

# **Bestimmung von Konzentrationsverteilungen in katalytischen Reaktoren durch planare laserinduzierte Fluoreszenz am Beispiel der Reduktion von NO in einem Dieseloxidationskatalysator**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

bei der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte  
DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Alexander Zellner

aus

Karlsruhe

KIT-Dekan:	Prof. Dr. Willem Klopper
Referent:	Prof. Dr. Olaf Deutschmann
Korreferent:	Apl.-Prof. Dr. Rainer Suntz
Datum der mündlichen Prüfung:	18. Dezember 2015



„Wenn ein Baum in einem Wald umfällt, und niemand da ist, der es hören kann, welche  
Farbe hat dann der Baum?“

-

*Herman Toothrot*



## Kurzfassung

Zur Optimierung und Weiterentwicklung chemischer Reaktoren ist das Zusammenspiel von mathematischen Modellen, zwei- und dreidimensional aufgelöster Simulationen und Experimenten von großer Bedeutung. Eine experimentelle Validierung von 2D- und 3D-Simulationen ist in der Regel nur mit sogenannten In-situ-Techniken durchführbar. Die Bereitstellung experimenteller Daten mit räumlicher Auflösung ermöglicht eine belastbare Überprüfung solcher Modelle. Das Ziel dieser Arbeit ist die zweidimensionale Bestimmung absoluter NO-Konzentrationen oberhalb eines Platinkatalysators und ein daraus resultierendes besseres Verständnis der ablaufenden heterogen katalysierten Reduktion von NO mit H<sub>2</sub>.

Zur quantitativen und zweidimensionalen In-situ-Detektion der NO-Konzentration wurde die nichtinvasive Methode der planaren laserinduzierten Fluoreszenz (PLIF) gewählt. Die Reduktion von NO erfolgte mittels H<sub>2</sub> oberhalb eines Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators, der in einem eigens entwickelten Kanalreaktor mit optischer Zugänglichkeit platziert wurde. Die geringe Höhe des Kanals von 2 mm ist ein realitätsnaher Modellnachbau von katalytisch beschichteten Kanälen, wie sie in monolithischen Wabenkatalysatoren zum Einsatz kommen. Damit konnte erstmalig die katalytische Reduktion von NO in einem Strömungskanal mit einer zweidimensional räumlichen Auflösung untersucht werden.

Die Auswertung und Quantifizierung der Fluoreszenzsignale erfolgte über eine auf das Reaktionssystem angepasste Methode unter Berücksichtigung der Fluoreszenzlöschung. Das Reaktionssystem wurde für variierende Betriebsparameter im Temperaturbereich von 275 K bis 675 K, bei mittleren Verweilzeiten oberhalb des Katalysators von ca. 5 ms bis 53 ms, NO-Eingangskonzentrationen von 50 bis 300 ppm und H<sub>2</sub>-Konzentrationen von 1000 ppm in N<sub>2</sub> untersucht. Der aus den In-situ-Fluoreszenzbildern quantitativ bestimmte Umsatz wurde dann mit zusätzlicher Ex-Situ-Diagnostik verifiziert. Aus den In-situ-Aufnahmen konnten die Einflüsse der untersuchten Betriebsparameter auf den Umsatz, die Überlagerung des konvektiven und diffusiven Stofftransports sowie der ausgebildeten Konzentra-

tionsgrenzschicht oberhalb des Katalysators verdeutlicht und dargestellt werden. Die Untersuchung des Verweilzeitverhaltens innerhalb des Reaktionskanals wurde über die Aufnahme des zeitlichen Verlaufs einer NO-Sprungfunktion mittels LIF durchgeführt. Hieraus wurden die Bodensteinzahl des Reaktors sowie die axialen Dispersionskoeffizienten abgeleitet und die Erkenntnisse anschließend mit den In-situ-Messungen verglichen. Aus den Auswertungen des zeitlichen Verlaufs der NO-Konzentrationsprofile oberhalb des Katalysators wurden die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien für das System bestimmt. Zur weiteren Untersuchung der Stofftransportlimitierung wurde unter Verwendung einer in-situ-bestimmten NO-Konzentrationsgrenzschicht die lokale, sich entlang des Katalysators ändernde Damköhler-Zahl zweiter Ordnung abgeleitet. Damit konnte die resultierende lokale Änderung der Stofftransportlimitierung auf die Reaktionsgeschwindigkeit berechnet und mit der in-situ-gemessenen effektiven Reaktionsgeschwindigkeit verglichen werden.

## Abstract

The interaction between mathematical modeling, spatially resolved numerical simulations and experiments is of great importance for the optimization and enhancement of chemical reactors. In general so called in-situ-techniques are used for experimental validation of 2d- and 3d-simulations. Providing access to experimental data with spatial resolution allows for a reliable verification of such models. The aim of this thesis is the determination of absolute concentrations of NO with a 2d-resolution over a platinum catalyst which will lead to a better understanding of the ongoing catalytic reduction of NO by H<sub>2</sub>.

To achieve a quantitative 2d-resolution of NO the in-situ method of planar laser-induced fluorescence (PLIF) has been applied. The reduction of NO by H<sub>2</sub> was observed over a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-catalyst inside an optically accessible channel reactor. The height of the channel was chosen to be 2 mm in order to be on a realistic scale in comparison to catalytically coated channels used in monolithic reactors. Therefore the catalytic reduction of NO could be investigated with a two-dimensional resolution inside a channel reactor for the first time.

The evaluation and quantification of the fluorescence signals was done under consideration of collisional deactivation by quenching of excited molecules by a method adapted to the reaction system. The operation parameters ranged from temperatures of 275 K - 675 K, mean residence times over the catalyst of 5 ms - 53 ms, NO inlet concentrations of 50 - 300 ppm and H<sub>2</sub> concentrations of 1000 ppm diluted in N<sub>2</sub>. The conversion determined quantitatively by in-situ LIF was verified by additional ex-situ diagnostics. The in-situ images elucidated the impact of the operational parameters onto the conversion, the interactions of convection and diffusion and the formation of the concentration boundary layer above the catalyst. By following the temporal evolution of the LIF signal during a jump in NO concentration the residence time distribution was measured. The conclusions resulting of the calculated Bodenstein numbers and axial dispersion coefficients have been compared to the in-situ measurements. Based on the temporal evolution of the measured NO concentration profiles above the catalyst the reaction rate constants and activation energies have been determined

for the reaction system. For a further investigation of the limiting effect of mass transfer the spatial second Damköhler number was derived under utilization of an in-situ measured NO concentration boundary layer. As a result the locally decreasing reaction rate caused by mass transport limitation could be calculated and compared to the effective reaction rate determined by in-situ measurements.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation und Aufgabenstellung . . . . .	1
1.2	Stand der Forschung . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>11</b>
2.1	Katalyse . . . . .	11
2.1.1	Kinetik chemischer Reaktionen . . . . .	13
2.1.2	Heterogen katalysierte Gasreaktionen . . . . .	14
2.1.3	Dieseloxidationskatalysator - DOC . . . . .	17
2.2	Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) . . . . .	20
2.2.1	Mathematische Beschreibung LIF . . . . .	21
2.2.2	Lineares Regime . . . . .	22
2.2.3	Gesättigtes Regime . . . . .	23
2.2.4	Quenching . . . . .	24
2.3	Absorption und Emission . . . . .	29
2.4	Linienverbreiterung . . . . .	31
2.4.1	Natürliche Linienverbreiterung . . . . .	31
2.4.2	Druckverbreiterung . . . . .	32
2.4.3	Dopplerverbreiterung . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>37</b>
3.1	Labor CATHLEN (Catalysis at High Temperature Laser Environment) . . .	38
3.1.1	Laserlabor . . . . .	38
3.1.2	Lasersystem . . . . .	39
3.2	Optisch zugänglicher Reaktor . . . . .	43
3.3	In-situ-PLIF . . . . .	48
3.3.1	NO Anregung . . . . .	48
3.3.2	NO-Detektion . . . . .	50

## *Inhaltsverzeichnis*

3.4	Ex-situ-Analytik . . . . .	53
3.4.1	FTIR . . . . .	53
3.4.2	Massenspektrometer . . . . .	53
3.5	Versuchsbedingungen und Katalysatorsystem . . . . .	54
3.6	Auswertungsmethodik . . . . .	55
3.7	Fehlerbetrachtung . . . . .	60
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>63</b>
4.1	Reduktion von NO mit H <sub>2</sub> über einem Dieseloxydationskatalysator . . . . .	63
4.1.1	Einfluss der NO-Konzentration . . . . .	68
4.1.2	Einfluss der Temperatur . . . . .	76
4.1.3	Einfluss des Volumenstroms . . . . .	83
4.2	Bestimmung der Verweilzeitverteilung . . . . .	90
4.3	Bestimmung kinetischer Parameter . . . . .	94
4.4	Bestimmung der örtlichen Damköhler-Zahl zweiter Ordnung . . . . .	102
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>115</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>119</b>
<b>A</b>	<b>LIF-Profile</b>	<b>135</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Motivation und Aufgabenstellung

Zentrale gesellschaftliche und politische Aufgaben und Ziele des 21. Jahrhunderts sind der Übergang zur Energieversorgung aus erneuerbaren Energien und zu einer emissionsarmen Mobilität. Allerdings kann der aktuelle Energiebedarf weder zur Zeit noch in näherer Zukunft ohne die Verbrennung fossiler Brennstoffe gedeckt werden. Die Grundlage des heutigen gesellschaftlichen Wohlstands und der Mobilität beruht auf der Nutzung ebendieser fossilen Energieträger in Wirtschaft, Industrie, Verkehr und im Privathaushalt. Gleichzeitig kommt es aber durch diese ablaufenden Verbrennungsprozesse zur Emission von schädlichen Abgasen, die sich belastend auf die Umwelt und den Menschen auswirken. Von besonderer Bedeutung sind hierbei die Verbindungen der Stickoxide (NO, NO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O), Kohlenmonoxid (CO), Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>), flüchtige Kohlenwasserstoffe (VOC), Rußpartikel und Feinstaub. Bei erhöhten Schadstoffkonzentrationen, wie sie beispielsweise in Form von Smog in Ballungszentren auftreten, können erhebliche Gesundheitsschäden auftreten. Schätzungen der World Health Organisation (WHO) zufolge trugen Luftverschmutzungen allein im Jahr 2010 weltweit zu mehr als drei Millionen frühzeitigen Todesfällen bei [1]. Schadstoffemissionen aus dem Mobilitätssektor haben einen wesentlichen Anteil an der heute messbaren Luftverschmutzung im urbanen Bereich. Tabelle 1.1 zeigt die Emissionswerte aus dem Straßenverkehr und die Gesamtemissionen der wichtigsten Schadstoffkomponenten für Deutschland aus dem Jahr 2014. Infolge des vom Straßenverkehr ausgehenden hohen Schadstoffbeitrags, vor allem an den NO<sub>x</sub>- und CO-Emissionen, machte die Einführung und stetige Verschärfungen der Emissionsgrenzwerte seit Beginn der 1970er Jahre den Einsatz von Katalysatorsystemen in der Abgasnachbehandlung unverzichtbar [3]. Innerhalb

## Kapitel 1 Einleitung

Tabelle 1.1: Gesamtschadstoffemissionen und der Beitrag des Straßenverkehrs in Deutschland 2014 [2].

	NO <sub>x</sub>	CO	SO <sub>2</sub>	VOC
Gesamtemissionen [Tsd. T]	1267	3088	416	929
Davon im Straßenverkehr	515	822	4	98

Europas werden diese Grenzwerte durch die sogenannten „Euro Normen“ gesetzlich reguliert [4]. Die Verordnung der „Euro Normen“ legt die maximal erlaubten Emissionswerte der einzelnen Schadstoffkomponenten abhängig vom Fahrzeugtypus fest. Seit Beginn der Euro 1 Richtlinie aus dem Jahr 1992 wurden die Grenzwerte der erlaubten Abgaskonzentrationen über die letzten Dekaden schrittweise verschärft. Ein Vergleich der erlaubten Euro-Grenzwerte für Pkw-Dieselfahrzeuge ist in Tabelle 1.2 dargestellt. Die Einhaltung

Tabelle 1.2: Abgasgrenzwerte für Pkws mit Dieselmotor [4].

Schadstoff [g/km]	Euro 1	Euro 2	Euro 3	Euro 4	Euro 5	Euro 6
CO	2.72	1.0	0.64	0.5	0.5	0.5
HC + NO <sub>x</sub>	0.97	0.7	0.56	0.3	0.23	0.17
NO <sub>x</sub>	-	-	0.5	0.25	0.18	0.08
Partikelmasse	0.18	0.08	0.05	0.025	0.0045	0.0045
Partikelzahl	-	-	-	-	6.0·10 <sup>11</sup>	6.0·10 <sup>11</sup>

der Emissionsgrenzen liegt in der Verantwortung der Automobil-Hersteller und wird aktuell in vom Gesetzgeber vorgegebenen Fahrzyklen geprüft. Dementsprechend richten sich die Bemühungen der Hersteller auf die Einhaltung der Grenzwerte unter den vorgegebenen Testbedingungen. Für den normalen Fahrbetrieb außerhalb des Testzyklus können die Schadstoffemissionen deshalb drastisch höher liegen [3]. Die Verwendung von Onboard-Diagnostiken zur Bestimmung des Schadstoffausstoßes unter authentischen Verkehrsbedingungen würde sich hierfür anbieten [3, 5].

