bindningen mellan katalysator och reaktanter varken är för svag eller för stark [6].

För att beskriva kinetiken för katalytiska reaktioner används i huvudsak två olika reaktionsmekanismer. Den första, Langmuir-Hinshelwoods mekanism, bygger på antagandet att alla ämnen adsorberas på katalysatorytan innan reaktionen sker som i exemplet med oxidationen av kolmonoxid ovan. För den andra mekanismen, Eley-Rideal, antas det att en reaktant befinner sig i gasbulken och reagerar med en annan som adsorberats på ytan. Således fäster aldrig den förstnämnda reaktanten på ytan och kräver därmed inga fria adsorptionsplatser på denna för att reagera. Vilken mekanism som kinetiken antas följa har stor betydelse för hur hastighetsuttrycken för reaktionerna ser ut och därmed hur processen senare skall modelleras, eftersom reaktionerna ser annorlunda ut för varje mekanism. Att den sistnämnda mekanismen skall ske är däremot mycket osannolikt varpå Langmuir-Hinshelwoods mekanism används betydligt oftare [6].

För att beskriva reaktionerna på ett korrekt sätt krävs dock inte bara att hänsyn tas till gällande reaktionsmekanismer utan också till termodynamiska begränsningar. Dessa relaterar aktiveringsenergierna och de preexponentiella faktorerna för framåt- respektive

bakåtreaktionerna till varandra. Detta enligt

$$\prod_j \left( \frac{A_{j,rev}}{A_{j,for}} \right)^{\sigma_j} = \exp \left( \frac{\Delta G_{net}^0 - \Delta H_{net}^0}{RT_{ref}} \right) \quad (2.1)$$

$$\sum_j \sigma_j(E_{j,for}) - \sum_j \sigma_j(E_{j,rev}) = \Delta H_{net}^0 \quad (2.2)$$

där  $E_{j,rev}$  och  $E_{j,for}$  är aktiveringsenergies för bakåt- respektive framåtreaktionerna,  $A_{j,rev}$  samt  $A_{j,for}$  är preexponentiella faktorer för desamma och  $\sigma_j$  är stökiometriska koefficienter för de elementära stegen i reaktionerna.  $\Delta H_{net}^0$  och  $\Delta G_{net}^0$  är entalpin respektive Gibbs energi för nettoreaktionerna och  $T_{ref}$  är referenstemperaturen för vilka dessa är evaluerade [7].

## 2.2 Kinetiska modeller

Med hjälp av de två nämnda reaktionsmekanismerna i Avsnitt 2.1 kan alltså reaktionsuttryck bestämmas så att en uppsättning differentialekvationer erhålls. Dessa beskriver reaktionskinetiken och löses för den andel platser, även kallat täckning, respektive komponent upptar på katalysatorytan. Utifrån dessa differentialekvationer kan modelleringar göras och beroende på om och i så fall vilka approximationer som görs så kan de olika typerna av modeller delas upp i grovt sett två olika sådana; globala och mikrokinetiska.

Differentialekvationerna kan lösas numeriskt för samtliga täckningar förutsatt att tillhörande kinetiska parametrar som preexponentiella faktorer samt aktiveringsenergies antingen är empiriskt framtagna eller kan uppskattas i modellen. Denna numeriska beräkning kan dock vara mycket tidskrävande eftersom parametrarna kan vara inbördes beroende av varandra och många till antalet. Det är därför motiverat att i vissa fall underlätta beräkningen med hjälp av approximationer och antaganden, beroende på vad syftet med modelleringen är [6].

Den så kallade *The mean field approximation* består av två antaganden gällande hur adsorberade ämnen interagerar på katalysatorytan. Det första antagandet är att alla adsorberade ämnen är distribuerade slumpvis över ytan och det andra är att det inte förekommer interaktion mellan dessa. *The mean field approximation* fungerar väl då täckningen av ett ämne är låg och det endast förekommer repulsiva krafter mellan ämnen på ytan. Om förhållandena ter sig annorlunda kan dock ett ämne agglomera så att en ansamling av detta bildas på katalysatorytan. Övriga ämnen, tänkta att reagera med det förstnämnda, kan då endast göra detta vid ytterkanterna av ansamlingen vilket i sin tur påverkar reaktionshastigheten [6].

En annan förenkling som kan göras är att anta stationära förhållanden vilket kan vara ett giltigt antagande om det exempelvis är ett konstant flöde genom reaktorn samt isoterma betingelser [6]. Kvasijämviktsapproximationen är ytterligare en förenkling och innebär att av alla elementära steg antas ett vara det hastighetsbegränsande. De övriga stegen antas befinna sig i kvasijämvikt vilket innebär att hastigheterna för dessa nettoreaktioner

approximeras med noll. På så sätt kan täckningarna som ingår i de kopplade differentialekvationer som önskas lösas, uttryckas med hjälp av varandra så att ett hastighetsuttryck för den totala reaktionen fås. Detta uttryck är då helt oberoende av täckningen där endast gasbulkkoncentrationer förekommer. Detta reducerar antalet parametrar betydligt vilket förenklar modelleringen [6].

Ytterligare approximationer som kan göras är bland annat att anta att ett ämnes täckning dominerar så att övriga kan försummas samt att anta irreversibla steg i reaktionerna [6]. Ett exempel på sådan typ av approximation är den gjord av Olsson et. al. [1] där täckningen av syre på ytan funnits dominerande vid höga temperaturer. Detta medför att adsorptionen av NO hindras, varpå NO-oxidationen beskrivs med en Eley-Ridealmekanism snarare än en Langmuir-Hinshelwood. Observationen att syre dominerar täckningen vid höga temperaturer stöds bland annat av Weiss & Iglesia [8], Mulla et. al. [9] och Bhatia et. al. [10]. Langmuir-Hinshelwoodmekanismen inkluderades dock i ett senare arbete av Olsson et. al. [11] eftersom Eley-Ridealmekanismen som tidigare nämnt betraktas som fysikaliskt osannolik.

Det som särskiljer en mikrokinetisk modell från en global är att det för det förstnämnda fallet normalt görs mycket få, om ens några, approximationer. Viktigt i sammanhanget är dock att det inte finns någon tydlig linje mellan vad som definieras som en global respektive mikrokinetisk modell, gränsen mellan dem är alltså inte exakt utan skall betraktas som diffus. Vad som brukar anses typiskt för mikrokinetiska modeller är att alla elementära reaktioner tas med och att både bulkkoncentrationer och täckningar inkluderas i hastighetsuttrycken. Vad gäller de globala modellerna så brukar typiskt kvasijämviktsapproximationen göras vilket medför som tidigare nämnt den viktiga egenskapen att endast bulkkoncentrationer förekommer i hastighetsuttrycket. Globala modeller har dessutom vanligtvis parametrar som är empiriskt framtagna. De exempel på ytterligare approximationer som nämnts kan naturligtvis också införas vilket innebär färre parametrar att inkludera i beräkningen [5].

Vidare tar inte de globala modellerna hänsyn till deaktivering av katalysatorn [12]. En orsak till deaktivering kan vara att syreatomer fäster i överflöd på katalysatorytan, antingen på grund av starka bindningar eller som platinaoxider vilket hindrar andra ämnen från att fästa varpå reaktionshastigheten minskar [10], [9], [12]. Värt att nämna är att denna effekt kan vara reversibel då platinaoxiderna uppkommer av att  $\text{NO}_2$  oxiderar platinat i katalysatorn eftersom NO kan reducera platinaoxiderna [13]. En annan orsak till deaktivering kan vara termiska skador hos katalysatorn som innebär att ädelmetaller, exempelvis platina, pressas ihop vid höga temperaturer så att den specifika ytan minskar, så kallad sintring [6]. Mikrokinetiska modeller har bättre förutsättningar för att ta hänsyn till deaktivering av katalysatorn eftersom de beskriver transienta förlopp samt täckningarna på ytan [12].

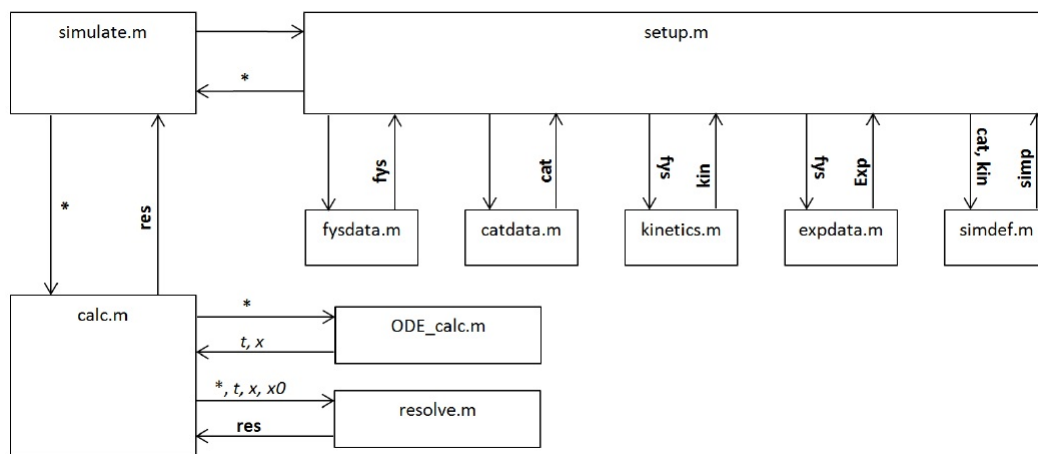
## 2.3 Programkod och parameteranpassning

Lundberg har formulerat ett simuleringsprogram till sin licentiatuppsats *Parameter Estimation of a DOC from Engine Rig Experiments* [2]. För att simulera avgasflödets sam-

mansättning används Lundbergs simuleringsprogram i Matlab där den kinetiska modell som avses att undersökas implementeras. För närmare beskrivning av hur detta går till, se Kapitel 3. Nedan följer en beskrivning om hur Lundbergs program är uppbyggt samt vilka förenklingar detta bygger på med avseende på den experimentella uppställningen.

### 2.3.1 Programupplägg

Lundbergs program arbetar efter en struktur där fysikaliska konstanter och data för experimentet implementeras inledningsvis. Här anropas bland annat den information som finns om använd katalysator, exempelvis mängd ädelmetall per reaktorvolym, hur homogent fördelade katalysatorpartiklarna är på aluminiumoxidbeläggningen, känt som dispersion, och värmeöverförande egenskaper i filen `catdata.m`. Alltsammans sätts sedan ihop i en strukturmatris och ett liknande förlopp upprepas för reaktionskinetiken, experimentdata, fysikaliska data samt simulationsparametrar. För en schematisk bild av hela beräkningsförloppet se Figur 2.2.



**Figur 2.2:** Text samt figurer anslutna med pilar indikerar att information färdas i pilens riktning. Huvudfilen `simulate.m` anropar `setup.m` som samlar in fysikaliska data från `fys.m`, katalysatordata från `catdata.m`, kinetisk information från `kinetics.m`, experimentdata från `expdata.m` och simulationsdefinitioner från `simdef.m`. Den samlade informationen förs via `calc.m` vidare till `ODE_calc.m` för beräkning och slutligen till `resolve.m` för strukturering.

Strukturmatriserna dirigeras sedan vidare som indata till beräkningsdelen där ett kopplat system av differentiella och algebraiska ekvationer med avseende på kemisk sammansättning och värmetransport löses med hjälp av Matlabs inbyggda rutin `ode15s`. Denna lösare använder ett spann från första- till femte-ordningens lösning för att ge en så bra vägning mellan tid och resultat som möjligt. Den avslutande bokstaven, `s`, i `ode15s` anger att lösaren hanterar stela problem vilket är mycket användbart i system med stor differens hos derivatorna. Vid komplexa system med många ingående reaktioner som i en DOC, är en stel lösare att föredra då det ofta är stora variationer i betingelserna, till exempel i respektive ämnes reaktionshastighet och tidskonstant. För att genomföra beräkningarna mer effektivt i en stel lösare så använder sig Matlab av tidigare sparade värden från funktionen och uppskattar dess derivata med hjälp av *Numerical Differentiation Formulas*, NDF. Fördelen med en stel lösare kontra en vanlig ode-lösare är att den är mer stabil

och antalet beräkningssteg vid mycket snabba förändringar kan skilja med över en faktor 1000. Beräkningarna sammanfogas i en enda strukturmatris som sedan annordnas till en resultatmatris för respektive experiment där samtliga data som behövs för att jämföra simuleringen med experimentet finns att tillgå.[14]

För att utvärdera resultatet av simuleringen utnyttjas ett grafiskt typsnitt som implementerar resultat samt experiment i ett diagram. I bedömningen av detta undersöks differensen mellan experimentet och simulering i fråga om avgassammansättning, temperatur samt hur täckning beter sig för kvävedioxid och syre. För att nå det bästa resultatet kan olika parametrar såsom adsorptionskoefficienter och preexponentiella faktorer i hastighetsuttrycket skalas och anpassas med hjälp av icke-linjär regression.