Die Minimierung der schädlichen Abgase kann zum einen über eine Optimierung der innermotorischen Verbrennung erfolgen und zum anderen über ein nachgeschaltetes Abgasnachbehandlungssystem. Obwohl durch innermotorische Maßnahmen wie beispielsweise der Abgasrückführung oder der Optimierung des Einspritztimings das Emissionsverhalten des Motors verbessert werden kann, reichen diese Maßnahmen nicht aus, um die geltenden Emissionsgrenzwerte einzuhalten [6]. Eine ausreichende Reduktion des Schadstoffgehalts

## 1.1 Motivation und Aufgabenstellung

im Abgas - im Sinne der Euro-Normen - ist ohne der dem Motor nachgeschalteten Abgasreinigungssysteme nicht realisierbar. Die in Otto- und Dieselfahrzeugen verwendeten Katalysatortypen sind Oxidations-, Reduktions- und Speicherkatalysatoren sowie Dieselpartikelfilter.

Für stöchiometrisch arbeitende Ottomotoren wird üblicherweise der Dreiwegekatalysator eingesetzt. Die Stöchiometrie wird über das Verhältnis der zugeführten Luftmenge zu der stöchiometrisch notwendigen Luftmenge  $\lambda$  definiert, die für eine vollständige Verbrennung benötigt wird. Bei einem Wert von  $\lambda = 1$  finden über dem Dreiwegekatalysator gleichzeitig die Oxidation von unverbrannten Kohlenwasserstoffen und CO sowie die Reduktion von NO statt [6].

Ottomotoren mit Ladungsschichtung und Dieselmotoren arbeiten prinzipiell unter brennstoffarmen Bedingungen mit Sauerstoffüberschuss, also bei  $\lambda$ -Werten  $> 1$ . Da unter diesen Bedingungen auf dem Dreiwegekatalysator keine Reduktionsreaktionen mehr ablaufen, müssen für mager-betriebene Motoren andere  $\text{NO}_x$ -Reduktionsstrategien verwendet werden. Das sogenannte SCR-Verfahren (Selektive Catalytic Reduction) basiert auf der katalytischen Reduktion der Stickoxide mit  $\text{NH}_3$ . Die Dosierung des  $\text{NH}_3$  erfolgt über eine Harnstofflösung, die sich im Abgasstrang thermisch zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  zersetzt [6].

Die hierzu alternative Verwendung von Speicherkatalysatoren basiert auf der Einspeicherung des  $\text{NO}_x$  in Form von Nitraten während des mageren Motorbetriebs. Als Speicherkomponenten werden bevorzugt Bariumcarbonate sowie andere Alkali-, Erdalkalimetalle und Lanthanoide eingesetzt [6]. Die Regeneration des Katalysators erfolgt während einer kurzen fetten Motorbetriebsphase, in welcher die eingespeicherten Nitrate zu  $\text{N}_2$  reduziert werden.

Die physikalisch und chemisch ablaufenden Vorgänge innerhalb eines Katalysatorsystems sind äußerst komplex. Innere und äußere Transportprozesse, die Kinetik der ablaufenden Reaktionen, Art, Verteilung und Disperion der Edelmetallpartikel sowie Einflüsse des Washcoats, der Temperatur und Gasphasenzusammensetzung wirken sich auf die Effizienz eines Katalysators aus. Das Leistungspotenzial ist offensichtlich von einer Vielzahl an Parametern abhängig, die durch den Einsatz von Experimenten und numerischer Simulationen immer weiter optimiert werden müssen, um eine Einhaltung der Emissionsgrenzwerte sicherzustellen.

## Kapitel 1 Einleitung

Ziel dieser Arbeit ist der Aufbau eines PLIF-Systems zur Untersuchung von katalytischen Reaktionen in kleinen Kanälen (2 mm). Der Schwerpunkt liegt in der In-situ-Detektion und quantitativen Auswertung des zweidimensional aufgelösten Fluoreszenzsignals oberhalb einer katalytischen Oberfläche unter realitätsnahen Bedingungen. Als Anwendungsbeispiel wird die heterogen katalysierte Reduktion von NO mit H<sub>2</sub> untersucht.

Hierfür wird in einem ersten Schritt ein optisch zugänglicher Reaktor entwickelt, der es ermöglicht, die NO-Konzentrationsverteilung innerhalb eines durchströmten Kanals über der Kanalhöhe und -länge zu messen. Als Bodenplatte wird ein kommerzieller Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator verwendet, auf dessen Oberfläche die Reduktion von NO mit H<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> abläuft. Die Reaktorgeometrie soll die vorherrschenden Bedingungen eines einzelnen Kanals innerhalb eines typischen Monolithen darstellen. Mit einer Kanalhöhe von 2 mm wird versucht, einen guten Kompromiss zwischen der realen Kanalhöhe eines monolithischen Katalysators (0.7 bis 1.1 mm) und der messtechnischen Zugänglichkeit des Reaktionsraumes zu finden.

In einem zweiten Schritt werden die gemessenen Rohdaten der Fluoreszenzsignale unter Verwendung einer eigens entwickelten Auswertungsprozedur in quantitative NO-Konzentrationen konvertiert. Die auf diese Weise in-situ-bestimmten NO-Konzentrationen werden durch unabhängige Ex-situ-Messungen wie beispielsweise FTIR, MS bestätigt.

Ausgehend von den zweidimensionalen NO-Konzentrationsprofilen und den Gesamtumsätzen werden die Einflüsse der Temperatur, Gasphasenzusammensetzung und des Volumenstroms auf das Reaktionssystem betrachtet und diskutiert. Die In-situ-2D-Verteilungen geben zusätzliche Einblicke in die Ausbildung der Konzentrationsgrenzschicht oberhalb der katalytischen Oberfläche und den Einfluss des äußeren Stofftransports auf die Reaktion. Desweiteren werden die Aktivierungsenergien und die lokale Damköhler-Zahl zweiter Ordnung aus den gemessenen NO-Profilen abgeleitet. Die Damköhler-Zahl beschreibt das Verhältnis der chemischen Zeit zur Diffusionszeit.

Die dargestellten Ergebnisse stellen eine neue Methode dar, mit deren Hilfe experimentelle Daten für die Validierung und Entwicklung von räumlich aufgelösten Simulationen zur Verfügung stehen.

## 1.2 Stand der Forschung: In-situ-Techniken in der heterogenen Katalyse

Die Weiterentwicklung und Verbesserung katalytischer Reaktoren ist ein kontinuierlicher Bestandteil der Forschung im akademischen Bereich und in der Industrie. Die Optimierung solcher komplexer Reaktionssysteme erfordert allerdings ein möglichst genaues Grundverständnis der ablaufenden Prozesse. Im Bereich der heterogenen Katalyse sind die Einflüsse und Interaktionen zwischen Massentransport, Reaktionskinetik und Oberflächenprozessen stark miteinander verknüpft und überlagert. Der Einsatz und das Zusammenspiel von Experimenten und numerischer Simulationen sind deshalb unumgänglich für ein grundlegendes Verständnis über katalytische Reaktorsysteme. Moderne Simulationen und Modelle sind dank der gestiegenen Rechenleistung von Computern im Bereich der heterogenen Katalyse unverzichtbar geworden [7]. Die Einsatzgebiete numerischer Simulationen erstrecken sich vom fundamentalen Bereich molekularer Prozesse auf Oberflächen [8], über zwei- und dreidimensionale Berechnungen von Strömungsstrukturen bis zur Simulation vom Stoff- und Wärmetransport innerhalb katalytischer Reaktoren durch den Einsatz von CFD-Simulationen (*computational fluid dynamics*) [9, 10].

Damit einher geht die Notwendigkeit zur Bestimmung detaillierter experimenteller Daten, die in der Lage sind, die Vorhersagen der Berechnungen zu bestätigen. Die zunehmende Entwicklung und Anwendung von In-situ-Messtechniken sind folglich eine logische Konsequenz und bleiben unverzichtbar.

Diese In-situ- und Operando-Methoden liefern Informationen über Spezieskonzentrationen, Temperaturen oder Veränderungen des untersuchten Katalysators während der ablaufenden Reaktion [3, 11]. Im Folgenden wird ein Überblick über aktuelle Anwendungen diverser In-situ-Methoden zur Untersuchung katalytischer Reaktoren gegeben.

Die Infrarotspektroskopie (IR) hat viele Anwendungsgebiete im Bereich der heterogenen Katalyse. Diese erstrecken sich von der Untersuchung adsorbierter Spezies auf Oberflächen bis hin zur quantitativen Konzentrationsbestimmung der Gasphasenspezies [12]. Eine der in der Katalyse am meisten verwendeten In-situ-Methoden im infraroten Bereich ist die sogenannte *diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy* (DRIFTS). Hierbei wird die Oberfläche eines Katalysators oder Katalysatorpulvers mit einem IR-Strahl ausgeleuchtet und anschließend die diffus gestreute Strahlung mittels parabolischer Spiegel auf einen

## Kapitel 1 Einleitung

Detektor gelenkt. Cavers et al. untersuchten die Oxidation von CO auf einem Rhodium-Katalysator unter Verwendung von In-situ-DRIFTS [13]. Sie konnten eine direkte Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von den linear an Rhodium adsorbierten CO-Moleküle zeigen. Untersuchungen von Urakawa et al. nutzen eine Kombination aus DRIFTS und Raman-spektroskopie [14]. Dadurch gelang es, die Oberflächendynamik und Gasphasenkonzentrationen in einem  $\text{NO}_x$ -Speicher-katalysator mit einer zeitlichen und räumlichen Auflösung zu erfassen. Die Ergebnisse zeigen erstmals den zeitlichen Verlauf der Oberflächenbedeckung von Nitrat- und Nitrit-Spezies während eines Mager-fett-Zyklus. Daniel et al. verwendeten DRIFTS-Messungen zur eindimensional aufgelösten Bestimmung der Gasphasenkonzentrationen und der lokalen Konzentrationen der Oberflächenspezies auf einem Platinkatalysator während der CO-Oxidation [15]. Die experimentell bestimmte Oberflächenbedeckung von CO auf Platin sowie der CO-Umsatz konnten anschließend zur Validierung eines entwickelten kinetischen Modells herangezogen werden.

Zur Untersuchung des Katalysatorverhaltens während einer laufenden Reaktion werden häufig spektroskopische Methoden im Bereich der Röntgenstrahlung eingesetzt [11]. Diese geben direkte Auskunft über die Struktur und die Oxidationsstufen eines Katalysators. Boubnov et al. nutzen eine Kombination aus XAS (*x-ray absorption spectroscopy*) und DRIFTS zur Untersuchung des oszillierenden Effekts bei der CO-Oxidation auf Platinkatalysatoren [16]. Die In-situ-XAS-Messungen zeigten, dass die Oxidation der Platinoberfläche mit der gleichen Frequenz oszillierte wie der gemessene CO-Umsatz. Gänzler et al. zeigten in einer weiterführenden Studie das Voranschreiten der oszillierenden Front entlang eines Festbettreaktors und eine damit verbundene lokale Änderung des Oxidationszustandes von den Platinpartikeln mittels einer Kombination aus IR-Thermografie, XAS und EXAFS (*extended x-ray absorption fine structure*) [17].

Die Bestimmung experimenteller Daten zur Konzentrationsverteilung der Gasphasenspezies im Inneren von katalytischen Reaktoren liefert wichtige Informationen zur Validierung von Reaktormodellen und Reaktionskinetiken. Ein sogenannter Zapfstellenreaktor ermöglicht es, entlang eines Katalysatorbettes durch in regelmäßigen Abständen verbaute Zapfstellen, Gasproben aus dem Inneren des Reaktors zu entnehmen. Dadurch lässt sich der Reaktionsverlauf entlang der Länge des Katalysatorbettes beobachten. Hauf et al. nutzen dieses Reaktorkonzept zur experimentellen Untersuchung und Validierung einer globalen

Kinetik der ablaufenden Reaktionen auf einem Dieseloxydationskatalysator [18]. Das Modell ermöglicht eine korrekte Vorhersage des Umsatzverhaltens für unterschiedliche Platinbeladungen und Alterungseffekte des Katalysators. Eine weitaus bessere eindimensionale Auflösung ist mit Hilfe der Kapillartechnik beziehungsweise Sondentechnik möglich. Diese Technik ermöglicht eindimensional aufgelöste Messungen der Gasphasenkonzentrationen in Festbettschüttungen, monolithischen Wabenkörpern und beschichteten Schwämmen [19–25]. Partridge et al. entwickelten diese Sondentechnik ursprünglich zur Untersuchung von Automobilkatalysatoren [26]. Die Messsonde wird hierbei schrittweise durch die Reaktionszone geführt. Währenddessen können Gasproben unter Zuhilfenahme der Sonde entnommen werden, die anschließend mittels FTIR oder Massenspektrometern analysiert werden. Zusätzlich lässt sich auf analogem Weg durch den Einsatz eines Thermoelements oder Pyrometers die Gas- und Wandtemperatur im Inneren des Katalysators bestimmen. Diese Technik ermöglicht es, Zwischenprodukte zu detektieren, die aufgrund von Folgereaktionen im weiteren Verlauf des Reaktors verbraucht werden und dementsprechend am Ausgang nicht mehr im Produktstrom vorhanden sind. Für den Fall der *katalytischen Partialoxydation* (CPOX) von Methan und Ethanol konnte ein zwischenzeitliches Maximum der Produktion von  $\text{H}_2\text{O}$  am Eingang der untersuchten monolithischen Katalysatoren gemessen werden [23, 25]. Lou et al. nutzen die Sondentechnik zur Untersuchung der SCR-Reaktion entlang eines monolithischen Wabenkörpers [27]. Durch die In-situ-Detektion der Gasphasenzusammensetzung konnten die Reaktionsgeschwindigkeiten der standard-SCR-, fast-SCR- und  $\text{NO}_2$ -SCR-Reaktion für unterschiedliche Betriebsparameter bestimmt werden. Das invasive Einführen der Sonde in die zu untersuchende Reaktionszone hat allerdings einen direkten Einfluss auf die dort vorherrschenden Strömungsbedingungen [28]. Es kommt zu quantitativ merklichen Veränderungen der Verweilzeit (bis zu 50 %) und damit auch des Umsatzverhaltens.