### 2.3.2 Förenklingar

För att beräkningstiden inte skall bli för stor innehåller Lundbergs program vissa förenklingar som baseras på den experimentella uppställningen. De katalytiska reaktionerna sker i en monolitisk reaktor bestående av en uppsättning kanaler täckta med en porös beläggning som består av aluminiumoxid på vilken platinaatomer är fördelade. Genom att anta att samtliga kanaler är uniforma med avseende på geometri och temperatur, kan förenklingar vad gäller beräkningar för masstransport och värmetransport göras förutsatt att molflödet är konstant och att reaktorn arbetar under adiabatiska förhållanden [15].

Förloppet i reaktorn beskrivs i programmet som isotermt vid varje tidpunkt. Detta på grund av att temperaturen i experimenten ökar långsamt med tiden samt att koncentrationerna hos reaktanterna är såpass låga att reaktionsvärmen kan negligeras. Vidare är värmekapaciteten hos kanalvägg respektive aluminiumoxid liten jämfört med värmefflödet genom reaktorn som uppkommer på grund av gasflödet varför materialet värms upp till rådande temperatur snabbt. Aluminiumbeläggningens tjocklek är även mycket tunn och för de fall då katalysatorn består av metall kan temperaturen i radiellt led betraktas som konstant eftersom värmeledningen är mycket hög [16].

I axiellt led diskretiseras reaktorns längd så att varje kanal kan beskrivas som en tankserie med ett justerbart antal tankar vilka implementeras i programmet. Masstransporten i bulken beskrivs som konvektivt i axiell riktning och med hjälp av diffusion i radiell riktning. Vidare används filmteorin för att beskriva diffusionen mellan bulk och katalysatoryta vilken således endast sker i radiellt led. Aluminiumoxidbeläggningens tjocklek antas vara diskretiserad i flera skikt, vars antal kan ställas in i programmet. Diffusionen av reaktanter och produkter genom dessa skikt antas ske radiellt och beskrivningen av transportmotståndet görs med hjälp av att uppskatta den effektiva diffusiviteten enligt

$$D_{eff,i,k} = \frac{f_D}{\frac{1}{D_{i,k}} + \frac{1}{DK_{i,k}}} \quad (2.3)$$

där faktorn  $f_D$  tar hänsyn till porositeten och tortusiteten hos aluminiumoxidbeläggningen,  $DK_{i,k}$  är Knudsendiffusiviteten och  $D_{i,k}$  är gasdiffusiviteten för ämne  $i$  genom ämne  $k$  [2].



### 2.3.3 Parameteranpassning och linjärregression

Ickelinjär regression är en typ av regressionsanalys vid vilken en funktion som följdaktligen är en olinjär kombination av parametrar för modellen anpassas till observerade data. För varje reaktionsuttryck  $j$  som beskriver den kinetiska modellen och har implementerats i programmet, görs en skalning av respektive hastighetskonstant,  $k_j$ , samt aktiveringsenergi  $E_{A,j}$ . Som utgångspunkt används värden för varje förekommande aktiveringsenergi och preexponentiella faktor vilka hämtats från litteratur [1]. Utöver dessa används även en skalningsparameter,  $p_{a,j}$ , avsedd att justera värdet på den uppskattade parametern med utgångspunkt från dess litteraturvärde. Vidare är skalningsparametern multiplicerad med en viktningsfaktor,  $w_{a,j}$ , se ekvation (2.4)-(2.7) nedan för fullständigt förlopp. Viktningen tillämpas och väljs utifrån respektive ämne för att få en mer överensstämmande känslighet vid residualberäkningen som görs för att kunna visualisera avvikelser mellan simuleringsresultat och experimentella data. När programmet utför parameteranpassningen så repeteras koden ett fast tillslaget antal gånger eller tills ett minimum hittats inom en toleransnivå och varierar den parameter som av vederbörande blivit utvald. Residualen efter varje iteration utvärderas med en viktad minsta kvadratmetod som lägger grunden för nästkommande försök. För att erhålla den bäst anpassade kurvan med regressionsanalys så skall residualkvadratsumman vara minimerad.

$$k_{j,ref}^0 = A_j^0 \exp\left(\frac{-E_{A,j}^0}{RT_{ref}}\right) \quad (2.4)$$

$$\log(k_{j,ref}) = \log(k_{j,ref}^0) + w_{a,j}p_{a,j} \quad (2.5)$$

$$E_{A,j} = E_{j,ref}^0 + w_{a,j}p_{a,j} \quad (2.6)$$

$$A_j = k_{j,ref} \exp\left(\frac{E_{A,j}}{RT_{ref}}\right) \quad (2.7)$$

Ekvation (2.4) visar hur litteraturvärden för den preexponentiella faktorn och aktiveringsenergin med hjälp av Arrhenius ekvation för varje  $j$  ger motsvarande hastighetskonstant  $k_{j,ref}^0$  där  $R$  är allmänna gaskonstanten. Index *ref* indikerar att parametern är evaluerad vid referenstemperaturen  $T_{ref}$  vilken motsvarar medeltemperaturen av samtliga temperaturer vid vilka experimenten är utförda och index 0 relaterar till parameterns litteraturvärde. Ekvation (2.5) visar hur skalning och viktning av varje parameter  $k_{j,ref}$  görs med hjälp en skalningsfaktor  $p_{a,j}$  och en viktningsfaktor  $w_{a,j}$ . Ekvation (2.6) visar hur parametern  $E_{A,j}$ , för varje  $j$ , skalas med hjälp av  $E_{j,ref}^0$ ,  $w_{a,j}$  och  $p_{a,j}$ . Vidare kan parametern  $A_j$  för varje värde på parametrarna  $E_{A,j}$  respektive  $k_{j,ref}$ , erhållas enligt ekvation (2.7) [2].

## 3 Metod

Arbetet har främst utgjorts av modellering vilken i huvudsak har utförts iterativt där avvikelser i avgassammansättning mellan simuleringsprogrammets resultat och experimentella data undersökts i syfte att minska denna. I avsnitten som följer nedan redogörs det för hur arbetet med sortering av experimentella data utförts, följt av de modifieringar i den kinetiska modell från Olsson et. al. [1] som gjorts och slutligen hur den modifierade modellen med hjälp av Lundbergs program [2] undersökts.

### 3.1 Sortering av data

Korrigeringar som görs i simuleringsprogrammet grundar sig som tidigare nämnts i avvikelser från experimentella data. Dessa data innehåller mätpunkter för experiment utförda med olika mängd katalysatormassa och olika ingående gaskomponenter vid temperaturer som stegvis ökat med tiden. Volymflöde, sammansättning och temperatur för respektive katalysatormassa samt avgas har uppmätts vid ett antal olika tidpunkter och mätserier som är av intresse har sorterats ut för modellering. Vid sortering av data har mätserier med tydligt slumpmässigt, orealistiskt eller fysikaliskt avvikande beteende för uppmätta storheter avlägsnats.

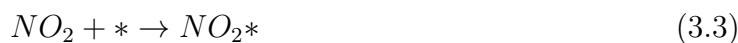
### 3.2 Beräkningar av fysikaliska egenskaper

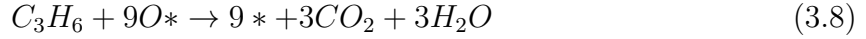
Värden för dimensionslösa tal och diffusivitetskoefficienter vilka krävs för att beskriva de transportprocesser som sker i katalysatorn har implementerats i programmet för ingående komponenter. Dessa har evaluerats vid en referenstemperatur,  $T_{ref}$ , erhållen genom att ett aritmetiskt medelvärde av i sin tur aritmetiska medelvärden av temperaturer beräknats för varje experiment som valts ut att användas. Vid denna referenstemperatur har sedan de fysikaliska egenskaper som krävs för att beräkna dimensionslösa tal och diffusivitetskoefficienter erhållits av tabellvärden [17].

För samtliga dimensionslösa tal har tabellvärden för densitet, viskositet, värmekapacitet samt termisk konduktivitet med hjälp av en ungefärlig sammansättning hos gasen viktats så att medelvärden för dessa fysikaliska egenskaper erhållits. Diffusivitetskoefficienter har beräknats för samtliga komponenter då de antas diffundera genom  $N_2$  eftersom denna gas för alla experiment antas dominera den totala avgassammansättningen. För detaljerad beräkningsgång, se Bilaga A.

### 3.3 Kinetisk modell

Med utgångspunkt från den kinetiska modell Olsson et. al. tagit fram har två förändringar gjorts i denna vilket resulterat i en kinetisk modell som beskrivs av följande reaktioner





där \* representerar en plats på katalysatorytan. Tillhörande hastighetsuttryck för ovanstående reaktioner ges av

$$r_1 = k_1 C_{O_2} \theta_v^2 \quad (3.9)$$

$$r_2 = k_2 \theta_O^2 \quad (3.10)$$

$$r_3 = k_3 C_{NO_2} \theta_v \quad (3.11)$$

$$r_4 = k_4 \theta_{NO_2} \quad (3.12)$$

$$r_5 = k_5 \theta_{NO_2} \quad (3.13)$$

$$r_6 = k_6 C_{NO} \theta_O \quad (3.14)$$

$$r_7 = k_7 C_{CO} \theta_O \quad (3.15)$$

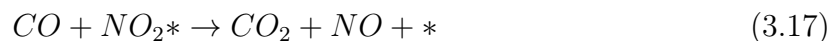
$$r_8 = k_8 C_{C_3H_6} \theta_O \quad (3.16)$$

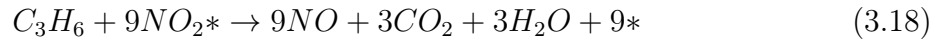
där  $k_j$  är hastighetskonstant för reaktion  $j$ ,  $C_i$  är bulkkoncentration av ämne  $i$ ,  $\theta_i$  är täckningen av ämne  $i$  på katalysatorytan och  $\theta_v$  är täckningen av vakanser på katalysatorytan.

Den första förändringen av den ursprungliga kinetiska modellen har inneburit att adsorption och desorption av NO försumrats, ett antagande som grundats på de resultat som Olsson et. al. redovisat för täckningen av NO på katalysatorytan [1]. Detta innebär att NO tillåts reagera direkt från gasbulken och ses som en global representation av reaktion (3.5) och (3.6). Vidare har den andra förändringen inneburit att CO och  $C_3H_6$  inkluderats vilket gjorts med hjälp av reaktion (3.7) och (3.8) som antas vara irreversibla då den termodynamiska jämvikten ligger vid en mycket högre temperatur än vad som använts i experimenten. Även denna representation av förloppet kan betraktas som global då varken CO eller  $C_3H_6$  tillåts adsorbera på katalysatorytan vilka således reagerar direkt från gasbulken.

### 3.4 Utökad kinetisk modell

Då simuleringar gjorts med hjälp av ovanstående kinetiska modell har det dock visat sig finnas svårigheter med att beskriva koncentrationsförloppet av propen och kolmonoxid vid låga temperaturer och syreunderskott vilket visas i Avsnitt 4.1.1. Då  $NO_2$  är ett starkare oxidationsmedel än  $O_2$  vid låga temperaturer skulle förklaringen kunna ligga i att CO och  $C_3H_6$  oxiderats av  $NO_2$  och inte av  $O_2$  under början av experimenten [18]. I syfte att med avseende på detta optimera beskrivningen av koncentrationsförloppet har två reaktioner som möjliggör oxidationen av CO och  $C_3H_6$  genom  $NO_2$  lagts till den kinetiska modell som formulerats i Avsnitt 3.3. Dessa reaktioner ges av





med motsvarande hastighetsuttryck

$$r_9 = k_9 C_{CO} \theta_{NO_2} \quad (3.19)$$

$$r_{10} = k_{10} C_{C_3H_6} \theta_{NO_2} \quad (3.20)$$

vilka precis som reaktion (3.7) och (3.8) av termodynamiska skäl antas vara irreversibla.

### 3.5 Parameteranpassning

Med hjälp av programmet och vissa manuella inställningar gällande viktningar som behövs göras i detta har parametrarna  $A_j$  och  $E_{A,j}$  anpassats till experimentell data enligt Avsnitt 2.3.3. Den experimentella datan innehåller för varje katalysatormängd olika experiment med olika ingående gaskomponenter. Samtliga katalysatormängder och komponenter som förekommer kan ses i Tabell 3.1 nedan.

**Tabell 3.1:** Katalysatormängder samt närvarande komponenter för experimenten.

Katalysatormängd (g/ft <sup>3</sup> Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Komponenter
2,5	O <sub>2</sub>
5	NO
20	NO <sub>2</sub>
40	O <sub>2</sub>
75	CO
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>

För att underlätta simuleringen av de olika katalysatormängderna vilket beskrivs mer ingående i Avsnitt 3.6 nedan, har katalysatormängden 20 g/ft<sup>3</sup> Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> valts ut att användas för parameteranpassning. Genom att i programmet använda samtliga experimentella data för denna katalysatormängd, har varje parameter  $A_j$  och  $E_{A,j}$  för respektive hastighetsuttryck  $r_j$  och hastighetskonstant  $k_j$ , anpassats så att värden för dessa erhållits.

Genom att undersöka storleken av residualkvadratsumman mellan simuleringsresultat och experimentell data har parametervärdena med hjälp av programmet justerats i syfte att minimera summan. Avvikelsen hos en komponent som förekommer i högre koncentration än en annan påverkar residualkvadratsumman mer, även om det relativa felet mellan modellens resultat och experimentell data är mindre för denna komponent än för den som förekommer i jämförelsevis lägre koncentration. På grund av detta har samtliga ingående komponenters koncentrationsavvikelser behövs viktas med hjälp av en viktningsfaktor,  $w_{a,j}$ , tidigare nämnd i Avsnitt 2.3.3 så att känsligheten för respektive komponents bidrag till residualkvadratsumman blir mer överensstämmande. Vidare har även olika experiment viktats mot varandra så att större vikt har kunnat läggas på de experiment som innehållit den data där alla komponenter ingått, till skillnad mot de experiment där endast ett par av komponenterna ingått.

Då residualkvadratsumman kan anta ett och samma minimumvärde för olika värden på

parametrarna har en rimlighetsbedömning av dessa behövs göras för varje passning. Värden för parametrarna som endast tolkats som godtyckliga tal utan fysikalisk betydelse, vilka råkat ge någorlunda bra resultat, har valts bort. Istället har de värden för aktiveringsenergies och preexponentiella faktorer vilka ansetts vara mer rimliga för aktuella reaktioner använts.

### 3.6 Simulering av olika katalysatormängder och komponenter

Samtliga reaktionshastigheter har antagits vara linjärt beroende av katalysatormängden. Simuleringar av experiment innehållande olika mängd katalysator har därför utförts genom att skala varje parameter  $A_j$  då reaktionshastigheten är linjärt beroende av denna. Experiment som utförts för katalysatormängden  $20 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$  har använts som utgångspunkt då den är medianen av samtliga katalysatormängder. Detta har inneburit att värden för de parametrar som anpassats för denna katalysatormängd har kunnat skalas både uppåt och neråt för att erhålla värden på motsvarande parametrar för experiment innehållande mer eller mindre katalysatormängd. Simuleringar av utvalda komponenter för respektive katalysatormängd har sedan gjorts med hjälp av den uppsättning parametrar som erhållits vid den linjära skalningen av dessa. Genom att använda de skalade parametrarna tillsammans med experiment för aktuell katalysatormängd där de komponenter som önskats undersökas har simuleringar kunnat göras.

### 3.7 Programförenklingar

De förenklingar som nämnts i Avsnitt 2.3.2 gällande diskretiseringen av reaktorns längd och tjockleken av aluminiumoxidbeläggningen, har i arbetet med programmet inneburit att antalet tankar samt aluminiumoxidlager behövs specificeras. Dessa har till en början satts till relativt låga värden, detta på grund av att ett högre antal ger längre beräkningstid. Genom att utgå från katalysatormängden  $20 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$  har alltså en startgissning på tre tankar och två lager använts och för dessa har sedan parameteranpassning utförts. För att avgöra om detta räckt till har koncentrationsförloppet som erhållits för detta fall jämförts med de som fåtts för fall där högre antal lager och tankar använts. Detta har gjorts i syfte att undersöka om det funnits någon visuellt märkbar skillnad mellan dessa då en sådan skulle innebära att det krävs fler tankar och lager för att kunna beskriva koncentrationsförloppet korrekt.

Vidare har det för samtliga tankar och lager kunnat ställas in huruvida storleken av dessa skall öka med antalet av dessa eller inte. Detta innebär att reaktorlängden och tjockleken av aluminiumoxidbeläggningen båda kan diskretiseras i olika stora intervall, något som kan vara användbart då förlopp med kraftiga variationer skall beskrivas. Vid katalysatorinloppet är koncentrationerna av de ingående komponenterna som högst vilket innebär att reaktionshastigheten likaså kommer att vara som högst här för att sedan avta med reaktorlängden. Då gasbulken används som utgångspunkt för utbredningen av aluminiumoxidbeläggningen kommer reaktantkoncentrationen vara som högst i början för att sedan avta med denna. Detta innebär att kraftigast koncentrationsförändringar kan antas ske i början av tankarna och lagren vilket lett till att storlekarna av dessa ställts in så att de fördubblas för varje tank respektive lager som följer.

## 4 Resultat och Diskussion

I detta kapitel presenteras samt diskuteras först simuleringsresultat för den kinetiska modell som formulerats i Avsnitt 3.3. Jämförelser mellan komponenternas utloppskoncentrationer, katalysatormängder och skillnader i koncentrationsgradienter görs. Vidare presenteras och diskuteras förbättringar av den utökade kinetiska modell som formulerats i Avsnitt 3.4. Kapitlet avslutas med en diskussion angående beräkningshastighet samt vilka approximationer som görs återknutet till Avsnitt 2.2 och 2.3.2.

### 4.1 Kinetisk modell

I detta avsnitt följer resultat och diskussion för den kinetiska modell som formulerats i Avsnitt 3.3.

#### 4.1.1 Simulering av olika komponenter

Samtliga resultat i denna jämförelse har erhållits för katalysatormängden  $20 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$ . De beräknade parametrar som använts för att erhålla samtliga resultat i Avsnitt 4.1.1 och Avsnitt 4.1.2 presenteras nedan i Tabell 4.1. Parameteranpassningen är baserad på experiment innehållande samtliga komponenter med undantag för det presenterat i Figur 4.4 eftersom det skiljer sig åt markant gentemot de andra då syre saknas i inflödet.

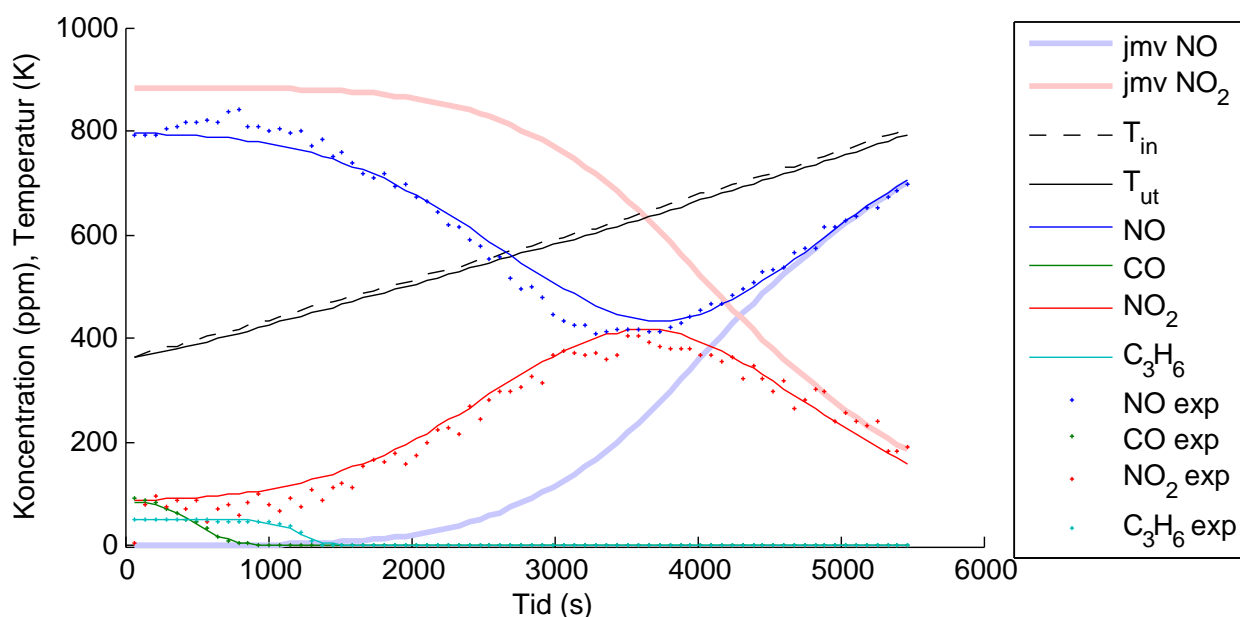
**Tabell 4.1:** Aktiveringsenergi samt preexponentiell faktor för respektive reaktion

Hastighetsuttryck	Parameter	Värde	Enhet
$r_1 = k_1 C_{O_2} \theta_v^2$	A	$7,313 \times 10^9$	$\text{m}^3/\text{s kg Pt/Al}_2\text{O}_3$
	$E_A$	100,00	$\text{kJ/mol}$
$r_2 = k_2 \theta_o^2$	A	$3,534 \times 10^{15}$	$\text{mol/s kg Pt/Al}_2\text{O}_3$
	$E_A$	192,00	$\text{kJ/mol}$
$r_3 = k_3 C_{NO_2} \theta_v$	A	169,6	$\text{m}^3/\text{s kg Pt/Al}_2\text{O}_3$
	$E_A$	32,66	$\text{kJ/mol}$
$r_4 = k_4 \theta_{NO_2}$	A	0,0029	$\text{mol/s kg Pt/Al}_2\text{O}_3$
	$E_A$	0,0057	$\text{kJ/mol}$
$r_5 = k_5 \theta_{NO_2}$	A	0,0078	$\text{mol/s kg Pt/Al}_2\text{O}_3$
	$E_A$	23,82	$\text{kJ/mol}$
$r_6 = k_6 C_{NO} \theta_o$	A	5,667	$\text{m}^3/\text{s kg Pt/Al}_2\text{O}_3$
	$E_A$	42,76	$\text{kJ/mol}$
$r_7 = k_7 C_{CO} \theta_o$	A	$1,297 \times 10^{11}$	$\text{m}^3/\text{s kg Pt/Al}_2\text{O}_3$
	$E_A$	104,9	$\text{kJ/mol}$
$r_8 = k_8 C_{C_3H_6} \theta_o$	A	$6,5 \times 10^{17}$	$\text{m}^3/\text{s kg Pt/Al}_2\text{O}_3$
	$E_A$	175,70	$\text{kJ/mol}$

För de reaktioner som beskrivs i Avsnitt 3.3 presenteras värden som erhöles från parameteranpassningen i Tabell 4.1 ovan. Dessa kan jämföras med de värden som Olsson et. al. presenterade i sin rapport [1] som listas i Bilaga B. Störst skillnader mellan värden på parametrarna kan ses hos de preexponentiella faktorerna där minsta avvikelse ges av en

faktor  $10^2$  och största uppgår till en faktor  $10^{13}$ . För aktiveringsenergierna ges motsvarande av 1,2 respektive  $10^5$ . Det skall dock noteras att den preexponentiella faktorn påverkar reaktionshastigheten linjärt medan aktiveringsenergin påverkar exponentiellt varför det genom att jämföra avvikelserna är svårt att avgöra vilken av dem som påverkar reaktionshastigheten mest. Vidare ifrågasätts denna jämförelse då resultaten utgår från olika kinetiska modeller och metoder för parameteranpassning varför det inte säkert ens kan sägas att jämförelsen är relevant. Oavsett jämförelsen verkar vissa av de i detta arbete framtagna parametrar ha tappat viss fysikalisk betydelse.

I Figur 4.1-4.4 som följer, visas resultat för simuleringar och motsvarande experimentella data för dessa. Resultaten består av de ingående komponenternas koncentrationer över tid med undantag för syre som förekommer i stort överskott i de experiment som åskådliggörs i Figur 4.1-4.3. I Figur 4.4 saknas förekomst av syre helt. Vidare åskådliggörs det i Figur 4.1 resultat för fallet då alla komponenter ingår, ur vilken det kan ses att modellen överensstämmer mycket väl med experimentella data. Samtliga ämnens koncentrationer följer här experimentell data utan undantag och de relativa felen är mycket små. Kurvor för termodynamisk jämvikt för NO och  $\text{NO}_2$  är representerade av lätt skuggade linjer i respektive färg och denna representation för jämviktbegränsningar är genomgående för hela kapitlet. Dessa kurvor förklarar också varför koncentrationen av  $\text{NO}_2$  ökar under experimentets början för att efter en viss temperatur minska med ökande temperatur då reaktionerna här övergår från att vara kinetiskt begränsade till att vara termodynamiskt begränsade.