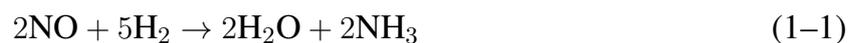
Eine zweidimensionale Auflösung der Konzentrationsverteilungen im Inneren eines Reaktors wird durch die in dieser Arbeit verwendete *planare laserinduzierte Fluoreszenz* (PLIF) ermöglicht. Mantzaras et al. adaptierten diese Methode zur Untersuchung von reaktiven Strömungen in katalytischen und nicht-katalytischen Kanälen. 1998 wurde von Mantzaras et al. erstmalig die homogene Zündung von Methan-Luft-Mischungen über Platin in einem Kanal mittels PLIF untersucht und mit einem zweidimensionalen numerischen Modell verglichen [29]. Die vom numerischen Modell vorausgesagte Position der Flammenfront

## *Kapitel 1 Einleitung*

konnten durch die In-situ-Messung der OH-Radikale mittels PLIF mit einer sehr guten Übereinstimmung bestätigt werden. In einer weiterführenden Studie wurde die Zündung der Methan-Luft-Mischung bei Drücken bis zu 10 bar von Reinke et al. untersucht [30]. Die experimentellen Ergebnisse wurden wiederum zur Validierung eines zweidimensionalen elliptischen Modells, unter Verwendung einer Mikrokinetik [31] zur Beschreibung der heterogenen Reaktionen an der Platinoberfläche, herangezogen. Appel et al. untersuchten auf analoge Weise mittels PLIF die H<sub>2</sub>-Oxidation über Platin in einem Strömungskanal sowohl unter laminaren [32] als auch turbulenten [33] Strömungsbedingungen. Durch Anregung der intermediär vorkommenden OH-Radikale konnten zweidimensionale OH-Profile entlang des Kanals aufgenommen werden. Die OH-Profile konnten anschließend zum Vergleich unterschiedlicher mikrokinetischer Modelle herangezogen werden, um die vorhergesagten OH-Verteilungen zu überprüfen. Das Reaktorkonzept der Mantzaras-Gruppe ermöglichte durch die zusätzliche Integration von Ramanmessungen die In-situ-Detektion von weiteren Gasphasenspezies. Reinke und Schneider et al. benutzten den weiterentwickelten Reaktoraufbau zur Untersuchung der katalytischen Oxidation von Methan über Platin und der partiellen Oxidation von Methan über Rhodium [34, 35]. Die In-situ-Ramanmessungen ermöglichten die eindimensionale Auflösung der Hauptkomponenten der Gasphase durch Punktmessungen im Reaktionskanal. Da die OH-Konzentration während der partiellen Oxidation von Methan zu gering ist, wurde das intermediär vorkommende Formaldehyd mittels PLIF angeregt und detektiert. Die numerisch vorhergesagten 1D-Konzentrationsprofile der Gasphasenspezies konnten durch die Ramanmessungen bestätigt werden. Gleichermäßen waren die berechneten 2D-Konzentrationsprofile des Formaldehyds während der partiellen Oxidation von Methan in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Profilen. Schultze et al. demonstrierten bei der Untersuchung von heterogenen und homogenen Verbrennung von Syngasmischungen über einem Platinkatalysator die In-situ-Detektion von O<sub>2</sub> mittels PLIF bei Drücken bis zu 16 bar [36]. Die Gasphasenkonzentrationen der OH-Radikale und des O<sub>2</sub> wurde mit einer zweidimensionalen Auflösung mittels PLIF detektiert und anschließend zur Validierung von berechneten Konzentrationsprofilen verwendet. Aufgrund des zunehmenden Quenchings waren die OH-Radikale nur unterhalb von 5 bar mittels PLIF detektierbar. Für Drücke oberhalb von 5 bar wurde ausschließlich die Fluoreszenz von O<sub>2</sub> detektiert. Zusätzlich wurden durch Ramanmessungen die Konzentrationen der Gasphasenkomponenten O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O entlang der Höhe des Kanals gemessen.

Zetterberg et al. nutzen erstmalig PLIF zur Anregung von CO<sub>2</sub> während der katalytischen Oxidation von CO oberhalb eines Rhodium-Katalysators. Durch eine Kalibrierung der LIF-Signale bei bekannten CO<sub>2</sub>-Konzentrationen konnten die in-situ-gemessenen Signale anschließend quantifiziert werden [37]. Erst kürzlich demonstrierten Ulpts et al. die Anwendbarkeit der NMR-Spektroskopie (*nuclear magnetic resonance*) zur Untersuchung von Gasphasenreaktionen mit einer zweidimensionalen räumlichen Auflösung im Inneren eines Festbettreaktors [38]. Die Ergebnisse zeigen die räumliche Konzentrationsverteilung von Ethan während der ablaufenden Hydrierungsreaktion. In den Reaktor eingebaute, mit Ethylenglycol gefüllte, Glaskapseln wurden dazu verwendet, die Temperaturen am Ein- und Ausgang des Reaktors zu bestimmen.

Die in dieser Arbeit verwendete Messtechnik der planaren laserinduzierten Fluoreszenz ermöglicht es erstmalig die in der Abgaskatalyse relevante Reaktion von



mit einer zweidimensionalen Auflösung auf nichtinvasive Weise oberhalb eines Platinkatalysators quantitativ zu untersuchen.



## Kapitel 2

### Theoretische Grundlagen

In den folgenden Abschnitten werden die theoretischen Grundlagen zur laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) und der heterogenen Katalyse beschrieben. Detaillierte Beschreibungen zu den Grundlagen der verwendeten spektroskopischen Methode sowie der heterogenen Katalyse findet sich in der gängigen Literatur [39–45].

#### 2.1 Katalyse

In den meisten technischen Verfahren werden Katalysatoren eingesetzt, um chemische Reaktionen durchzuführen. Schätzungsweise werden gegenwärtig bereits 70% aller industriellen chemischen Prozesse mit Hilfe von Katalysatoren durchgeführt. Bei modernen chemischen Verfahren sind Katalysatoren sogar bei über 90% der Prozesse beteiligt [44].

Die Definition der Katalyse, wie sie auch heute noch allgemein gültig ist, geht auf Wilhelm Ostwald zurück: „Ein Katalysator ist ein Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert“ [43]. Demnach hat ein Katalysator auch keinen Einfluss auf die Thermodynamik einer Reaktion.

Prinzipiell lässt sich der Bereich der Katalyse in die heterogene Katalyse und die homogene Katalyse unterteilen. Als heterogene Katalyse werden Reaktionen bezeichnet, bei denen der Katalysator und die Reaktanden in verschiedenen Phasen vorliegen. Häufig liegt der Katalysator dabei in fester Phase vor, während sich die Reaktanden in der fluiden Phase befinden. Bei der homogenen Katalyse liegen sowohl die Reaktanden als auch der Katalysator in der gleichen, meist fluiden, Phase vor. Dadurch ergibt sich bei der homogenen Katalyse der Vorteil, dass keine Stofftransporthemmungen auftreten. Im Gegensatz dazu müssen die homogenen Katalysatoren mit aufwändigen Maßnahmen von den Produkten abgetrennt werden, was bei der heterogenen Katalyse nicht notwendig ist. Aus diesem Grund sind die

## *Kapitel 2 Theoretische Grundlagen*

heterogenen Katalysatoren in den industriellen Anwendungen auch am meisten verbreitet [43, 44].

Das Wirkungsprinzip eines Katalysators beruht auf der Beschleunigung einer chemischen Reaktion. Es ist also möglich, den Ablauf, die Selektivität und den Umsatz von chemischen Reaktionen zu beeinflussen, solange noch nicht das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wurde. Hierfür bildet sich zuerst eine metastabile Bindung oder ein Komplex zwischen dem Katalysator und einem Edukt. Aus diesem Zwischenprodukt kann dann unter milderer Bedingungen das Produkt unter Freisetzung des Katalysators entstehen. Die Beschleunigung der Reaktion geschieht also durch eine Verknüpfung oder einen Bruch der chemischen Bindungen von den reagierenden Molekülen. Theoretisch wird der Katalysator in diesem Prozess nicht verbraucht. In der Realität kann aus vielerlei Gründen der Katalysator unter den Bedingungen der Reaktion irreversible chemische oder physikalische Veränderungen erfahren und damit deaktiviert werden [43].

Die tatsächlich ablaufenden Reaktionsmechanismen sind in der Katalyse sehr vielfältig. Dennoch ist es möglich, eine allgemein gültige Beschreibung der katalytischen Beschleunigung von einer Reaktion mithilfe der sogenannten Aktivierungsenergie  $E_A$  aufzustellen. Hierfür ist es notwendig, den zeitlichen Verlauf einer Reaktion zu betrachten, welcher sich anhand der Kinetik beschreiben lässt.

### 2.1.1 Kinetik chemischer Reaktionen

Für eine einfache chemische Reaktion des Typs:



lassen sich die Änderungen der Stoffmengen  $dn$  unmittelbar mit der Zunahme der Reaktionslaufzahl  $d\xi$  in Beziehung setzen [41, 43]:

$$d\xi = \nu_A^{-1} dn_A = \nu_B^{-1} dn_B = \nu_C^{-1} dn_C = \nu_D^{-1} dn_D, \quad (2-2)$$

$$\text{mit } d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}. \quad (2-3)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist definiert als die Geschwindigkeit  $d\xi/dt$  bezüglich der Zunahme der Reaktionslaufzahl. Damit ergibt sich für die Geschwindigkeit der Stoffmengenänderung  $n_i$ :

$$\frac{d\xi}{dt} = \nu_i^{-1} \frac{dn_i}{dt}. \quad (2-4)$$

Für den Fall, dass sich das Volumen während der Reaktion nicht ändert, ist auch die folgende Definition gültig:

$$V^{-1} \frac{d\xi}{dt} = \nu_i^{-1} \frac{d(n_i/V)}{dt} = \nu_i^{-1} \frac{dc_i}{dt}. \quad (2-5)$$

Wird die Reaktionsgeschwindigkeit allgemein mit  $r$  und die Konzentration einer Spezies A mit  $[A]$  bezeichnet, so ergibt sich:

$$r = \nu_A^{-1} \frac{d[A]}{dt} = \nu_B^{-1} \frac{d[B]}{dt} = \nu_C^{-1} \frac{d[C]}{dt} = \nu_D^{-1} \frac{d[D]}{dt}. \quad (2-6)$$

Da die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Häufigkeit der Stöße zwischen den Reaktanten ist, ist diese auch proportional zu den jeweiligen Konzentrationen. Häufig wird hierfür ein Potenzansatz verwendet, woraus sich für die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  Folgendes ergibt:

$$r = k[A]^a[B]^b. \quad (2-7)$$

Die Exponenten  $a$  und  $b$  beschreiben die Ordnung der Reaktion in Bezug auf die Komponenten A und B. Die Summe aller Exponenten ergibt die Gesamtordnung der Reaktion. Hierbei ist  $k$  die formale Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, deren Temperaturabhängigkeit

## Kapitel 2 Theoretische Grundlagen

durch einen Arrhenius-Ansatz näherungsweise quantitativ beschrieben werden kann:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}}, \quad (2-8)$$

mit  $k_0$ : präexponentielle Faktor;  $E_A$ : Aktivierungsenergie;  $R$ : Gaskonstante;  $T$ : Temperatur. Die Aktivierungsenergie ist dabei die notwendige Energie, die aufgewendet werden muss, um die Edukte umzusetzen. Abbildung 2.1 zeigt die schematische Darstellung des Energie-diagramms einer Reaktion entlang der Reaktionskoordinate auf der Potentialhyperfläche. Die Aktivierungsenergie  $E_{A1}$ , die benötigt wird für den Fall, dass kein Katalysator an der Reaktion beteiligt ist, liegt dabei wesentlich höher als die Aktivierungsenergie  $E_{A2}$  mit Katalysator. Dadurch kann die Reaktion mit Katalysator schneller und zu milderem Bedingungen (z.B. geringeren Temperaturen) ablaufen als die unkatalysierte Reaktion.