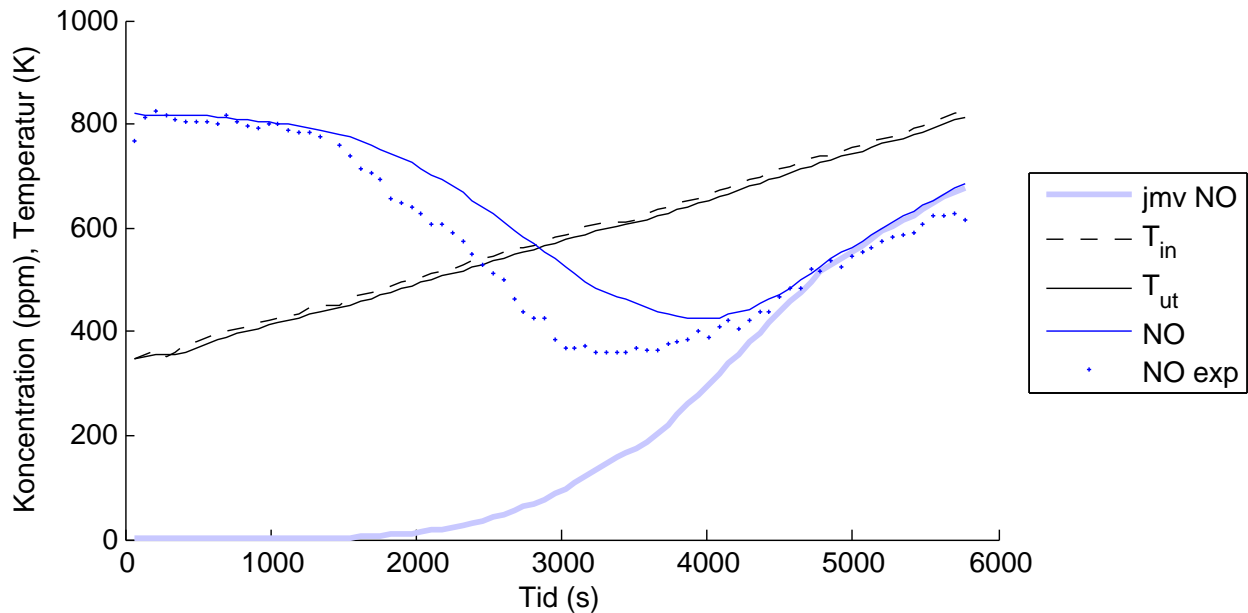


**Figur 4.1:** Utloppskoncentrationsförloppet för experimentell data och modellresultat med samtliga komponenter och temperatur,  $T$ , för katalysatormängd  $20 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$ . Jämviktskurvor representeras av tjockare linjer. Inloppskoncentrationer; NO: 799 ppm, CO: 94 ppm,  $\text{NO}_2$ : 84 ppm och  $\text{C}_3\text{H}_6$ : 50 ppm.

Resultatet för denna simulering skall dock tolkas med viss försiktighet. Då parametrarna är korrelerade finns det en möjlighet att en felaktigt inställd parameter kompenseras av en annan. Följderna av korrelerade parametrar skulle således kunna bli att resultatet är väl

överensstämmande utan att respektive parameter innehar en rimlig fysikalisk betydelse, något som vid första anblick inte är uppenbart då modellen visar så pass överensstämmande resultat med experimenten.

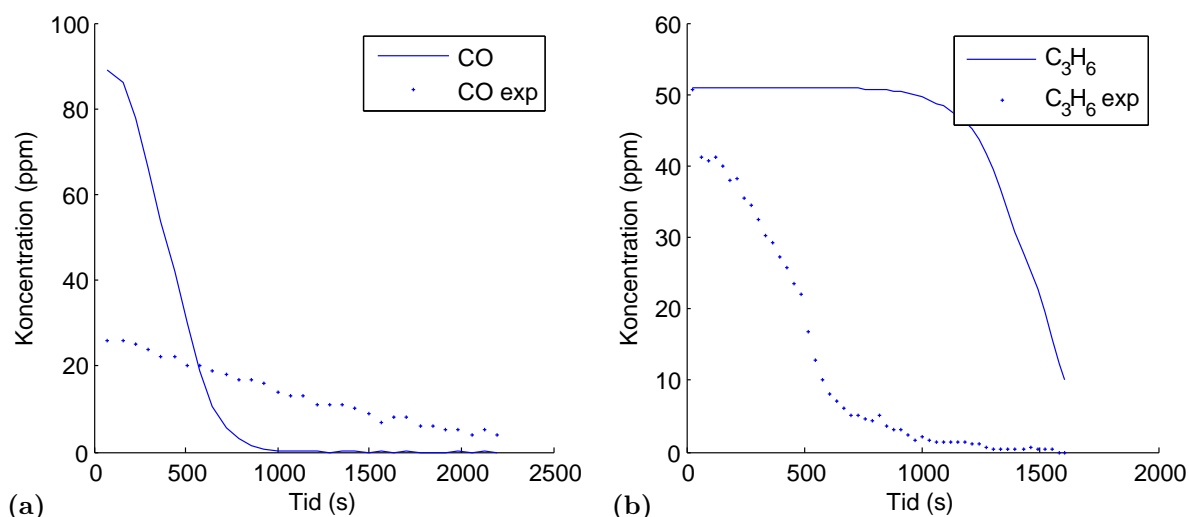
I Figur 4.2 påvisas dock större avvikelser än ovan mellan simulering och experimentella värden. Figuren beskriver ett experiment med samma rådande förhållanden som i Figur 4.1 undantaget att NO och O<sub>2</sub> är ensamma ingående komponenter. Modellen visar här samma huvudsakliga trend som gällande experiment men är inte tillräckligt följsam gentemot densamma.



**Figur 4.2:** Utloppskoncentrationsförlopp för experimentell data och modellresultat med O<sub>2</sub> samt NO och temperatur, T, för katalysatormängd 20 g/ft<sup>3</sup> Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Jämviktskurvan representeras av en tjockare linje. Inloppskoncentrationer; NO: 821 ppm

Ur figuren kan det ses att modellens beskrivning av kvävemonoxid inte riktigt räcker till då minskningen av denna komponents koncentration jämfört med experimentell data sker för långsamt. Figur 4.3 visar kolmonoxid respektive propen för vardera experiment med syre. Även här visar modellen en något tvivelaktig överensstämmelse med experimentella data.

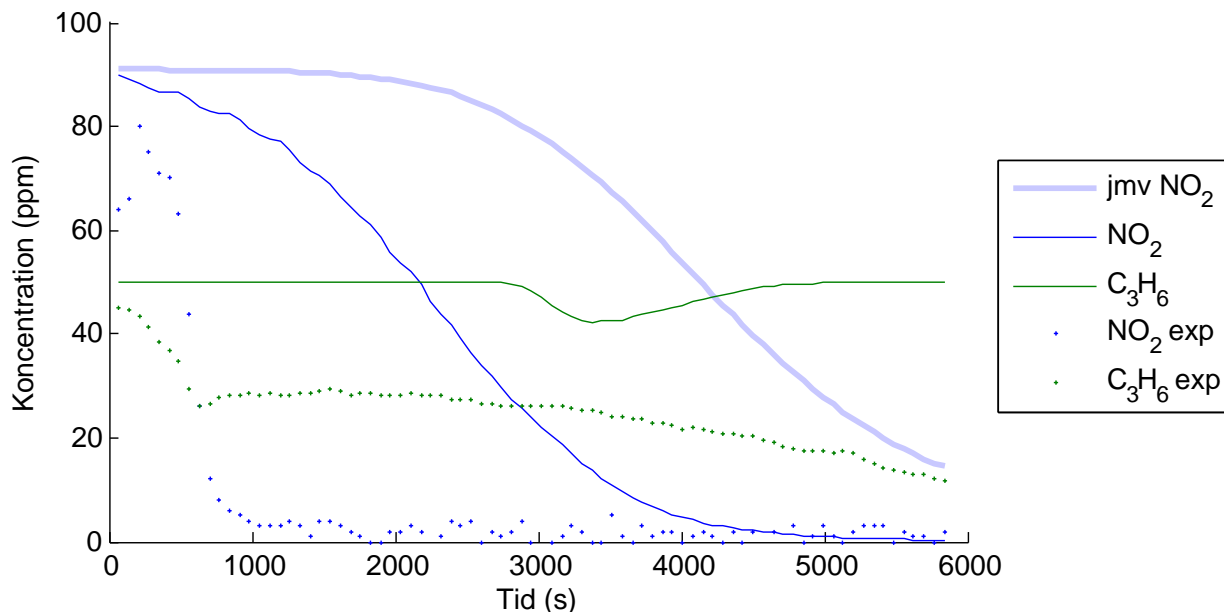




**Figur 4.3:** (a) Utloppskoncentrationsförlopp för experimentell data och modellresultat för CO i överskott av  $O_2$  för katalysatormängd  $20 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$ . Inloppskoncentrationer; CO: 98 ppm (b) Utloppskoncentrationsförlopp för experimentell data och modellresultat för  $C_3H_6$  i överskott av  $O_2$  för katalysatormängd  $20 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$ . Inloppskoncentrationer;  $C_3H_6$ : 51 ppm.

Resultaten från Figur 4.2 och 4.3 stärker misstanken om att parametrarna innehar felaktiga värden, trots att Figur 4.1 visar rätt resultat. Ett skäl till parametrarnas eventuella felaktigheter kan vara svårigheter med att ställa in simuleringsprogrammets parameterpassning på ett tillfredsställande sätt. Som tidigare nämnts i Avsnitt 3.5 så behöver inställningar göras manuellt då parameteranpassning av alla katalysatormängders respektive experiment skall göras samtidigt. Detta för att få programmet att prioritera vilket experiment samt vilka komponenter inom varje experiment som skall anpassas mest noggrant. För att erhålla rätt värden på samtliga parametrar krävs alltså ytterligare arbete.

Vad gäller den kinetiska modellen verkar den dock vara tillräckligt omfattande för att beskriva förloppet av experimenten redovisade ovan. För experimentet där enbart  $NO_2$  och  $C_3H_6$  utgör avgasströmmen, tyder däremot resultaten på det motsatta vilket visas i Figur 4.4.



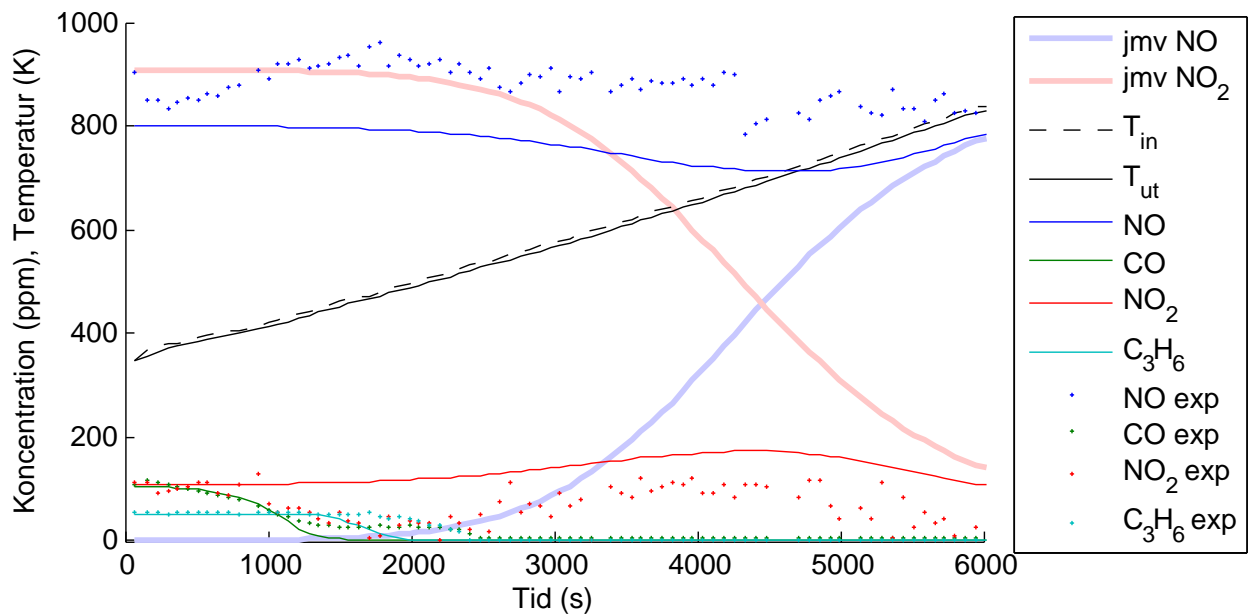
**Figur 4.4:** Utloppskoncentrationsförlopp för experimentell data och modellresultat för  $\text{NO}_2$  samt  $\text{C}_3\text{H}_6$  för katalysatormängd  $20 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$ . Jämviktskurvan representeras av en tjockare linje. Inloppskoncentrationer;  $\text{NO}_2$ : 91 ppm och  $\text{C}_3\text{H}_6$ : 50 ppm.

Ur figur 4.4 kan det ses att simulerad, utgående koncentration av  $\text{C}_3\text{H}_6$  i princip är lika med ingående koncentration över hela tidsintervallet. Undantaget är den plötsliga avvikelser som sker vid cirka 3000 sekunder där koncentrationen faller för att sedan återgå till det ursprungliga värdet vid cirka 5000 sekunder.  $\text{NO}_2$  är som tidigare nämnts i Avsnitt 3.4 ett starkt oxidationsmedel som i experimentet oxiderar  $\text{C}_3\text{H}_6$  till  $\text{CO}_2$  och  $\text{H}_2\text{O}$ . Eftersom modellen saknar reaktionsvägar för den direkta reaktionen  $9\text{NO}_2^* + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow 9\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$ , beskrivs detta förlopp genom att  $\text{NO}_2$  adsorberas på ytan för att sedan dissociera till  $\text{NO}$  och  $\text{O}^*$ . Slutligen oxideras  $\text{C}_3\text{H}_6$  med  $\text{O}^*$  bundet till katalysatorytan. Detta innebär att det för oxidationen av propen krävs att det finns syre bundet till katalysatorytan, något som endast verkar ske vid tiden 3000 sekunder då koncentrationen av propen sjunker. Den plötsliga avvikelser hos den simulerade koncentrationen kan alltså förklaras av att täckningen av syre på katalysatorytan ökar vid cirka 3000 sekunder för att sedan återgå till noll då propen återgår till inloppskoncentrationen vid cirka 5000 sekunder. För  $\text{NO}_2$  följer däremot modellens resultat experimentella data bättre vilket kan förklaras av att den reaktionsmekanism där  $\text{NO}_2$  adsorberas på ytan faktiskt sker men att  $\text{O}^*$  släpper direkt från katalysatorytan varför  $\text{C}_3\text{H}_6$  enligt modellen inte kan oxideras.

Baserat på det erhållna resultat för oxidationen av  $\text{C}_3\text{H}_6$  med hjälp av  $\text{NO}_2$  som kan ses i Figur 4.4, framgår det alltså att modellen inte kan förklara eller följa koncentrationsändringarna. Skälet till detta skulle således kunna ligga i att den reaktionsväg som används för oxidationen i modellen inte är fysikaliskt sannolik. Detta är också anledningen till att parameteranpassning inte gjorts för detta experiment då det i så fall skulle medföra att parametrarna anpassats för en osannolik reaktionsväg. Motsvarande resultat för den utökade kinetiska modellen, formulerad i Avsnitt 3.4, presenteras och diskuteras i Avsnitt 4.2.

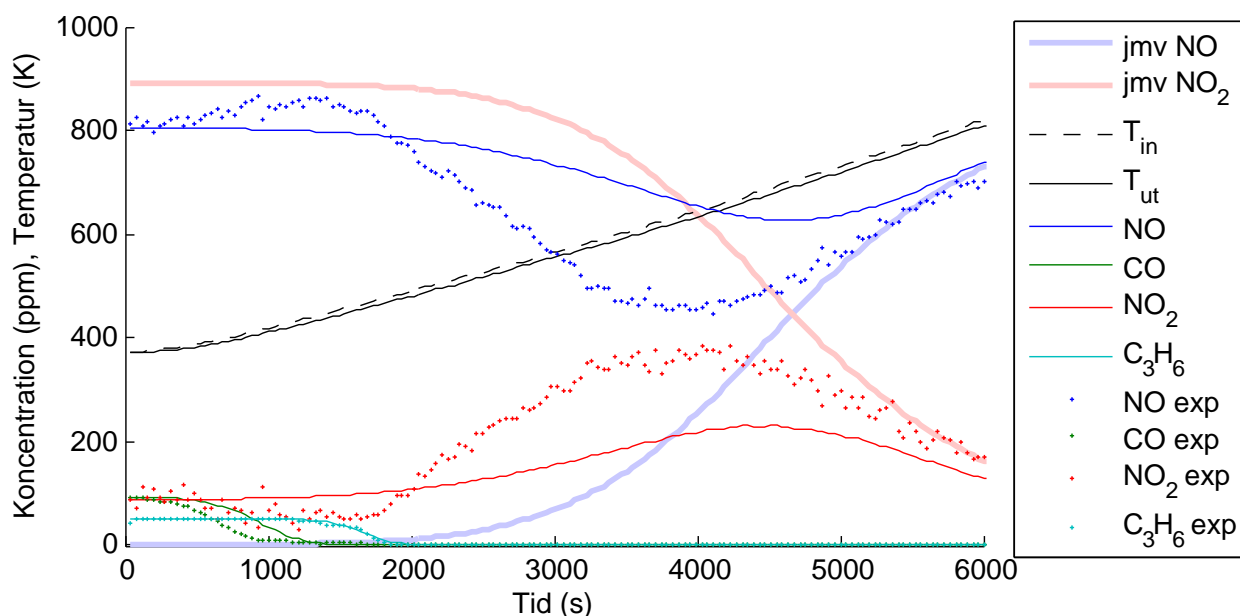
### 4.1.2 Simulering av olika katalysatormängder

Katalysatormängden  $20 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$  är den som simuleringarna huvudsakligen baserats på och som parametrarna är anpassade efter. Med erhållna värden för preexponentiella faktorer har försök att skala dessa gjorts med den metod som beskrivs i Avsnitt 3.6. I Figur 4.5 nedan kan simulering samt experimentell data för katalysatormängden  $2,5 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$  ses där det framgår tydligt att simuleringen inte följer den experimentella datan. Vidare åskådliggörs i Figur 4.6 samma simulering som i Figur 4.5 men för katalysatormängden  $5 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$ . Precis som i simuleringen för  $2,5 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$  förekommer stora avvikelser. Trender som visar att rätt reaktioner sker är för  $5 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$  tydligare än för  $2,5 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$  även om de sker i för låg utsträckning.

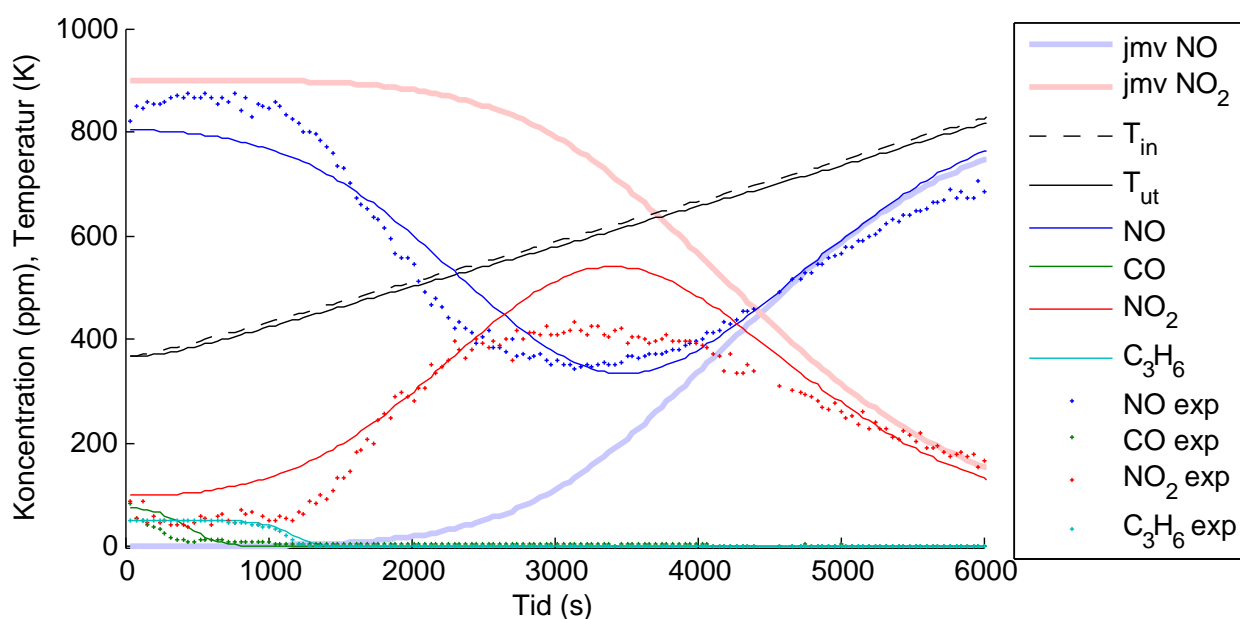


**Figur 4.5:** Utloppskoncentrationsförlopp för experimentell data och modellresultat med samtliga komponenter och temperatur,  $T$ , för katalysatormängd  $2,5 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$ . Jämviktskurvor representeras av tjockare linjer. Inloppskoncentrationer; NO: 800 ppm, CO: 104 ppm, NO<sub>2</sub>: 107 ppm och C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>: 50 ppm.

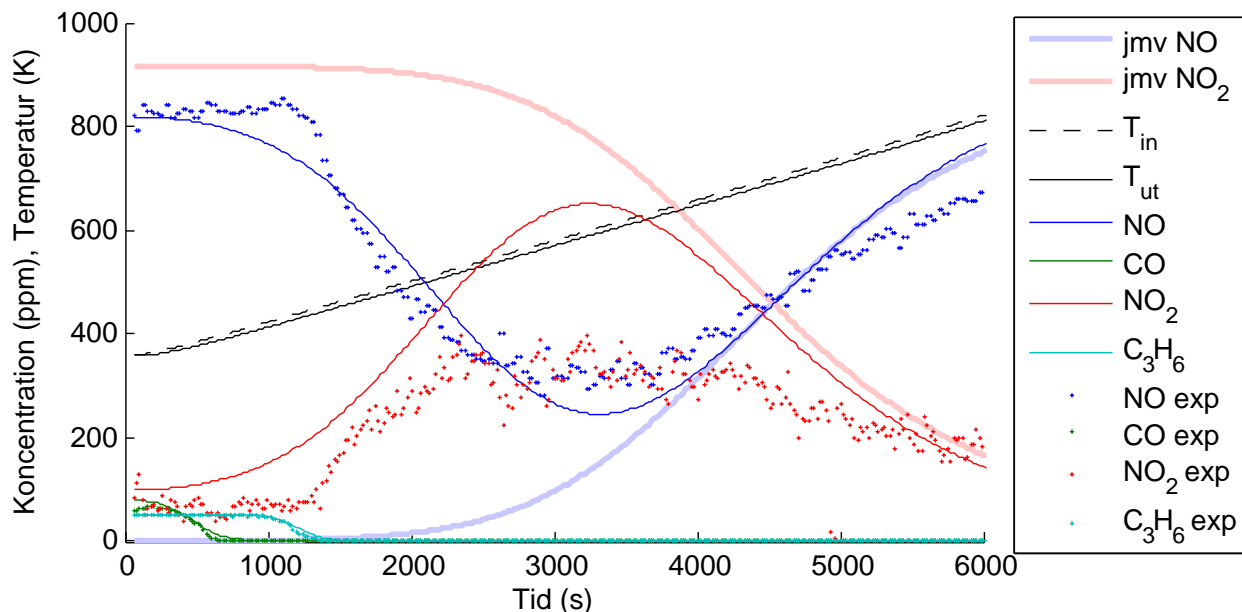
Vid skalning av parametrarna för katalysatormängder som är lägre än  $20 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$  erhöles alltså svaga simuleringar med oacceptabla differenser från experimentella data. Modellen har även simulerats för de högre katalysatormängderna 40 samt  $75 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$ , i Figur 4.7 och 4.8 redovisas resultaten av dessa skalningsförsök.



**Figur 4.6:** Utloppskoncentrationsförlopp för experimentell data och modellresultat med samtliga komponenter och temperatur,  $T$ , för katalysatormängd  $5 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$ . Jämviktskurvor representeras av tjockare linjer. Inloppskoncentrationer; NO: 805 ppm, CO: 98 ppm,  $\text{NO}_2$ : 86 ppm och  $\text{C}_3\text{H}_6$ : 50 ppm.



**Figur 4.7:** Utloppskoncentrationsförlopp för experimentell data och modellresultat med samtliga komponenter och temperatur,  $T$ , för katalysatormängd  $40 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$ . Jämviktskurvor representeras av tjockare linjer. Inloppskoncentrationer; NO: 811 ppm, CO: 99 ppm,  $\text{NO}_2$ : 89 ppm och  $\text{C}_3\text{H}_6$ : 50 ppm.