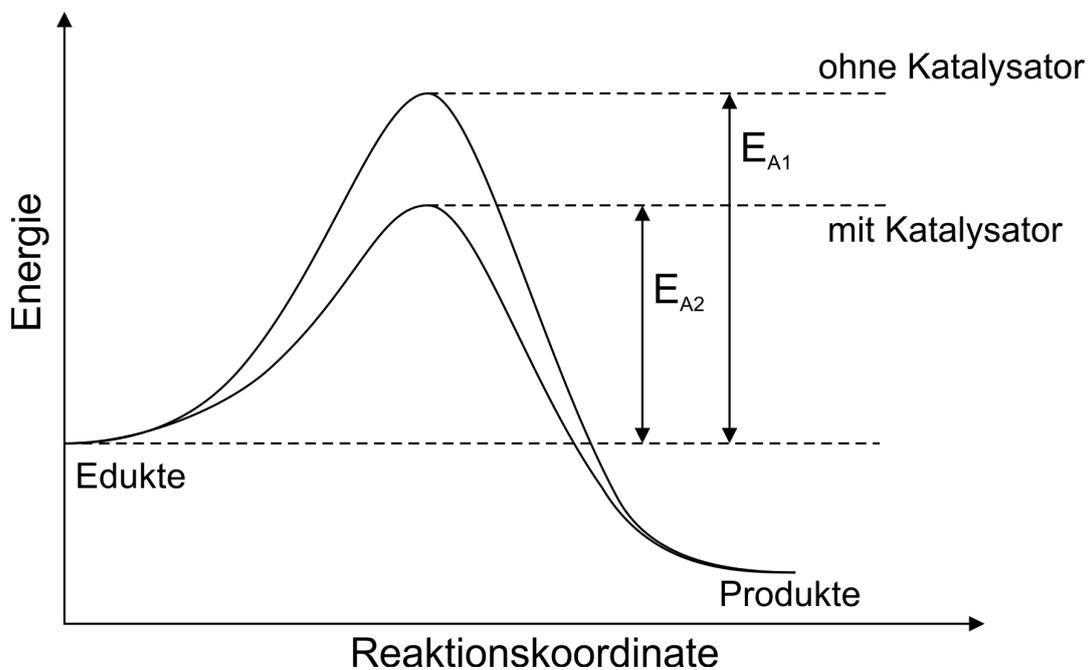


Abbildung 2.1: Energieänderung bei Reaktion ohne und mit Katalysator. Angelehnt an [43].

### 2.1.2 Heterogen katalysierte Gasreaktionen

Die heterogene Katalyse von Gasreaktionen findet in vielen großtechnischen Verfahren, wie beim Doppelkontaktverfahren zur Herstellung von Schwefelsäure, beim Haber-Bosch-Verfahren zur Synthese von Ammoniak oder auch beim katalytischen Cracken in der Erd-

ölverarbeitung beispielsweise durch das Fluid Catalytic Cracking (FCC) oder auch Hydrocracken, Anwendung [43]. Die hierbei eingesetzten Katalysatoren sind in der Regel Feststoffe, häufig Edelmetalle oder Übergangsmetalle. Da die Reaktion der Reaktanden an der Oberfläche des Katalysators erfolgt, sollen diese Feststoffkatalysatoren eine möglichst große spezifische Oberfläche haben. Poröse Stoffe, die eine große innere Oberfläche aufweisen, sind beispielsweise Aluminiumoxid, Aktivkohle oder auch Zeolithe. Sind diese Stoffe selbst katalytisch aktiv, so können sie als sogenannte Vollkatalysatoren eingesetzt werden [43].

In den meisten Fällen haben die katalytisch aktiven Substanzen allerdings keine poröse Struktur oder eine besonders große Oberfläche. Um auch hier die Katalysatorwirkung bestmöglich auszunutzen, werden diese Stoffe in fein verteilter Form auf einen porösen Träger (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) aufgebracht. Diese Art der Katalysatoren werden als Trägerkatalysatoren bezeichnet. Die in dieser Arbeit verwendeten Dieseloxydationskatalysatoren gehören zu eben diesen Trägerkatalysatoren.

Dadurch, dass der heterogene Katalysator in einer anderen Phase vorliegt als die Reaktanden, können zusätzliche Stofftransporthemmungen auftreten, die berücksichtigt werden müssen. Bevor ein Edukt am katalytisch-aktiven Zentrum reagieren kann, muss es zuerst durch innere und äußere Transportvorgänge dorthin gelangen. Eine Reaktion an einem porösen Feststoffkatalysator kann insgesamt in sieben Schritte gegliedert werden. Abbildung 2.2 zeigt diese Teilschritte schematisch für ein poröses Katalysatorkorn:

- 1 Äußerer Stofftransport des Reaktanden (Filmdiffusion)
- 2 Innerer Stofftransport des Reaktanden (Porendiffusion)
- 3 Adsorption des Reaktanden am aktiven Zentrum
- 4 Chemische Reaktion zum Produkt
- 5 Desorption des Produkts
- 6 Innerer Stofftransport des Produkts (Porendiffusion)
- 7 Äußerer Stofftransport des Produkts (Filmdiffusion)

Die Teilschritte (1) und (7) beschreiben den äußeren diffusiven Stofftransport des Edukts beziehungsweise des Produkts durch die hydrodynamische Grenzschicht. Der Transportwiderstand konzentriert sich hierbei auf die Dicke der Grenzschicht. Im stationären Zustand

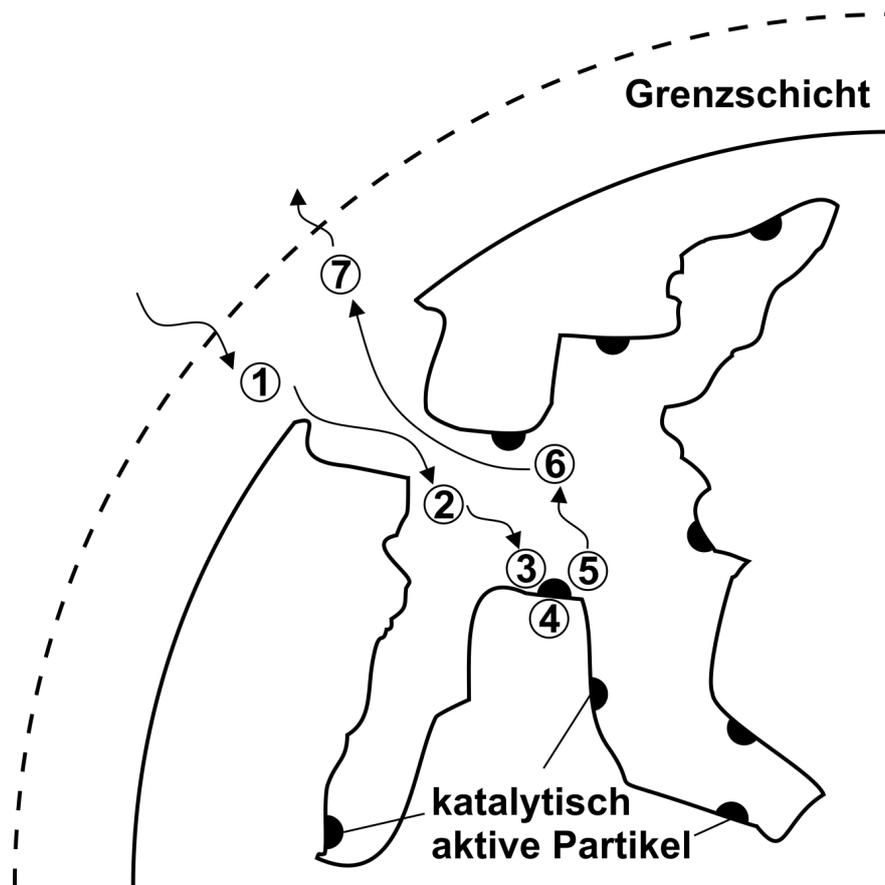


Abbildung 2.2: Teilschritte einer Reaktion in einem porösen Katalysatorkorn. Angelehnt an [43].

muss demnach die effektive Reaktionsgeschwindigkeit gleich dem diffusiven Stofftransport durch die Grenzschicht sein.

Der innere Stofftransport, welcher durch die Teilschritte (2) und (6) beschrieben wird, veranschaulicht den Diffusionsprozess in den Poren des Katalysatorkorns. Innerhalb des porösen Katalysatorkorns kann es zu stark ausgebildeten Konzentrationsgradienten kommen, wenn die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit der Oberflächenreaktion um ein Vielfaches schneller abläuft als der diffusive Stofftransport. Abhängig von Knudsen-Zahl  $Kn = \frac{\lambda}{l}$  - mit  $\lambda$ : mittlere freien Weglänge und  $l$ : Porendurchmesser - kann zwischen der freien Molekularströmung ( $Kn \geq 2$ ), der Knudsen-Strömung ( $2 \geq Kn \geq 0.1$ ), der Gleitströmung ( $0.1 \geq Kn \geq 0.01$ ) und der Kontinuumsströmung ( $0.01 \geq Kn$ ) innerhalb des porösen Mediums unterschieden werden.

Die Adsorptions- (3) und Desorptionsprozesse (5) der jeweiligen Edukte und Produkte finden im Inneren der Pore statt, wobei bei der Adsorption zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden wird. Bei der Physisorption wirken ausschließlich schwache Van-

der-Waals-Kräfte mit einer Adsorptionsenthalpie von ca. 20 kJ/mol [46]. Die Chemisorption hingegen beruht auf der Bildung von chemischen Bindungen zwischen den Molekülen der Gasphase und dem Festkörperkatalysator. Typische Adsorptionsenthalpien der Chemisorption liegen mit ca. 200 kJ/mol deutlich höher als bei Physisorption [46].

Die eigentliche chemische Reaktion (4) findet auf der Oberfläche eines katalytisch aktiven Partikels statt. Mechanistisch wird prinzipiell zwischen zwei verschiedenen Reaktionsabläufen unterschieden:

- *Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus*: Hiernach werden zwei Reaktanden A und B an benachbarten Plätzen der Katalysatoroberfläche durch Chemisorption gebunden und reagieren anschließend miteinander. Die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  ist damit proportional zum Produkt der Bedeckungsgrade  $\Theta_A$  und  $\Theta_B$  [41, 46, 47]

$$r = k\Theta_A\Theta_B. \quad (2-9)$$

- *Eley-Rideal-Mechanismus*: Hierbei reagiert ein Gasphasen-Teilchen B mit einem adsorbierten Teilchen A. Damit ist die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von Bedeckungsgrad  $\Theta_A$  und dem Partialdruck  $p_B$  [41, 46, 47]:

$$r = k\Theta_A p_B. \quad (2-10)$$

Für eine vollständige Beschreibung des Reaktionsablaufs innerhalb eines Katalysatorkorns müssen die inneren und äußeren Transportprozesse mit der Kinetik der chemischen Reaktion auf der Katalysatoroberfläche kombiniert werden. Die beobachtete Reaktion kann folglich aufgrund des Massentransportes oder der Kinetik limitiert sein.

### 2.1.3 Dieseloxydationskatalysator - DOC

Bei den in dieser Arbeit verwendeten kommerziellen Katalysatoren handelt es sich um Dieseloxydationskatalysatoren - DOCs (diesel oxidation catalysts). Ihre allgemeine Funktionsweise und Zusammensetzung wird im Folgenden genauer beschrieben und erläutert.

Der DOC ist ein integraler Bestandteil aller heutigen Diesel-Abgasnachbehandlungssysteme. Seine primären Aufgaben sind die Oxidation von CO, unverbrannten Kohlenwasserstoffen und NO zu NO<sub>2</sub>. Die Oxidation zum NO<sub>2</sub> ist wünschenswert, da es sich beispielsweise

## *Kapitel 2 Theoretische Grundlagen*

mit einem Speicherkatalysator aus dem Abgas entfernen lässt. Das Betriebsverhalten und die Leistung des Katalysators hängen dabei unter anderem von den verwendeten Edelmetallen und deren Eigenschaften (Oxidationszustand, Partikelgröße und Dispersion) sowie vom so genannten Washcoat (Material, Adsorptionseigenschaften, Porengröße) ab [48]. Einen zusätzlichen Einfluss auf die Katalysatorleistung haben die Betriebsbedingungen wie Temperatur und Gasphasenzusammensetzung.

### **Aufbau eines DOCs**

DOCs bestehen heute im Allgemeinen aus einem monolithischen, meist wabenförmigen Keramik- oder Metallträger, dessen Kanäle mit einem oxidischen Material, dem Washcoat beschichtet sind. Die am häufigsten verwendete Keramik zur Herstellung von DOCs ist Cordierit. Aufgrund ihrer geringen Porosität haben keramische Monolithe zwar eine hohe mechanische und thermische Stabilität, gleichzeitig besitzen sie dadurch nur eine geringe spezifische Oberfläche. Da sich eine große Oberfläche allerdings positiv auf die Katalysatorleistung auswirkt, wird ein zusätzliches Material auf den Keramikträger aufgebracht. Diese zusätzliche Beschichtung zeichnet sich durch eine sehr große spezifische Oberfläche aus und wird allgemein als Washcoat bezeichnet. Häufig verwendete Washcoatmaterialien sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  oder auch Zeolithe [48, 49]. Abbildung 2.3 zeigt den typischen Aufbau eines Abgaskatalysators, wie er auch beim DOC realisiert ist. Der wabenförmige Keramikträger ist allgemein in einem Metallgehäuse (Canning) untergebracht, um das System vor äußeren Beschädigungen zu schützen. Zwischen dem Monolithen und dem Gehäuse dient eine Matte zum einen der thermischen Isolation und zum anderen der bruchfesten Lagerung. Der Wabenkörper besteht aus mehreren parallelen Kanälen, die vom Abgas durchströmt werden. Charakteristisch für die Monolithe ist hierbei, dass sie einen sehr geringen Strömungswiderstand aufweisen. Die Form der Kanäle variiert zwischen rechteckig, dreieckig oder hexagonal.

### **Washcoat und Edelmetalle**

Die große spezifische Oberfläche vom Washcoat ermöglicht eine hohe Dispersion der katalytisch-aktiven Edelmetallpartikel. Das häufig verwendete  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hat beispielsweise eine spezifische Oberfläche von 50-250  $\text{m}^2/\text{g}$  und ist bis zu Temperaturen von 1000 °C sta-

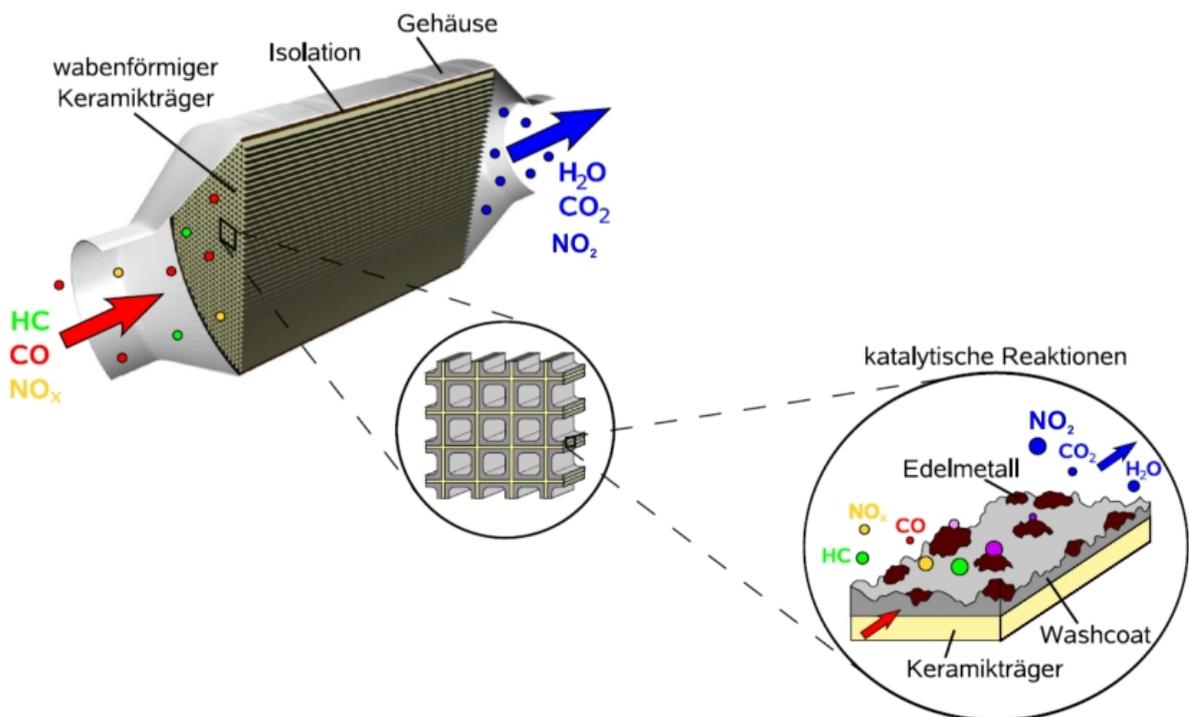


Abbildung 2.3: Aufbau eines typischen Abgaskatalysators. Bild adaptiert aus [50].

bil [51]. Eine Veränderung der Oberfläche, der Porengröße oder auch der thermischen Stabilität durch die Wahl unterschiedlicher Washcoatmaterialien hat einen direkten Einfluss auf die katalytische Aktivität. Der Washcoat kann aber auch die Aktivität der aufgetragenen Edelmetallpartikel beeinflussen.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  sind beispielsweise beides acide Verbindungen, verringern damit die Elektronendichte der Edelmetalle und haben dadurch einen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators [52–54]. Die am häufigsten verwendeten Edelmetalle in Dieseloxydationskatalysatoren sind Platin und Palladium. Beide Edelmetalle kommen auch im Dreiwegekatalysator als Oxidationskomponente zum Einsatz. Platin ist hierbei allgemein das aktivere Edelmetall, da es die Oxidation von höheren Kohlenwasserstoffen besser katalysiert als Palladium und gleichzeitig eine höhere Resistenz gegenüber dem typischen Katalysatorgift  $\text{SO}_2$  aufweist [48]. Die thermische Stabilität der Platinpartikel ist allerdings geringer als die von Palladium. Das Sintern bei erhöhten Temperaturen verursacht bei Platin eine verstärkte Katalysatordeaktivierung. Dabei nimmt die Edelmetalldispersion der gealterten Platinkatalysatoren im Vergleich zu Palladiumkatalysatoren sehr viel stärker ab [55, 56]. Unter oxidierenden Atmosphären ( $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ) bilden sich Platin- und Palladiumoxide, welche unterschiedliche Aktivitäten aufweisen. Die Platinoxide zeigen generell eine geringere Aktivität bezüglich der Kohlenwasserstoffoxidation und der

NO-Oxidation [57]. In Anwesenheit von NO können Platinoxide allerdings durch das NO reduziert werden, was zu einem Bei den Palladiumoxiden hingegen zeigt sich eine erhöhte Aktivität in Hinblick auf die Oxidationsreaktionen im Vergleich zum metallischen Palladium [58].

## 2.2 Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)

Das Prinzip der laserinduzierten Fluoreszenz basiert auf den im Abschnitt 2.3 beschriebenen Prinzipien der Absorption und Emission von Strahlung mit Atomen beziehungsweise Molekülen. Mittels Laserstrahlung einer geeigneten Wellenlänge wird ein Molekülübergang angeregt und die daraus resultierende spontane Emission beziehungsweise Fluoreszenz ist anschließend detektierbar. Da es sich hierbei um eine emissionsspektroskopische Methode handelt, können wesentlich niedrigere Spezieskonzentrationen detektiert werden als mit Absorptionmesstechniken. Um quantitative Fluoreszenzmessungen eines spezifischen Moleküls durchführen zu können, müssen einige grundsätzliche Kriterien erfüllt sein:

- Das Emissionsspektrum des zu untersuchenden Moleküls muss bekannt sein.
- Die Absorptionsbanden des Moleküls müssen mit einem durchstimmbaren Laser zugänglich sein.
- Die Lebensdauer  $\tau$  des angeregten Zustandes beziehungsweise die Rate der spontanen Emission  $A_{21}$  muss bekannt sein.
- Die Entvölkerung des angeregten Zustandes durch strahlungslose Prozesse, wie der Stoßdeaktivierung (*Quenching*), Photodissoziation etc., müssen berücksichtigt werden.

Zur Quantifizierung des Fluoreszenz-Signals erfolgt die mathematische Beschreibung nach Eckbreth [39].

### 2.2.1 Mathematische Beschreibung LIF

Unter Annahme eines einfachen Zwei-Energieniveau-Modells (Abbildung 2.7) können Moleküle durch Absorption von Licht geeigneter Wellenlänge vom energetischen Grundzustand  $N_1$  in einen elektronisch angeregten Zustand  $N_2$  gelangen. Gleichermaßen können Moleküle aus dem angeregten Zustand  $N_2$  durch spontane Emission, stimulierte Emission und Quenching in den Grundzustand zurück gelangen. Für die zeitliche Änderung der Besetzung beider Zustände  $N_1$  und  $N_2$  gilt folglich:

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 b_{12} + N_2 (b_{21} + A_{21} + Q_{21}) \quad (2-11)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 b_{12} - N_2 (b_{21} + A_{21} + Q_{21}), \quad (2-12)$$

mit den Übergangsraten für Absorption  $b_{12}$  und stimulierte Emission  $b_{21}$ . Diese stehen mit den Einsteinkoeffizienten über

$$b_{ij} = \frac{B_{ij} I_\nu}{c} \quad (2-13)$$

in Relation. Hierbei ist  $I_\nu$  die spektrale Laserintensität und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Da sich alle Moleküle in einem der beiden möglichen Zustände befinden müssen, gilt:

$$\frac{dN_1}{dt} + \frac{dN_2}{dt} = \frac{d}{dt}(N_1 + N_2) = 0 \quad (2-14)$$

und folglich

$$N_1 + N_2 = \text{const.} = N_1^0. \quad (2-15)$$

$N_1^0$  beschreibt nun die Population des Grundzustandes vor der Anregung durch die Laserstrahlung unter der Annahme, dass die Population des angeregten Zustandes anfänglich  $\sim 0$  war. Für die in dieser Arbeit verwendeten Reaktionsbedingungen ist diese Annahme gültig, da sich nahezu alle Moleküle zunächst im elektronischen Grundzustand befinden. Die zeitliche Änderung der Population des angeregten Zustandes  $N_2$  lässt sich für ein einfaches Zwei-Energieniveau-System analytisch lösen:

$$N_2(t) = \frac{b_{12} N_1^0}{r} (1 - e^{-rt}), \quad (2-16)$$

## Kapitel 2 Theoretische Grundlagen

mit  $r = b_{12} + b_{21} + A_{21} + Q_{21}$  und  $N_2(t = 0) = 0$ . Solange  $rt \ll 1$  gilt, baut sich die Population linear mit der Zeit auf:

$$N_2(t) = b_{12}N_1^0 t. \quad (2-17)$$

Sobald  $rt > 1$  gilt, befindet  $N_2$  in einem stationären Zustand:

$$N_2 = \frac{b_{12}N_1^0}{r}. \quad (2-18)$$

Bei Erreichen des stationären Zustandes wird die Stärke des Fluoreszenzsignals proportional zur Besetzung des angeregten Zustandes  $N_2$  und der Übergangsrate durch spontane Emission  $A_{21}$  sein. Unter Berücksichtigung von Gl. 2–13 und Gl. 2–18 ergibt sich damit für  $N_2$ :

$$N_2 = N_1^0 \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \frac{1}{1 + \frac{I_{sat}^\nu}{I_\nu}}, \quad (2-19)$$

mit

$$I_{sat}^\nu = \frac{(A_{21} + Q_{21})c}{B_{12} + B_{21}}. \quad (2-20)$$

Da die Stärke des Fluoreszenzsignals  $F$  proportional zu  $N_2 A_{21}$  ist, lässt sie sich wie folgt exakt ausformulieren:

$$F = h\nu \frac{\Omega}{4\pi} l A N_1^0 \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \frac{A_{21}}{1 + \frac{I_{sat}^\nu}{I_\nu}}. \quad (2-21)$$

Hierbei ist  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum;  $\nu$  die Frequenz der emittierten Fluoreszenz;  $\Omega$  der Raumwinkel;  $A$  die Querschnittsfläche des Laserstrahls und  $l$  die axiale Ausdehnung entlang der Strahlrichtung, welche zur gemessenen Fluoreszenz beiträgt.

### 2.2.2 Lineares Regime

Für niedrige Laserintensitäten, also  $I_\nu \ll I_{sat}^\nu$ , lässt sich Gl. 2–21 vereinfachen zu:

$$F = C N_1^0 B_{12} I_\nu \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}}, \quad (2-22)$$

mit

$$C = \frac{h\nu}{c} \frac{\Omega}{4\pi} l A. \quad (2-23)$$

Die unter der Konstanten  $C$  zusammengefassten Parameter müssen für einen gewählten experimentellen Aufbau nur anfänglich bestimmt werden, da sie im Verlauf des Experi-

ments konstant bleiben. Damit ergibt sich für das gemessene Fluoreszenzsignal eine lineare Abhängigkeit von der eingestrahlten Laserleistung. Der Term  $A_{21}/(A_{21}+Q_{21})$  wird auch als Fluoreszenzausbeute oder Quantenausbeute bezeichnet und ist bei Drücken  $\geq 1$  bar generell  $\ll 1$ .

Zur quantitativen Bestimmung der Teilchendichte  $N_1^0$  muss die eingestrahlte Laserleistung und die Quenchrage  $Q_{21}$  bestimmt werden. Eine Ermittlung oder Berechnung der Quenchrage kann allerdings beliebig kompliziert werden, da diese abhängig ist von der Temperatur, dem Druck, den jeweiligen spezifischen Stoßpartnern, und damit der chemischen Umgebung des angeregten Moleküls.

### 2.2.3 Gesättigtes Regime

Bei hohen Laserenergien, also  $I_\nu \gg I_{sat}^\nu$ , wird Gl. 2–21 zu:

$$F = h\nu \frac{\Omega}{4\pi} l A N_1^0 \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} A_{21} . \quad (2-24)$$

Aus Gl. 2–24 geht hervor, dass das Fluoreszenzsignal im gesättigten Regime unabhängig von der eingestrahlten Laserintensität und dem Quenching ist. Die Laserintensität ist allerdings nicht homogen über dem gesamten Querschnitt des Laserstrahls verteilt, weshalb die Erfüllung der Sättigungsbedingung  $I_\nu \gg I_{sat}^\nu$  im gesamten Messvolumen äußerst schwierig ist. Ein zusätzliches Problem zur räumlichen Erhaltung stellt die zeitliche Erhaltung der Sättigung dar, da es nicht möglich ist, die Sättigungsbedingung für die gesamte Dauer des Laserpulses zu erfüllen. In der Praxis wird deshalb meistens die Methode im linearen Regime verwendet.

Abbildung 2.4 zeigt das gemessene relative NO-Fluoreszenzsignal für verschiedene Laserenergien. Hier ist deutlich der Übergang vom linearen Regime in den gesättigten Zustand erkennbar. Eine weitere Erhöhung der eingestrahlten Laserenergie führt zu keiner Erhöhung des Messsignals. Die im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Experimente (bei  $p = 1$  atm) wurden im linearen Regime mit einer Laserenergie von  $\sim 2$  mJ durchgeführt.