**Figur 4.8:** Utloppskoncentrationsförlopp för experimentell data och modellresultat med samtliga komponenter och temperatur,  $T$ , för katalysatormängd  $75 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$ . Jämviktskurvor representeras av tjockare linjer. Inloppskoncentrationer; NO: 829 ppm, CO: 100 ppm,  $\text{NO}_2$ : 87 ppm och  $\text{C}_3\text{H}_6$ : 51 ppm.

För katalysatormängd  $40 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$  vars resultat visas i Figur 4.7, stämmer simuleringsresultat och experimentella data någorlunda väl överrens. De generella trender som kan ses i koncentrationsförloppet för experimentella data uppvisas även av simuleringsresultatet. Slutligen redovisas resultatet för katalysatormängden  $75 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$  vilket åskådliggörs i Figur 4.8. För denna katalysatormängd uppvisas samma beteende som för  $40 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$  undantaget att magnituden på felet i detta fall är större.

Alla experiment visar också att utloppskoncentrationen av NO i den inledande fasen är större än inloppskoncentrationen. Den termodynamiska jämvikten för NO hindrar dock reaktionen  $\text{NO}_2^* \rightarrow \text{NO} + \text{O}^*$  att ske vilket gör att modellen inte kan följa experimentell data i den inledande fasen. Detta är ytterligare en anledning till varför  $\text{NO}_2$  tros reagera på ett annat sätt, nämligen direkt med CO och  $\text{C}_3\text{H}_6$ .

Sammantaget visar försöken enligt undertecknade att linjär skalning av parametrar inte går att applicera på experimentell data med olika katalysatormängder. Detta kan bero på att dispersionen hos platinapartiklarna skiljer sig mellan de olika katalysatormängderna vilket innebär att förutsättningarna för de reaktioner som antas ske för de olika fallen inte är desamma. Denna slutsats är inte helt oväntad då det i en rapport gjord av Boubnov et. al. [19] fastslås att oxidation av NO sker mer effektivt vid större diametrar på platinapartiklarna. Genomsnittsdiametern kan enligt Boubnov et. al. beräknas med hjälp av dispersionen enligt

$$d_p = \frac{1.02}{D} \quad (4.1)$$

där dispersionen,  $D$ , är kvoten mellan antalet platinaatomer på ytan och totala antalet platinaatomer. Resultatet tyder således på en högre dispersion vid lägre katalysatormassa

och en lägre dispersion vid högre katalysatormassa.

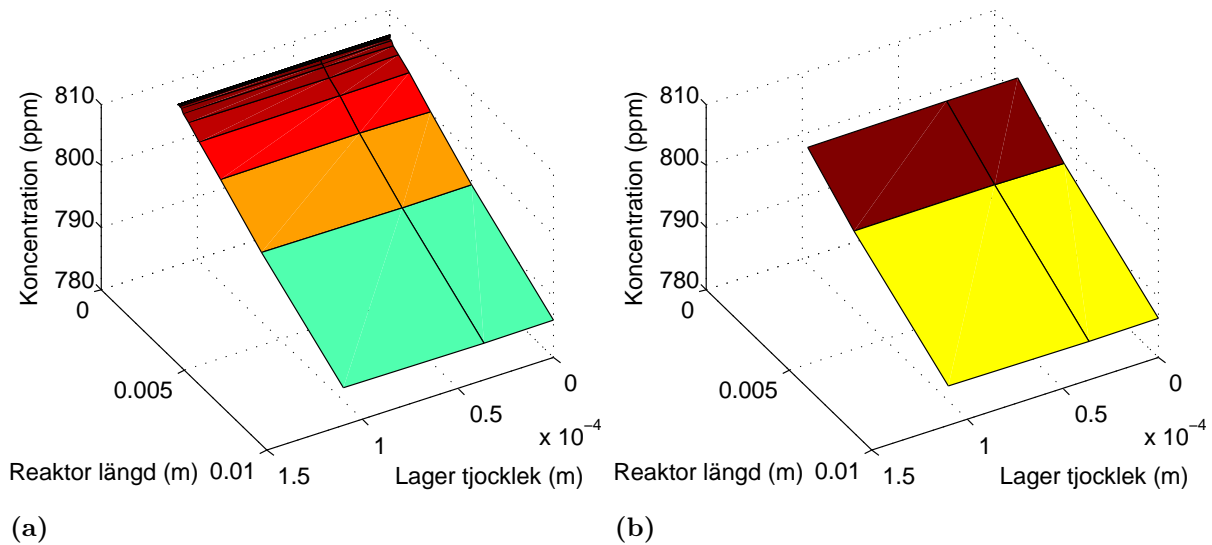
Katalysatorerna för de olika mängderna kan även variera i grad av deaktivering, beroende på vilka driftförhållanden de använts vid. En typ av deaktivering är, som tidigare nämnts i Avsnitt 2.2, termiska skador vilket leder till sintring då detta leder till en mindre katalysatoryta per katalysatormassa vilket minskar dispersionen. Det är dock inte utrett om högre dispersion alltid leder till högre reaktionshastighet, istället verkar det finnas ett optimum någonstans mellan en hög dispersion och låg dispersion [20].

Den mest troliga orsaken till att den linjära skalningen inte helt överensstämmer med experimentell data är dock det förstnämnda där dispersionen skiljer sig åt mellan olika katalysatormängder. Deaktivering av katalysatorn kan som ovan nämnt också innebära att dispersionen ändras men experimenten har troligtvis inte utförts tillräckligt länge för att deaktivering av katalysatorerna skulle vara aktuellt. Vidare är det även värt att nämna att om erhållna parametervärden för katalysatormängd  $20 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$  inte är helt korrekta, blir inte heller skalningarna av dessa det.

### 4.1.3 Koncentrationsgradienter

Katalysatorkanalerna beskrivs som tidigare nämnts i Avsnitt 2.3.2 med hjälp av en förenklad modell bestående av diskretiserade lager i aluminiumoxidbeläggningen samt ett diskretiserat antal tankar utlagda i serie. För att avgöra om de inställningar som gjorts i Avsnitt 3.7 gällande dessa förenklingar är godtagbara samt att rätt betingelser styr vid olika temperaturer så undersöks respektive ämnes koncentrationsgradient i axiellt led längs med tankarna samt i radiellt led genom aluminiumoxidbeläggningen. I Figur 4.9 (a) åskådliggörs koncentrationsgradienterna för NO i slutskedet av reaktionsförloppet. En avsaknad av koncentrationsgradient i radiellt led syns samtidigt som gradienten längs med axeln förhåller sig relativt konstant. Den minimala koncentrationsdifferensen i radiellt led tyder på mycket små transportmotstånd då jämvikt ställer in sig direkt. Detta innebär alltså att transportmotståndet i aluminiumoxidbeläggningen enligt modellen inte är begränsande.

För att närmare undersöka koncentrationsgradienter i axiellt led har simuleringar utförts med olika antal tankar. Figur 4.9 (a) visar resultatet av en simulering som utförts med 15 tankar och två lager i aluminiumoxidbeläggningen. Då förändringen längs reaktortlängden är relativt konstant kan effekten av att reducera antalet tankar undersökas för att möjliggöra minskad beräkningstid. Koncentrationsgradienten för samma experiment fast med tre tankar istället för 15 visas därför i Figur 4.9 (b). Det kan ur denna figur ses att koncentrationsskillnaden mellan tank ett till två och tank två till tre är mer påtaglig än för fallet med 15 tankar men då skillnaden mellan dessa fall är så pass liten är användandet av tre tankar tillräckligt. För ytterligare diskussion rörande fördelar med få tankar och lager se Avsnitt 4.3.

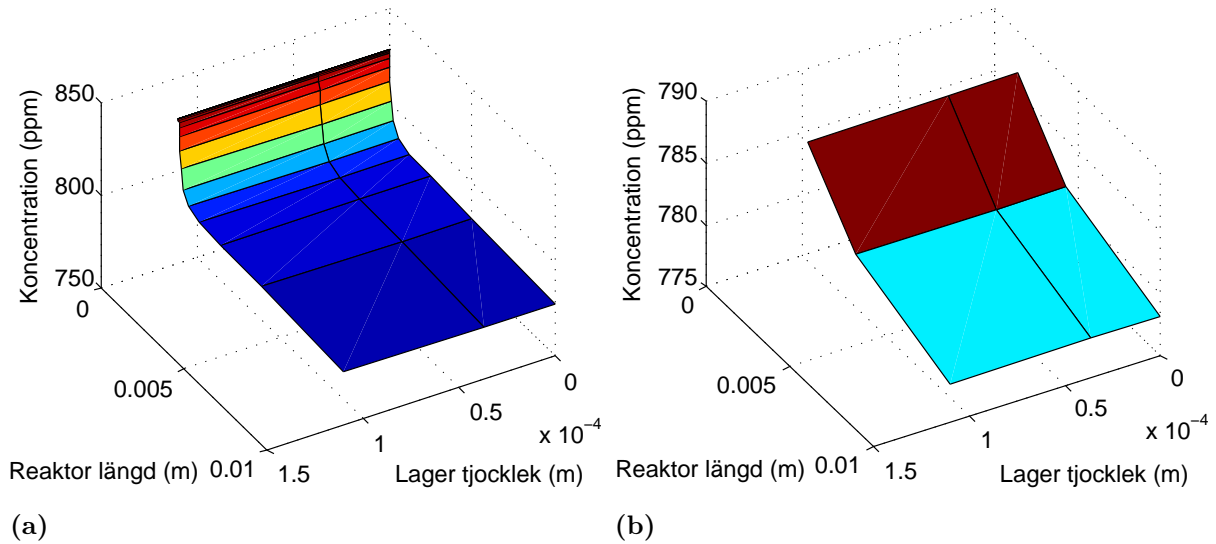


**Figur 4.9:** (a) Koncentrationsgradienter i radiellt och axiellt led för 15 tankar och två aluminiumoxidlager för katalysatormängd  $2,5 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$  vid  $836,1\text{K}$ . (b) Koncentrationsgradienter i radiellt och axiellt led för tre tankar och två aluminiumoxidlager för katalysatormängd  $2,5 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3, 836,1\text{K}$ .

För att kunna jämföra hur koncentrationsgradienterna skiljer sig åt för olika katalysatormängder åskådliggörs resultatet för katalysatormassan  $75 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$  i Figur 4.10. Med en ökad katalysatormängd ökar även reaktionshastigheterna drastiskt vilket tydligt syns i Figur 4.10 (a) där det finns en mycket stor gradient vid inloppet till katalysatorn. För att ta hänsyn till den hastiga förändringen i inloppet utan att behöva använda fler tankar än nödvändigt så växer som tidigare nämnts i Avsnitt 3.7 storleken på varje tank relativt den föregående med en faktor två. På så sätt erhålls en bättre anpassad kurva i axiellt led eftersom reaktionshastigheten är mycket hög och hastiga förändringar kommer att ske inledningsvis i reaktorn. För en ideal tank gäller att koncentrationen ut ur tanken är samma som den inuti varför gradienterna således illustrerar skillnaden i koncentration mellan varje tank.

Resultatet för katalysatormängd  $75 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$  och tre tankar kan ses i Figur 4.10 (b). Vid denna katalysatormängd sker reaktionerna för snabbt i början för att hela förloppet ska kunna approximeras med enbart 3 tankar. Däremot erhålls, precis som i simuleringen för den lägre katalysatormassan, ingen gradient i radiellt led. Detta är ett något förvånande resultat eftersom det i Lundbergs arbete [2] erhålls en betydande koncentrationsgradient i radiellt led vilket tvingar dennes modell att använda åtta lager istället för två. En möjlig förklaring till avsaknaden av radiell koncentrationsgradient i simuleringens resultat kan vara att då temperaturen är homogen i hela reaktorn uppkommer ingen koncentrationsgradient i aluminiumoxidbeläggningen eftersom inga densitetsskillnader existerar i gasen. Den mest troliga anledningen till att det enligt modellen inte existerar något transportmotstånd i aluminiumoxidbeläggningen är dock att uppskattningen av den effektiva diffusiviteten,  $D_{eff,i,k}$ , för beläggningen som ges i ekvation 2.3 inte är tillräcklig. Lundbergs simuleringprogram kan med hjälp av en uppsättning experiment som utförts för olika tjocklekar på beläggningen, parameteranpassa den effektiva diffusiviteten. Då denna parameteranpassning inte utförts för detta fall kan uppskattningen av respektive

$D_{eff,i,k}$  vara bristfällig. Resultatet är anmärkningsvärt vilket möjligen kan innebära viss problematik om modellen ska användas för andra experiment än de avsedda för detta projekt. Slutsatsen baserad på simuleringsresultaten som visas i Figur 4.10 är alltså, om än anmärkningsvärt, att transportmotståndet inte utgör någon begränsande faktor för reaktionerna.