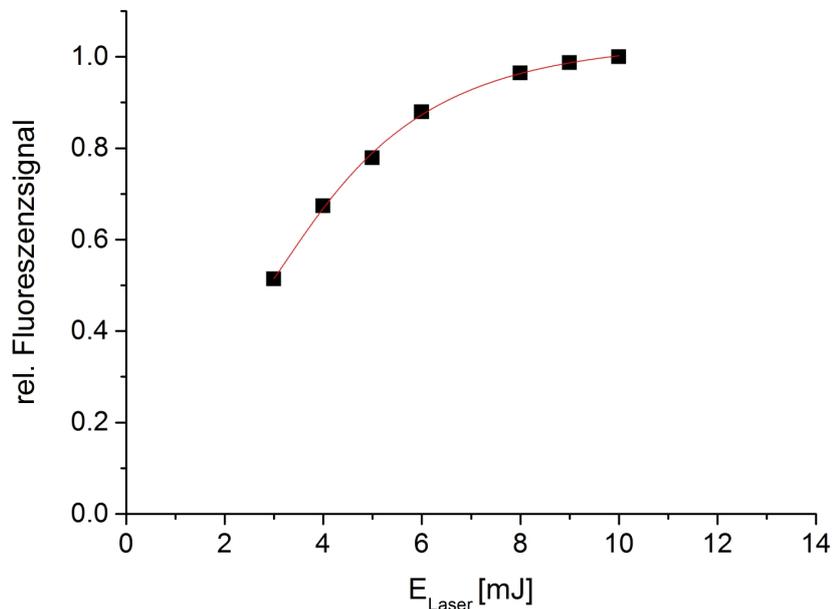


Abbildung 2.4: Sättigungskurve des NO-Fluoreszenzsignals in Abhängigkeit der ein-  
gestrahlten Laserenergie bei  $T = 295 \text{ K}$  und  $p = 1 \text{ atm}$ .

## 2.2.4 Quenching

Quenching beschreibt den strahlungslosen Übergang eines angeregten Moleküls in einen energetisch tiefer liegenden Zustand. Ausgelöst wird es durch Stöße mit anderen, in der Gasphase vertretenen, Molekülen. Dementsprechend kann ein Molekül, welches durch Quenching deaktiviert wurde, kein Photon abstrahlen und ist somit auch nicht detektierbar. Das gemessene Fluoreszenzsignal ist in der Konsequenz bei einer Konzentrationsbestimmung verfälscht, weshalb für eine quantitative Betrachtung der Einfluss des Quenchings berücksichtigt werden muss. In Abbildung 2.5 sind die verschiedenen Stoßprozesse, die bei dem gezeigten Übergang auftreten können, schematisch dargestellt. Ändert ein Molekül beispielsweise seinen Rotationszustand innerhalb des gleich bleibenden Vibrationszustandes durch einen induzierten Stoßprozess, so wird von einem rotational energy transfer (RET) gesprochen. Wenn sich zur Rotationsquantenzahl auch die Vibrationsquantenzahl ändert, dann handelt es sich um einen vibrational energy transfer (VET). Sowohl der RET als auch der VET verläuft strahlungslos, der elektronische Zustand des Moleküls ändert sich während des Überganges aber ebenso nicht. Die Betrachtung des gesamten Energietransferprozesses führt unter vereinfachten Bedingungen zu zwei Grenzfällen [59]. Ist das elektroni-

sche Quenching sehr viel schneller als der RET und VET, kann die Besetzung der durch die Laserstrahlung angeregten Zustände als eingefroren betrachtet werden. Für den Fall, dass die RET- und VET-Prozesse sehr viel schneller als das elektronische Quenching ablaufen, findet eine komplette Besetzung der benachbarten Rotations- und Schwingungsniveaus statt. Folglich wird das thermische Gleichgewicht der Boltzmann-Verteilungs-Zustände erreicht. Die Relaxationsraten für den RET-Prozess von NO mit atmosphärischen Gasen wurde von Lee et al. untersucht [60]. Die für Stickstoff bestimmte Relaxationsrate für den NO-Rotationszustand  $J = 11$  beträgt  $2.85 \cdot 10^{-10} [\text{cm}^3/\text{s}]$  und ist damit um etwa 3 Größenordnungen größer als die Relaxationsrate des elektronischen Quenchings  $\sim 10^{-13} [\text{cm}^3/\text{s}]$ . Da in allen durchgeführten Experimenten dieser Arbeit der Anteil an Stickstoff in der Gas Mischung  $>99\%$  beträgt, kann eine näherungsweise vollständige RET-Relaxation angenommen werden.

Aus Gl. 2–21 geht hervor, dass die Teilchendichte quantitativ aus dem im linearen Regime gemessenen Fluoreszenzsignal ermittelt werden kann, falls die Quenchraten bekannt ist. Da die Quenchraten  $Q_{21}$  mit der Häufigkeit der Stöße in der Gasphase zusammenhängt, wird sie von mehreren Faktoren beeinflusst:

- Druck
- Temperatur
- Chemische Umgebung des angeregten Moleküls

Die vollständige Bestimmung der Quenchraten für ein angeregtes Molekül ist folglich mit großem experimentellem Aufwand verbunden, da man die beeinflussenden Parameter beliebig variieren kann, insbesondere die Zusammensetzung der Gasphase, also die chemische Umgebung. Aus diesem Grund finden sich in der Literatur ausführliche Daten zum Quenching einfluss hauptsächlich zu den wichtigsten Spezies im Verbrennungsbereich: OH, NO und CH. Die gängige Methode zur experimentellen Bestimmung der Quenchraten ist die Messung der Abklingzeit von dem angeregten Zustand [61, 62]. Dieser Übergang kann mit einem exponentiellen Zeitgesetz beschrieben werden, wenn keine weitere Anregung durch den Laser erfolgt:

$$N_2(t) = N_2(\tau_{laser}) e^{-(A_{21} + Q_{21})t}, \quad (2-25)$$

mit  $\tau_{laser}$  = Länge des Laserpulses.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Quenchraten für ein vorliegendes System beruht

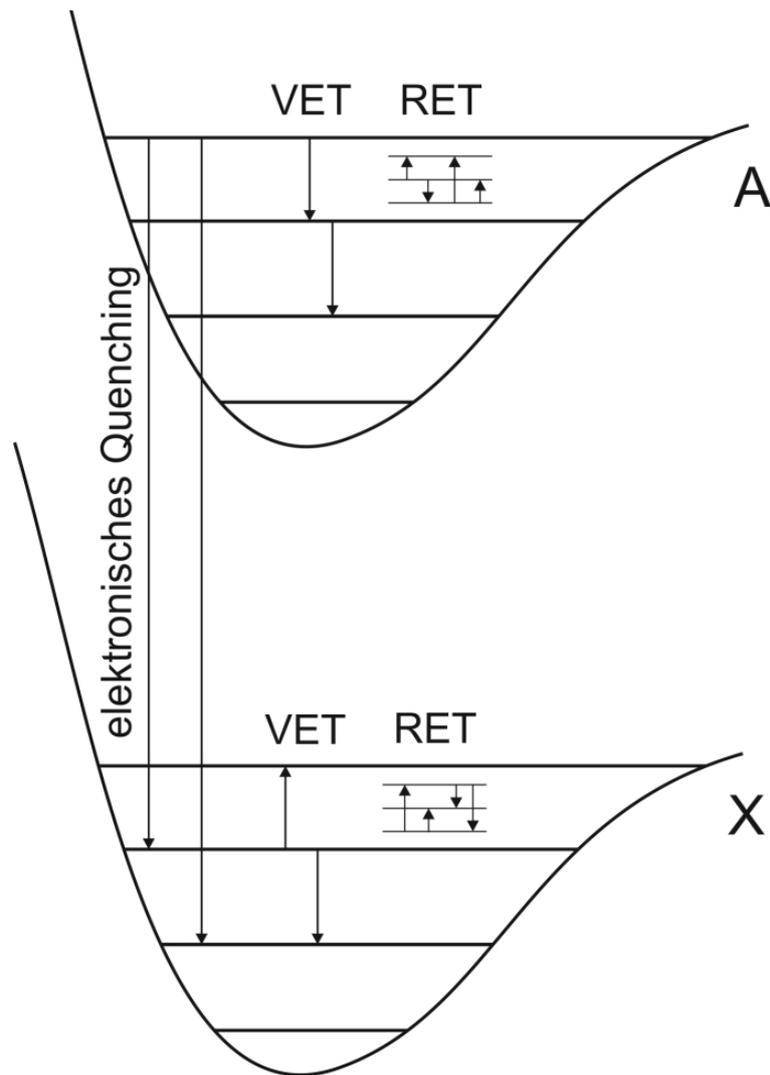


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der unterschiedlichen relevanten Stoßprozesse: elektronisches Quenching; vibrational energy transfer (VET) und rotational energy transfer (RET); adaptiert aus [59].

auf der Berechnung von [39]:

$$Q_{21} = \sum_i k_{q_i} n_i, \quad (2-26)$$

mit  $k_{q_i} = \sigma_{q_i} v_i$ , wobei  $(2-27)$

$$v_i = \sqrt{\frac{8k_b T}{\pi \mu}}. \quad (2-28)$$

Hierbei ist  $k_{q_i}$  der Quenching Ratenkoeffizient der deaktivierenden Spezies  $i$ ;  $n_i$  die Teilchendichte;  $\sigma_{q_i}$  der speziesabhängige Wirkungsquerschnitt;  $\mu$  die reduzierte Masse der sich

stoßenden Moleküle und  $v_i$  die mittlere Relativgeschwindigkeit der Spezies  $i$  und dem angeregten Molekül. Somit kann die Quenchrage wie folgt ausgedrückt werden

$$Q_{21} = \sum_i n_i \sigma_{qi} v_i. \quad (2-29)$$

Demnach ist es möglich, für ein gegebenes chemisches System die Quenchrage unter Verwendung der Quenching Ratenkoeffizienten zu berechnen. Der Wirkungsquerschnitt einer quencheden Spezies von NO ist dabei keine konstante Größe, sondern er ändert sich wie auch die Geschwindigkeit der Moleküle in Abhängigkeit von der Temperatur. Für das Molekül NO ist dieser für die in Verbrennungsprozessen am häufigsten auftretenden Quenchergase in der Literatur weitestgehend verfügbar. Eine Übersicht zu verschiedenen Quenchraten beziehungsweise Wirkungsquerschnitten von den für diese Arbeit relevanten Gasen finden sich in Nee [61], Settersten et al. [62], Drake [63] und Furlanetto [64]. In der Veröffentlichung von Settersten et al. [62] wird ein empirisches Modell vorgeschlagen, welches die temperaturabhängigen Wirkungsquerschnitte von wichtigen Quenchspezies für die NO-Stoßdeaktivierung beschreiben kann und mit Literaturwerten gute Übereinstimmungen hat. Die in dieser Arbeit relevanten Wirkungsquerschnitte der Quenchspezies NO, N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O wurden anhand dieses Modells berechnet und sind in Abbildung 2.6 dargestellt. Das unterschiedliche Verhalten der Wirkungsquerschnitte mit steigenden Temperaturen liegt an andersartigen Quenchingmechanismen der Stoßpartner, die in der Literatur noch nicht vollends geklärt sind. Beim Quenchingmechanismus von H<sub>2</sub>O werden sowohl Dipol-Dipol-Wechselwirkungen als auch die Bildung eines H<sub>2</sub>O-NO Komplexes diskutiert [62]. Der mit der Temperatur stetig zunehmende Wirkungsquerschnitt des N<sub>2</sub> wird bis zu Temperaturen von 1900 K sehr gut von den Harpoonmodell beschrieben, das Modell scheint aber für höhere Temperaturen zu versagen. Im Fall von N<sub>2</sub> geht man davon aus, dass die Deaktivierung des NO über vibrationsangeregte N<sub>2</sub> Moleküle erfolgt [62, 65]. Zur quantitativen Bestimmung der NO-Konzentrationen wurde in dieser Arbeit der Einfluss des Quenchings unter Zuhilfenahme der angegebenen Literaturwerten für das Reaktionssystem berechnet.

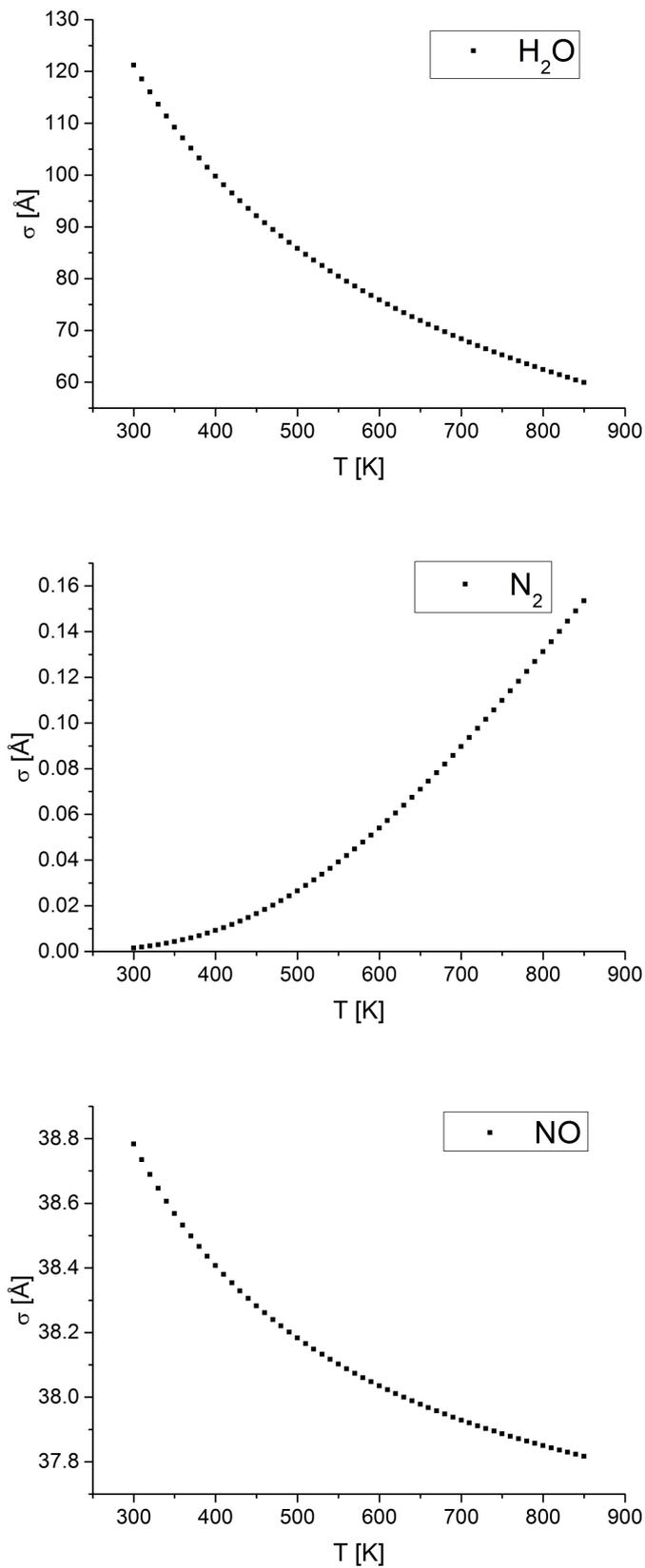


Abbildung 2.6: Berechnete Wirkungsquerschnitte nach dem Modell von Settersten et al [62].

## 2.3 Absorption und Emission

Kommt es zur Interaktion eines Photons mit einem Atom oder Molekül, so besteht eine vom jeweiligen Atom oder Molekül abhängige Übergangswahrscheinlichkeit, dass dieses elektronisch angeregt wird. Vorausgesetzt wird hierbei, dass die Energie des Photons gleich der Energiedifferenz der beiden Energieniveaus  $\Delta E$  ist:

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \Delta E \quad (2-30)$$

Diese Energiedifferenz entspricht der Differenz des jeweiligen energetischen Grundzustands, aus welchem angeregt wird, und dem zugehörigen angeregten Zustand. Die Energie des Photons ist dabei direkt proportional zu seiner Frequenz  $\nu$  beziehungsweise seiner Wellenlänge  $\lambda$ . Durch eine Wellenlängenänderung des eingestrahnten Photons lassen sich somit Übergänge von unterschiedlichen Energiedifferenzen anregen. In diesem Fall spricht man von Absorption und die gesamte Energie des Photons wird auf das Atom oder Molekül übertragen. Der angeregte Zustand besitzt eine endliche Lebensdauer  $\tau$  und der Übergang zurück in den energetisch bevorzugten Grundzustand kann durch drei verschiedenen Mechanismen erfolgen:

- 1) Das angeregte Atom oder Molekül kann ohne äußere Einwirkung durch Emission eines Photons wieder in den Grundzustand relaxieren. Diesen Prozess nennt man allgemein *spontane Emission*. Der genaue Zeitpunkt dieses Prozesses ist nicht vorhersagbar. Es kann lediglich eine Angabe zu einer mit der Zeit exponentiell abnehmenden Wahrscheinlichkeit gemacht werden, dass die Emission innerhalb einer bestimmten Zeitspanne erfolgen wird.
- 2) Unter Einwirkung eines weiteren Photons kann der Übergang des angeregten Zustandes in den Grundzustand induziert werden. Dieser Prozess wird *stimulierte Emission* genannt. Das neu erzeugte Photon hat dann die gleiche Energie und Wellenlänge wie das eingefallene Photon und wird in die gleiche Richtung emittiert wie das eingefallene.
- 3) Das Atom oder Molekül gibt seine Energie ganz oder teilweise durch Stöße mit anderen Atomen oder Molekülen ab. Diese Art des Übergangs ist strahlungslos und wird

auch als *Quenching* bezeichnet. Das Quenching spielt eine besondere Rolle bei der Methode der laserinduzierten Fluoreszenz.

- 4) Das angeregte Atom oder Molekül kann ohne eine Änderung der Spinnultiplizität über die *innere Umwandlung* (*internal conversion*) strahlungslos in einen tiefer liegenden elektronischen Zustand relaxieren. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Übergangs ist besonders hoch in der Nähe eines Schnittpunkts der Potenzialkurven zweier elektronischer Zustände.
- 5) Ändert sich bei einem strahlungslosen Übergang in einen tiefer liegenden elektronischen Zustand die Spinnultiplizität (Singulett-Zustand  $\rightarrow$  Triplett-Zustand) spricht man vom *Intersystem crossing*. Diese Art des Übergangs ist nach den Auswahlregeln eigentlich verboten, wird aber in der Gegenwart schwerer Atome bei starker Spin-Bahn-Kopplung dennoch beobachtet. Aus dem Triplett-Zustand kann das angeregte Molekül durch spontante Emission eines Photons in den Singulett-Grundzustand relaxieren. Da dieser Übergang ebenfalls verboten ist, kann die Emission des Lichts über Minuten bis Stunden beobachtet werden. Diese Art der Emission nennt man Phosphoreszenz.

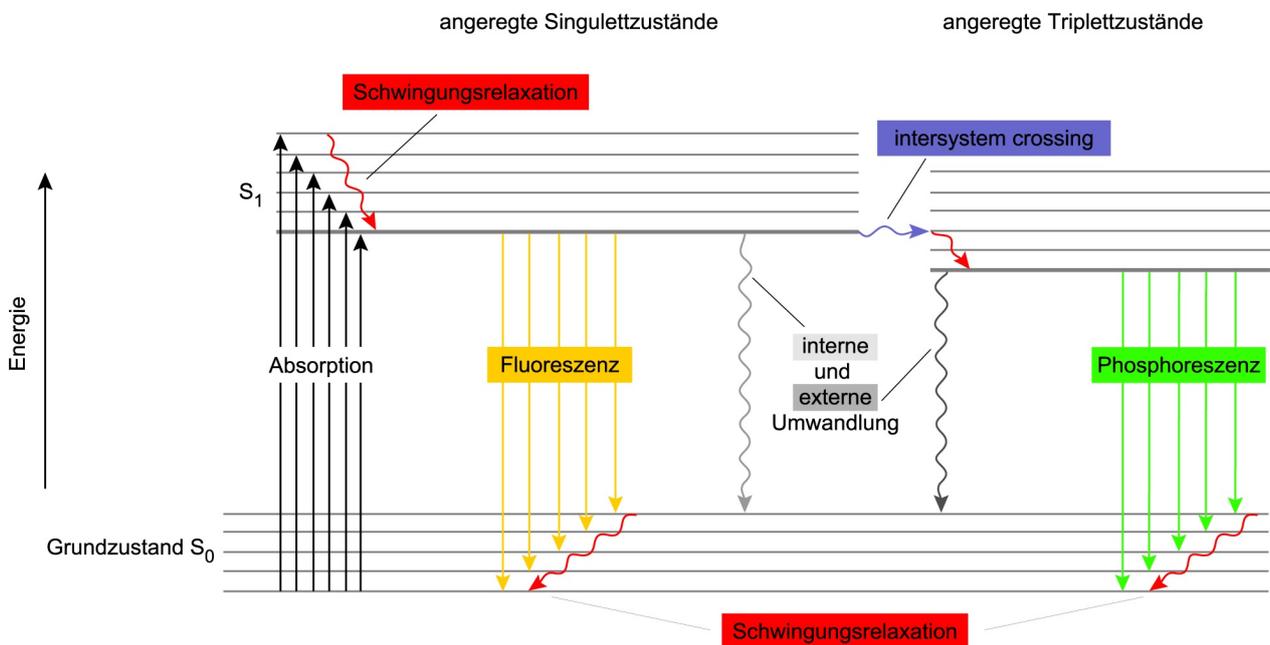


Abbildung 2.7: Jablonski-Termschema zur Veranschaulichung der möglichen Molekülübergänge bei Wechselwirkung mit Licht [66].

Die Abbildung 2.7 veranschaulicht die möglichen Übergänge angeregter Zustände. Spin-erlaubte Übergänge zurück in den Grundzustand werden allgemein als Fluoreszenz definiert. Die typische Lebensdauer dieses angeregten Zustands beträgt einige Nano- bis Mikrosekunden. Spin-verbotene Übergänge hingegen können eine Lebensdauer von Sekunden bis hin zu Stunden haben und werden als Phosphoreszenz bezeichnet.

## 2.4 Linienverbreiterung

Bei der Betrachtung der Absorption oder Emission von Licht zeigt sich, dass die spektrale Linienbreite eines solchen Überganges nicht unendlich schmal ist. Dieser Effekt wird allgemein als Linienverbreiterung bezeichnet. Insgesamt gibt es drei unterschiedliche Effekte, die zur Verbreiterung von Spektrallinien beitragen. Die natürliche Linienverbreiterung, die Druckverbreiterung und die Dopplerverbreiterung. Abhängig von den gewählten experimentellen Bedingungen können diese Effekte in der Praxis oft einander überlagert sein und müssen daher gegebenenfalls bei der Anregung von Molekülen berücksichtigt werden.

### 2.4.1 Natürliche Linienverbreiterung

Die natürliche Linienverbreiterung beeinflusst sämtliche Spektrallinien. Sie resultiert direkt aus der Heisenbergschen Unschärferelation, nach der ein Übergang mit einer endlichen Lebensdauer keinen scharfen Energiewert besitzen darf. Dies führt zu einer Energieverteilung und folglich zu einer Frequenzverteilung in Emissions- und Absorptionslinien. Tatsächlich ist die natürliche Linienverbreiterung in der Praxis meist sehr viel kleiner als die Doppler- oder Druckverbreiterung und somit vernachlässigbar. Die Intensitätsverteilung kann über eine Lorentz-Funktion beschrieben werden [39, 40, 67]:

$$g(\nu - \nu_0) = \frac{\Delta\nu_{1/2}/(2\pi)}{(\Delta\nu_{1/2}/2)^2 + (\nu - \nu_0)^2}, \quad (2-31)$$

mit  $\nu$ : Frequenz;  $\nu_0$ : Frequenz des Übergangs;  $\tau$ : Lebensdauer des angeregten Zustands.

Für die Halbwertsbreite  $\Delta\nu_{1/2}$  (FWHM = Full Width at Half Maximum) ergibt sich:

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{2\pi\tau}, \quad (2-32)$$

was der Heisenbergschen Unschärferelation entspricht:

$$\frac{\Delta E}{h} \tau \sim \frac{1}{2\pi}. \quad (2-33)$$

### 2.4.2 Druckverbreiterung

Die Stöße zwischen den Molekülen nehmen Einfluss auf die Emission und Absorption von Strahlung. Die daraus resultierende Verbreiterung der Linienform wird Druckverbreiterung genannt. Eine Herleitung der Intensitätsverteilungsfunktion für die Druckverbreiterung ist ein äußerst komplexes Problem, da diese von den intermolekularen Potentialen zwischen den sich stoßenden Molekülen abhängt. Zur Abschätzung des Einflusses wird daher ein vereinfachter semiklassische Ansatz verwendet [40].

Ohne den störenden Einfluss von Stößen ist die Linienbreite gegeben durch Gl. 2–32. Kommt es nun zu Stößen zwischen den Molekülen, so verringert sich die Zeitspanne, in der das angeregte Molekül frei abstrahlen kann. Das Inverse dieser mittleren Zeitspanne ist dementsprechend die Stoßfrequenz und diese verläuft proportional zum Druck  $p$ . Damit lässt sich die Halbwertsbreite für die Druckverbreiterung wie folgt darstellen:

$$\Delta\nu_{1/2} = bp. \quad (2-34)$$

Hierbei ist  $b$  der sogenannte Druckverbreiterungskoeffizient. Die theoretische Beschreibung von  $b$  bleibt ein komplexes Problem. Ein Lösungsansatz bietet die Definition eines effektiven Stoßquerschnittes für die Druckverbreiterung [67,68]. Zusätzlich zur der beschriebenen Verbreiterung, kommt es durch Molekülstöße zu einer Druckverschiebung der Übergangsfrequenz. Die Größenordnung der Druckverschiebung ist in der Regel  $< 1$  MHz/Torr. Für spektral hochauflösende Messungen spielt sie folglich eine wichtige Rolle, kann in dieser Arbeit aber weitestgehend vernachlässigt werden [40].

Da es in Folge der Druckverbreiterung zu keiner Formänderung der Intensitätsverteilung kommt und dadurch die Emissionswahrscheinlichkeit für jedes Molekül gleich bleibt, wird diese Art der Verbreiterung - wie auch die natürliche Linienbreite - als homogen bezeichnet. Somit ist die Intensitätsverteilung für die Druckverbreiterung, analog zu Gl. 2–31 durch eine Lorentz-Funktion beschreibbar. Bei atmosphärischem Druck und Raumtemperatur ist die Druckverbreiterung um etwa eine Größenordnung größer als die Dopplerverbreiterung.