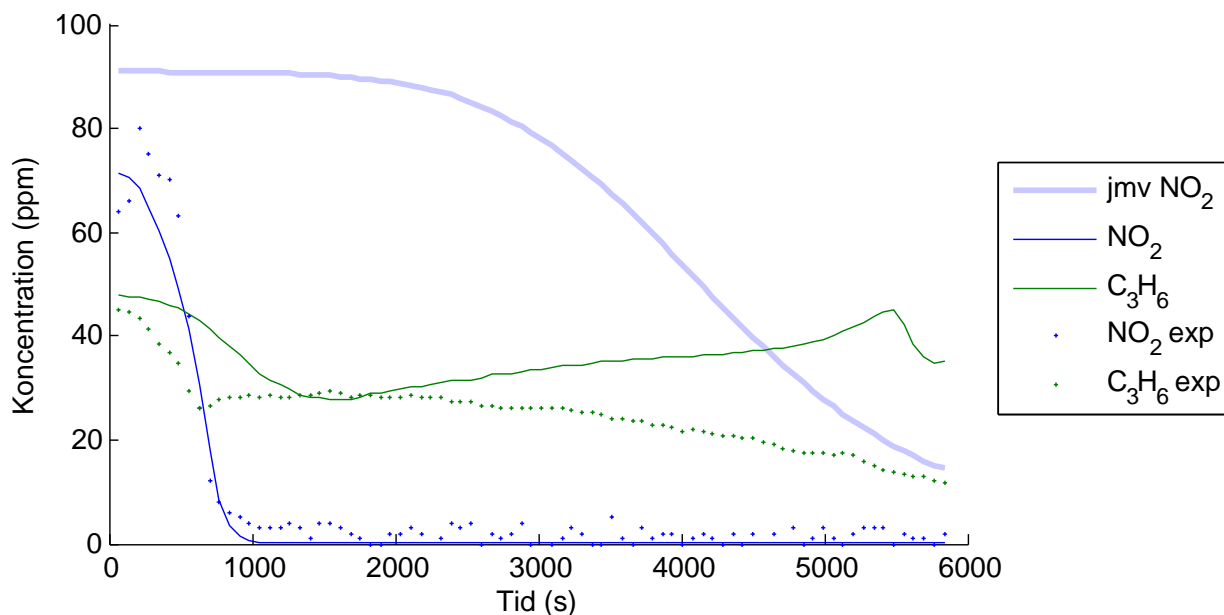


**Figur 4.10:** (a) Koncentrationsgradienter i radiellt och axiellt led för 15 tankar och två aluminiumoxidlager för katalysatormängd  $75 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$  vid 818K. (b) Koncentrationsgradienter i radiellt och axiellt led för tre tankar och två aluminiumoxidlager för katalysatormängd  $75 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$  vid 818K.



## 4.2 Utökad kinetisk modell

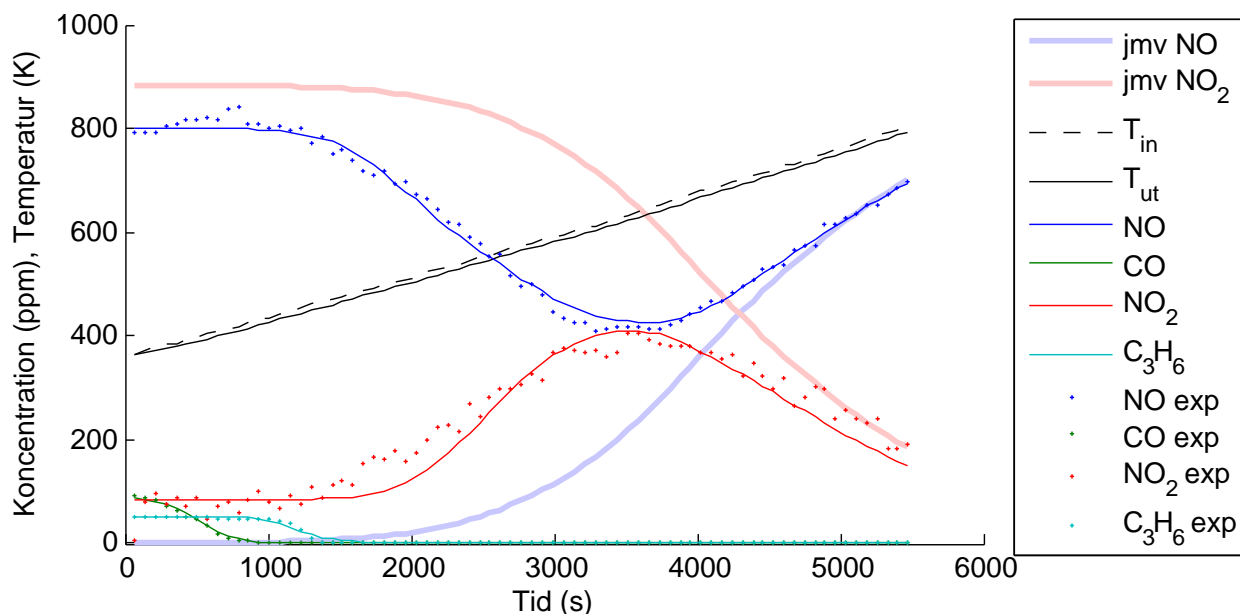
I detta avsnitt presenteras och diskuteras erhållna resultat för simuleringen av den utökade kinetiska modell som formulerats i Avsnitt 3.4. Simulerade koncentrationsförlopp och experimentella data för katalysatormängden  $20 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$  med CO och  $\text{C}_3\text{H}_6$  som ingående komponenter kan ses i Figur 4.11.



**Figur 4.11:** Utloppskoncentrationsförlopp för experimentell data och modellresultat för  $\text{NO}_2$  samt  $\text{C}_3\text{H}_6$  för katalysatormängd  $20 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$ . Jämviktskurvan representeras av en tjockare linje. Inloppskoncentrationer;  $\text{NO}_2$ : 91 ppm och  $\text{C}_3\text{H}_6$ : 50 ppm.

Av figuren framgår att simuleringsresultatet för koncentrationen av  $\text{NO}_2$  stämmer väl överens med experimentella data över hela temperaturintervallet. För  $\text{C}_3\text{H}_6$  är avvikelserna mellan simuleringsresultat och experimentella data dock större, framförallt vid höga temperaturer. Detta beror troligtvis på att parametrarna behöver finjusteras något då det på grund av tidsbrist inte varit möjligt att utföra den parameteranpassning som egentligen skulle behövts. Något som ytterligare stärker denna hypotes är att simuleringsresultatet som fås för dessa parametrar då experiment där samtliga komponenter ingår har mycket svårt att följa och beskriva koncentrationsförloppet.

Resultatet i Figur 4.11 kan jämföras med det motsvarande som erhållits i Avsnitt 4.1.1 för den kinetiska modell som beskrivits i Avsnitt 3.3 vilket visas i Figur 4.4. Avvikelsena mellan simuleringsresultat och experimentella data är över hela temperaturintervallet större då den tidigare kinetiska modellen används jämfört med det fall då den utökade kinetiska modellen används. Störst skillnad mellan resultaten för de två simuleringarna är hur de beskriver koncentrationsförloppet av  $\text{NO}_2$ . Den utökade kinetiska modellen beskriver således koncentrationsförloppet av  $\text{NO}_2$  mycket väl, i synnerhet då dess resultat jämförs med det för den kinetiska modell som inte utökats. Simuleringsresultat för experiment innehållande samtliga komponenter visas i Figur 4.12, även dessa för katalysatormängd  $20 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$ .



**Figur 4.12:** Utloppskoncentrationsförloppet för experimentell data och modellresultat med samtliga komponenter och temperatur,  $T$ , för katalysatormängd  $20 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$ . Jämviktskurvor representeras av tjockare linjer. Inloppskoncentrationer; NO: 799 ppm, CO: 94 ppm,  $\text{NO}_2$ : 84 ppm och  $\text{C}_3\text{H}_6$ : 50 ppm.

Figur 4.12 visar att simuleringsresultat och experimentell data för detta fall stämmer väl överens med varandra. Noterbart är dock att en annan uppsättning parametrar har använts i detta experimentet än i det där avgasströmmen endast utgjorts av  $\text{C}_3\text{H}_6$  och  $\text{NO}_2$ . Då den uppsättning parametrar som använts för simuleringen av samtliga komponenter utnyttjas för det experiment där endast  $\text{NO}_2$  och  $\text{C}_3\text{H}_6$  ingått, har avvikelser mellan simuleringsresultat och experimentell data varit stora varför det som tidigare nämnts skulle behövas ytterligare arbete med parameteranpassning av den utökade kinetiska modellen för att erhålla en uppsättning parametrar som kan beskriva samtliga experiment väl.

### 4.3 Allmän diskussion

Betydelsen av det faktum att simuleringsresultatet av den ursprungliga kinetiska modellen beskriven i Avsnitt 3.3 inte stämmer väl överens med experimentella värden för syrefattiga avgasströmmar kan vid första anblick ifrågasättas. Dieselmotorer, vars avgaser den experimentella datan avser att efterlikna, arbetar oftast under stort syreöverskott vilket kan innebära att modellen inte behöver förbättras med avseende på modelleringen för syrefattiga förhållanden. Förlopp av den här typen ligger dock fortfarande i vårt intresse att beskriva då önskan är att erhålla en fysikaliskt korrekt modell med parametrar som överensstämmer väl för alla förhållanden. Detta leder i sin tur till att ytterligare arbete med att utveckla modellens reaktionsvägar och parametrar är nödvändigt.

Vad gäller modellen och dess tillämpbarhet går det alltid att addera mer information till denna för att ta hänsyn till specifika fall och korrigera fel. Ett ultimatum scenario är att modellen skulle kunna förfinas och effektiviseras såpass mycket att den kan användas för design och kanske till och med reglering av katalytiska avgassystem för dieselmotorer.

Baserat på den beräkningsbelastning som erhöles vid slutresultatet är det dock nödvändigt att för ett framtida användande av modellen i regleringssyfte, skala ned på mängden beräkningssteg eller göra dessa mindre krävande. Ett sätt att angripa problemet på är att identifiera vilka delar av modellen som påverkar felet mest liksom undersöka om det finns beräkningsmässigt tunga delar vilka helt kan försummas, något som på grund av tidsbrist inte utförts. Inom vissa områden har dock modellen gjorts mindre beräkningskrävande med bland annat inställningar rörande värme och masstransport.

Under antagandet att alla kanaler i katalysatorn kan betraktas som identiska faller även de två approximationerna om att varje kanal beskrivs som en serie av tankreaktorer samt att aluminiumoxidbeläggningen antas bestå av ett antal diskreta lager. Tankseriemodellen är i detta fall en mycket användbar metod då den bidrar till att beräkningar kan förenklas vilket reducerar beräkningstiden. Användning av ett färre antal tankar resulterar i ett färre antal beräkningssteg och en ytterligare reducerad beräkningstid. En oändlig serie av tankar motsvarar en tubreaktor vilket är den egentliga reaktorn för de förlopp som beskrivs och det uppstår således ett problem då en avvägning mellan modellens precision och antalet tankar måste göras. För att verifiera att ett lämpligt antal tankar valts har koncentrationsgradienten längs med reaktorn betraktats i Avsnitt 4.1.3. Vad gäller antalet lager i aluminiumoxidbeläggningen så finns det som nämnts i Avsnitt 4.1.3 näst intill ingen gradient i tvärsnittet vilket gör att antalet lager kan skalas ned till två stycken och på så vis finns ingen ytterligare optimering att utföra där. En mer överskådlig bild av den betydande skillnad i beräkningstid som uppkommer vid fler tankar och lager kan ses i Tabell 4.2 nedan.

**Tabell 4.2:** Beräkningstider för olika antal tankar och lager.

Tankar	Lager	Beräkningstid (s)
3	2	5
3	4	10
15	2	50
15	4	150

Modellen innehåller ett antal förenklingar och approximationer utöver de som diskuteras i föregående stycke, många av dem beskrivna i 2.3.2. Andra förenklingar som görs är bland annat att anta att vissa reaktioner är irreversibla 3.3 och ytterligare förenklingar, såsom *The mean field approximation*, har gjorts av Lundberg i dennes ursprungliga modell.

Många kinetiska modeller kan anses vara hybrider mellan globala och mikrokinetiska där exempelvis flera hastighetsbestämmande steg används eller där framtagningen av parametrar är semiempirisk. Detta för att på bästa sätt kunna kombinera användbarheten hos de globala modellerna med noggrannheten hos de mikrokinetiska motsvarigheterna [5]. Vad gäller reaktionerna som beskrivs i Avsnitt 3.3, kan vissa av dem relatera till globala modeller och andra till mikrokinetiska. Reaktion (3.5) och (3.6) som beskriver oxidationen av kväveoxid kan i det närmaste ses som en mikrokinetisk beskrivning eftersom nästan alla de elementära stegen inkluderas, undantaget adsorptionen av kväveoxid samt dess motsvarande reversibla reaktion. Detta enligt antagandet att täckningen domineras av syre vid höga temperaturer, se Avsnitt 2.2, som medför att oxidationen av kväveoxid-

id beskrivs med en Eley-Rideal mekanism. För oxidationen av kolmonoxid vilken beskrivs av ekvation 3.7, saknas också adsorptionssteget av ämnet i fråga. Adsorptionen av syret i molekylär form,  $O_2$ , bortses också ifrån men denna adsorption borde vara försumbar i förhållande till dissocierat syre eftersom många mikrokinetiska modeller också bortser från detta [21], [22], [23]. Slutligen är oxidationen av  $C_3H_6$  enligt ekvation 3.8 beskriven med det totala hastighetsuttrycket snarare än de elementära stegen. De elementära steg som inte inkluderats i modellen har därmed antagits vara icke-hastighetsbestämmande. Sammantaget kan alltså denna modell betraktas som en hybrid mellan globala och mikrokinetiska modeller.

Fördelen med att göra approximationer och därmed göra modellen mer till en global sådan, är som tidigare nämnt att kunna simplificera beräkningsprocessen med färre parametrar att ta hänsyn till. På så sätt kan exempelvis användbarheten i motorsystem ökas. En annan fördel är att stabilitetsproblem undviks som ofta kan finnas i mikrokinetiska modeller [6]. Förklaringen till stabilitetsproblemen är sannolikt att fler reaktioner tas hänsyn till där vissa av dem kan vara väldigt snabba relativt övriga vilket kan skapa stelhetsproblem. Det finns dock nackdelar med att göra approximationer för att simplificera modeller. Hauptmann et. al. [12] genomförde år 2007 en jämförelse mellan olika globala modeller för ett eget experiment med egna parameteruppskattningar vilket visade att modellerna överensstämde väl med experimentella data dock endast inom sina respektive giltighetsintervall vad gäller fysikaliska förutsättningar. Approximationerna som görs borde således påverka hur allmängiltig modellen är och hur väl den kan appliceras på andra mätdata men troligtvis inte så mycket att modellen blir oanvändbar i framtida arbeten. Som ovan nämnt är en avvägning mellan beräkningstid och noggrannhet nödvändig.

## 5 Slutsatser

Den kinetiska modell som beskrivs i Avsnitt 3.3 kunde simulera gasflöden innehållande samtliga komponenter mycket väl i det undersökta temperaturintervallet. Ytterligare arbete med parameteranpassning krävs dock för att kunna simulera gasflöden innehållande ett färre antal komponenter. Den utökade kinetiska modellen, beskriven i Avsnitt 3.4, visade sig dessutom kunna beskriva experimentet innehållande  $NO_2$  och  $C_3H_6$  väl men även för denna krävs ytterligare parameteranpassning. Vad gäller beskrivandet av andra katalysatormängder än  $20 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$  överensstämmer modellen någorlunda väl för  $40 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$  men inte för övriga mängder. Detta beror enligt undertecknade på att den linjära skalningen från  $20 \text{ g/ft}^3 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$  inte går att tillämpa för de olika katalysatormängderna då dispersionen varierar.

## Referenser

- [1] Olsson L, Westerberg B, Persson H, Fridell E, Skoglundh M, Andersson B. A Kinetic Study of Oxygen Adsorption/Desorption and NO Oxidation over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *J Phys Chem B*. 1999;103(47):10433-10439.
- [2] Lundberg B. Parameter Estimation of a DOC from Engine Rig Experiments. Göteborg: Institutionen för kemi- och bioteknik, Chalmers tekniska högskola; 2013.
- [3] Statistiska Centralbyrån. Fordonsstatistik [dokument på internet]. Stockholm: Statistiska centralbyrån; 2013 [citerad 2013-02-15]. Tillgänglig på: [http://www.scb.se/Statistik/TK/TK1001/2013M01/Trafikanalys\\_1301.xls](http://www.scb.se/Statistik/TK/TK1001/2013M01/Trafikanalys_1301.xls).
- [4] Naturvårdsverket. Miljö kvalitetsnormer för kvävedioxid och kväveoxider i utomhusluft [sida på internet]. Stockholm: Naturvårdsverket; 2013 [citerad 2013-05-12]. Tillgänglig på: <http://www.naturvardsverket.se/Stod-i-miljoarbetet/Vagledning-amnesvis/Miljokvalitetsnormer/Miljokvalitetsnormer-for-utomhusluft/Miljokvalitetsnormer-for-kvavedioxid-och-kvaveoxider-i-utomhusluft/>.
- [5] Creaser D. Heterogeneous Catalytic Reaction Mechanisms [opublicerade föreläsningssanteckningar]. Chalmers tekniska högskola; 2013-03-18.
- [6] Chorkendorff I, Niemantsverdriet JW. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Weinheim: Wiley VCH; 2007. ss. 1-21, 23-78, 215-266.
- [7] Dumesic JA, Rudd D, Aparicio LM. The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis. Washington, DC: American Chemical Society; 1993.
- [8] Weiss BM, Iglesia E. NO Oxidation Catalysis on Pt Clusters: Elementary Steps, Structural Requirements, and Synergistic Role of NO<sub>2</sub> Adsorption Sites. *J Phys Chem C*. 2009;113(30):13331-13340.
- [9] Mulla SS, Chena N, Cumararatunge L, Blau GE, Zemlyanov DY, Delgass WN et. al. Reaction of NO and O<sub>2</sub> to NO<sub>2</sub> on Pt: Kinetics and catalyst deactivation. *J Catalysis*. 2006;241(1):389-399.
- [10] Bhatia D, McCabe RW, Harold MP, Balakotaiah V. Experimental and kinetic study of NO oxidation on model Pt catalysts. *J Catalysis*. 2009;266:106-119.
- [11] Olsson L, Persson H, Fridell E, Skoglundh M, Andersson B. A Kinetic Study of NO Oxidation and NO<sub>x</sub> Storage on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J Phys Chem B*. 2001;105:6895-6906.
- [12] Hauptmann W, Drochner A, Vogel A, Votsmeier M, Gieshoff J. Global kinetic models for the oxidation of NO on platinum under lean conditions. *Top Catal*. 2007;42-43:157-160.
- [13] Hauptman W, Votsmeier M, Gieshoff J, Drochner A, Vogel H. Inverse hysteresis during during the NO oxidation on Pt under lean conditions. *Applied Catalysis B*. 2009;93:22-29

- [14] Rasmuson A, Andersson B, Olsson L, Andersson R. Mathematical Modeling in Chemical Engineering. Göteborg: Chalmers tekniska högskola; 2013. ss. 112-115.
- [15] Creaser D. Introduction in Exhaust Gas Aftertreatment Parameter Estimation [opublicerade föreläsningssanteckningar]. Chalmers tekniska högskola;2013-01-22.
- [16] Kryl D, Koči P, Kubiček M, Marek M, Maunula T, Härkönen M. Catalytic Converters for Automobile Diesel Engines with Adsorption of Hydrocarbons on Zeolites. *Ind Eng Chem Res.* 2005;44:9524-9534.
- [17] NIST Chemistry WebBook [internet]. Gaithersburg (MD): National Institute of Standards and Technology, [citerad 2013-03-10]. Tillgänglig på: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [18] Bugarski AD, Janisko AJ, Cauda JD, Noll JD, Mischler SE. Controlling Exposure to Diesel Emissions in Underground Mines. Englewood, CO: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc; 2012. ss. 105-110.
- [19] Boubnov A et. al. Structure-activity relationships of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO and NO oxidation at diesel exhaust conditions. *Applied Catalysis B.* 2012;126:315-325.
- [20] Creaser D. Biträdande professor, Kemi- och bioteknik, Kemisk reaktionsteknik [Personligt möte]. Chalmers tekniska högskola;2013-05-30.
- [21] Crocoll M, Kureti S, Weisweiler W. Mean field modeling of NO oxidation over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst under oxygen-rich conditions. *Journal of Catalysis.* 2005;229:480-489.
- [22] Hauptmann W, Votsmeier M, Gieshoff J, Vlachos DG, Drochner A, Vogel H. A fast Approach to Predictive Models: NO-Oxidation in Exhaust Gas Aftertreatment Systems. *Top Catal.* 2009;52:1925-1928.
- [23] Salomons S, Votsmeier M, Hayes RE, Drochner A, Vogel H, Gieshof J. CO and H<sub>2</sub> oxidation on a platinum monolith diesel oxidation catalyst. *Catalysis Today.* 2006;117:491-497
- [24] Welty R, Wicks E, Wilson R, Rorrer G. Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer. 5:e upplagan. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons; 2008. ss. 125-136, 274-296, 517-546.
- [25] Poling BE, Prausnitz JM, O'Connell JP. The Properties of Gases and Liquids. 5:e upplagan. New York, NY: McGraw-Hill Professional; 2000. ss. 125-136, 274-296, 517-546.

## A Beräkningar av fysikaliska egenskaper

Här presenteras beräkningar av fysikaliska egenskaper som implementerats i simuleringsprogrammet.

De dimensionslösa Prandtls och Reynolds tal beräknas per definition [24] enligt

$$Re = \frac{\rho v d}{\mu} \quad (\text{A.1})$$

samt

$$Pr = \frac{\mu C_P}{\lambda} \quad (\text{A.2})$$

där  $\rho$  är gasens densitet,  $\mu$  är gasens viskositet,  $C_P$  är gasens specifika värmekapacitet,  $\lambda$  är gasens termiska konduktivitet och  $d$  är diametern hos en kanal i den monolitiska reaktorn. Hastigheten,  $v$ , är gashastigheten genom en kanal och ges av

$$v = \frac{\dot{V}}{\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2} \quad (\text{A.3})$$

där  $\dot{V}$  är volymflödet av gas som använts vid de experiment som valts ut för att användas. För Schmidts tal [24] som ges av

$$v = \frac{\mu}{\rho D_{AB,m}} \quad (\text{A.4})$$

beräknas diffusivitetskoefficienten  $D_{AB,m}$  som ett aritmetiskt medelvärde av samtliga ämnens binära diffusivitetskoefficienter för diffusion genom kvävgas då denna dominerar i sammansättningen hos gasen. Respektive ämnens diffusivitetskoefficient ges av

$$D_{AB} = \frac{0.00143T^{1.75}}{PM_{AB}^{1/2} \left( (\sum \nu)_A^{1/3} + (\sum \nu)_B^{1/3} \right)^2} \quad (\text{A.5})$$

där  $T$  och  $P$  är temperatur respektive tryck i katalysatorn,  $\nu$  är atomär diffusionsvolym för varje element som ingår i gaskomponenterna och

$$M_{AB} = 2 \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{-1} \quad (\text{A.6})$$

för molmassor  $M_A$  och  $M_B$  av ämne A respektive ämne B [25]. Med hjälp av Reynolds och Schmidts tal kan Sherwoods tal vid laminärt flöde beräknas enligt [1]

$$Sh = 2.98 \left( 1 + 0.095 Re Sc \left( \frac{d}{L} \right) \right)^{0.45} \quad (\text{A.7})$$

där  $L$  är kanalens längd. Definitionen av Sherwoodtalet [24] ges av

$$Sh = \frac{k_c L}{d} \quad (\text{A.8})$$

vilket ger att

$$k_c = \frac{dSh}{L} \quad (\text{A.9})$$

så att Nusselts tal för masstransport [24] kan beräknas enligt

$$Nu = \frac{k_c L}{d} = Sh. \quad (\text{A.10})$$



## B Litteraturvärden på parametrar

Här presenteras parametervärden från Olsson et. al. [1].

**Tabell B.1:** Aktiveringsenergi samt preexponentiell faktor för respektive reaktion

Hastighetsuttryck	Parameter	Värde	Enhet
$r_1 = k_1 C_{O_2} \theta_v^2$	A $E_A$	$2,1 \times 10^3$ 21,00	$\text{m}^3/\text{s kg Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ kJ/mol
$r_2 = k_2 \theta_o^2$	A $E_A$	$5,3 \times 10^{10}$ 157,8	mol/s kg Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ kJ/mol
$r_3 = k_3 C_{NO_2} \theta_v$	A $E_A$	$3,1 \times 10^4$ 0,01	$\text{m}^3/\text{s kg Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ kJ/mol
$r_4 = k_4 \theta_{NO_2}$	A $E_A$	$1,3 \times 10^{11}$ 109,40	mol/s kg Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ kJ/mol
$r_5 = k_5 \theta_{NO_2}$	A $E_A$	$7,6 \times 10^{10}$ 40,80	mol/s kg Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ kJ/mol
$r_6 = k_6 C_{NO} \theta_o$	A $E_A$	$1,6 \times 10^3$ 141,50	$\text{m}^3/\text{s kg Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ kJ/mol