### 2.4.3 Dopplerverbreiterung

Durch die thermische Bewegung der Moleküle wird die Linienbreite von dem Dopplereffekt beeinflusst und führt zu einer mit der Temperatur zunehmenden Linienverbreiterung. Bewegen sich die Moleküle dabei auf den Beobachter zu, erscheint die emittierte Strahlung zu höheren Frequenzen verschoben. Im umgekehrten Fall, wenn sich die Moleküle vom Beobachter entfernen, erscheint die emittierte Strahlung folglich zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben. Bestimmt man die Doppler-Verschiebung bei gegebener Temperatur, für die aus der Maxwell-Boltzmann-Verteilung resultierenden Geschwindigkeiten, so ergibt sich die Intensitätsverteilung der Dopplerverbreiterung wie folgt [39]:

$$g(\nu) = \frac{c}{\nu_0} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp \left[ -4 \ln 2 \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu_D^2} \right]. \quad (2-35)$$

Für die Halbwertsbreite  $\Delta\nu_D$  ergibt sich

$$\Delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2 \ln 2 kT}{m}}. \quad (2-36)$$

Innerhalb der Dopplerverteilung befinden sich die langsameren Moleküle im Zentrum des Profils, währenddessen sich die schnellen Moleküle an den Rändern befinden. Das hat zur Folge, dass die Emissionswahrscheinlichkeit nicht für jedes Molekül gleich ist, weshalb bei der Dopplerverbreiterung von einer inhomogenen Verbreiterung gesprochen wird. Bei hohen Temperaturen und vergleichsweise kleinen Drücken dominiert die Dopplerverbreiterung über die Druckverbreiterung.

Falls Bedingungen, vorliegen bei denen weder die Doppler- noch die Druckverbreiterung dominierend sind, aber dennoch beide zur Verbreiterung des Signals beitragen, kann die Überlagerung beider Effekte durch ein Voigt-Profil dargestellt werden [39, 67]:

$$g(\nu) = \frac{a}{\pi\sqrt{\pi}} \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_D} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-y^2}}{(\zeta - y)^2 + a^2} dy, \quad (2-37)$$

## Kapitel 2 Theoretische Grundlagen

mit

$$a = \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2}$$
$$\zeta = \frac{2(\nu - \nu_0) \sqrt{\ln 2}}{\nu_D}$$
$$y = \frac{2(\nu - \nu_0) \sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_D}$$

Die Tabelle 2.1 zeigt den Einfluss auf die Linienbreite, unter den in dieser Arbeit verwendeten Reaktionsbedingungen ( $p = 1 \text{ atm}$ ). Die Druckverbreiterung spielt dabei eine größere Rolle und ist um den Faktor 2 bis 5 größer als die Dopplerverbreiterung.

Abbildung 2.8 veranschaulicht die unterschiedlichen, normierten Profile der Intensitätsverteilungen für eine reine Doppler- bzw. Druckverbreiterung sowie eine Voigt-Funktion für eine überlagerte Verbreiterung.

Tabelle 2.1: Einfluss der Druck- und Dopplerverbreiterung in Abhängigkeit der Temperatur bei atmosphärischem Druck.

Temperatur [K]	$\Delta\tilde{\nu}_{Doppler} [cm^{-1}]$	$\Delta\tilde{\nu}_{Druck} [cm^{-1}]$
300	0.100	0.585
400	0.115	0.471
500	0.129	0.398
600	0.141	0.348
700	0.153	0.310

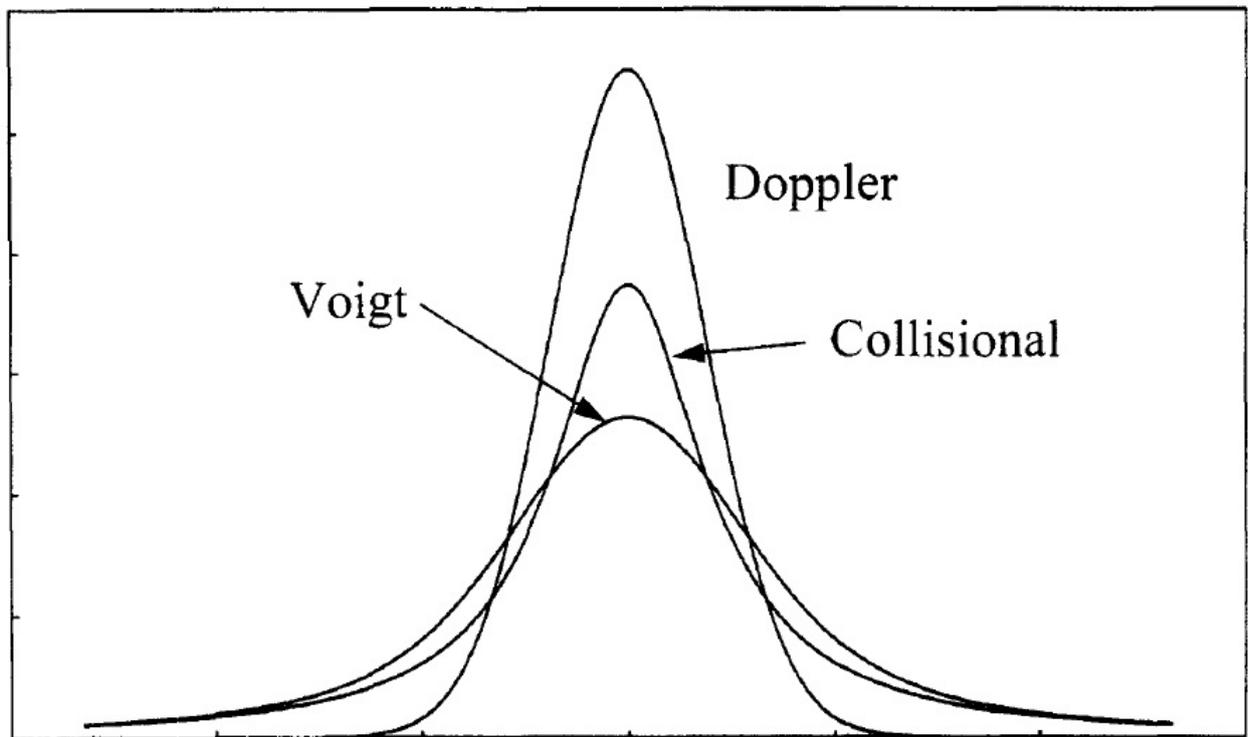


Abbildung 2.8: Schematische Intensitätsverteilungsfunktionen der Dopplerverbreiterung, Druckverbreiterung und eines Voigtprofils [67].



# Kapitel 3

## Experimenteller Aufbau

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde ein optisch zugänglicher Reaktor entwickelt und an das zuvor aufgebaute Lasersystem des Labors CATHLEN (*Catalysis at High temperature Laser Environment*) adaptiert. Das entwickelte Reaktordesign ermöglicht die direkte und nichtinvasive Untersuchung der Gasphasenkonzentration einer angeregten Spezies in einem Strömungskanal oberhalb einer Katalysatorscheibe mittels Laserstrahlung. Im Folgenden wird das Laserlabor CATHLEN, der experimentelle Aufbau des optisch zugänglichen Reaktors, die verwendeten In-situ- und Ex-situ-Messtechniken sowie die selbst entwickelte Auswertungsmethode zur quantitativen Bestimmung der in-situ-gemessenen NO-Konzentrationen beschrieben. Der schematische Aufbau mit den für diese Arbeit relevanten Komponenten ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

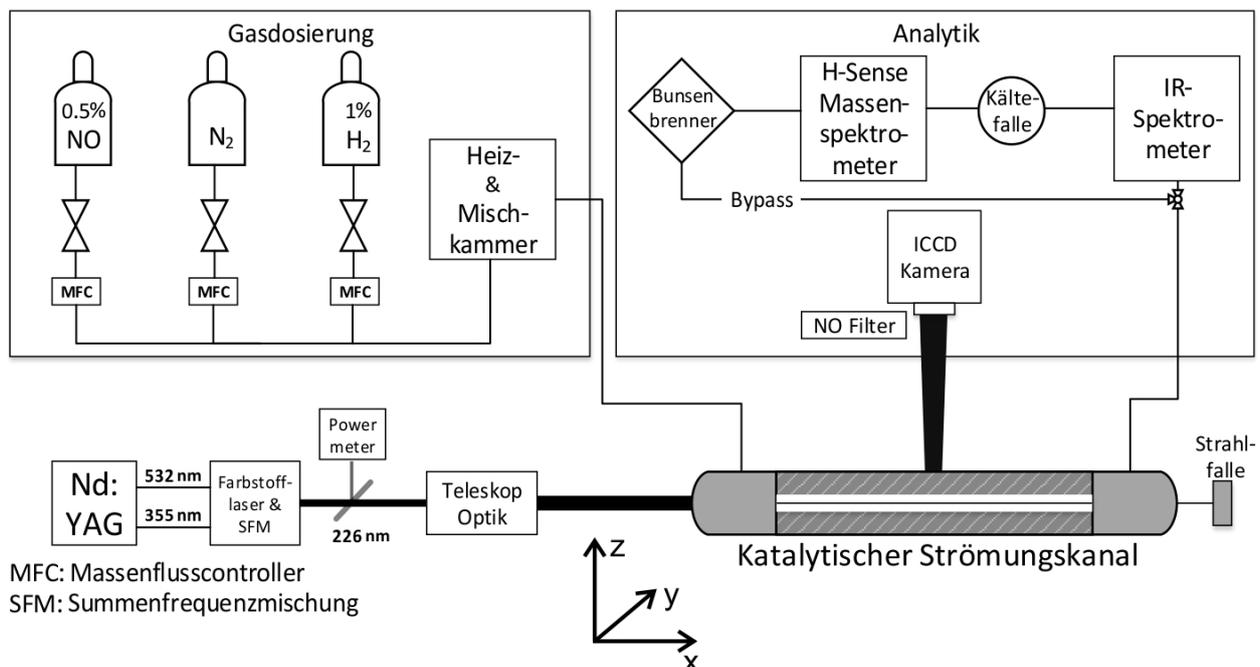


Abbildung 3.1: Schematischer experimenteller Aufbau.

## 3.1 Labor CATHLEN (Catalysis at High Temperature Laser Environment)

Alle dargestellten Experimente und Ergebnisse dieser Arbeit wurden im Laserlabor CATHLEN durchgeführt. Im Folgenden wird das Laserlabor und der verwendete experimentelle Aufbau beschrieben.

### 3.1.1 Laserlabor

Das Laserlabor CATHLEN besitzt eine interne und externe Gasversorgung, einen Laser für In-situ-Messungen an optisch zugänglichen Reaktoren und eine modulare Ex-situ-Reaktoreinheit mit entsprechender Ex-situ-Analytik. Die externe Gasversorgung erfolgt über ein im Freien stehendes Gaslager und stellt Stickstoff, Argon, Sauerstoff, Methan, synthetische Luft, Wasserstoff, Acetylen und Helium zur Verfügung. Innerhalb des Labors sind drei Gassicherheitschränke zur Lagerung und Verwendung von Spezialgasen und Kalibrierungsgasmischungen, welche in geringeren Mengen benötigt werden. Die Gasdosierung erfolgt über Massenflussregler des Typs EL-FLOW der Firma Bronkhorst. Vor Eintritt der Reaktanden in den Versuchsreaktor durchströmt das Gasmisch eine Vorheizspirale und wird anschließend über eine temperierte Leitung zum Versuchsreaktor geführt. Dadurch können sowohl definierte Eingangstemperaturen als auch eine ausreichende Durchmischung der Gase gewährleistet werden. Über eine Bypass-Messung kann sichergestellt werden, dass in der temperierten Leitung keine chemische Reaktion im Vorfeld des Reaktors abläuft. Nach Verlassen des Reaktors werden die Gase über eine beheizte Leitung in die Ex-situ-Analytik geführt. Die Detektion der infrarot-aktiven Spezies (NO, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>) erfolgte in einem online-Prozess-FTIR des Typs MultiGas 2030 von der Firma MKS. Die Konzentration des infrarot-inaktiven Wasserstoffs wurde mit einem Sektorfeld-Massenspektrometer (H-Sense) der Firma V&F gemessen. Zwischen dem FTIR und dem Massenspektrometer ist eine Kühlfalle zur Abscheidung des Wassers aus dem Produktstrom installiert. Die in dieser Arbeit verwendeten Gesamtvolumenströme lagen zwischen 0.2 SLPM und 2 SLPM. Die verwendeten Gase und Gasmischungen sind im Folgenden aufgelistet:

- Stickstoff 5.0 (Reinheit > 99.999)

### 3.1 Labor CATHLEN (Catalysis at High Temperature Laser Environment)

- Gasgemisch 1: 1 Vol.-% Wasserstoff 3.0 + Rest Stickstoff 5.0
- Gasgemisch 2: 5000 ppm Stickstoffmonoxid 3.0 + Rest Stickstoff 5.0

Stickstoff wurde dabei als Trägergas verwendet und ist mit > 99 % die Hauptkomponente der Gasmischung. Die Gasgemische von NO und H<sub>2</sub> wurden so dosiert, dass Gesamtkonzentrationen von 50 ppm bis 300 ppm NO und 1000 ppm H<sub>2</sub> in der Gesamtgasmischung erreicht wurden. Eine Kontrolle der jeweiligen Gaszusammensetzungen wurde unter nicht-reaktiven Bedingungen (z.B. T=rt) mit der Ex-situ-Analytik durchgeführt.

#### 3.1.2 Lasersystem

Die Anregung des NO-A-X-(0, 0)-Übergangs erfolgte bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 226.668$  nm mit einer Pulsenergie von 2 mJ und einer Pulslänge von 20 ns FWHM. Abbildung 3.2 zeigt die mit einer Photokathode gemessene Pulslänge des Laserstrahls bei  $\lambda = 226.668$  nm. Die Erzeugung der ultravioletten Laserstrahlung erfolgte durch Frequenzmischung ei-

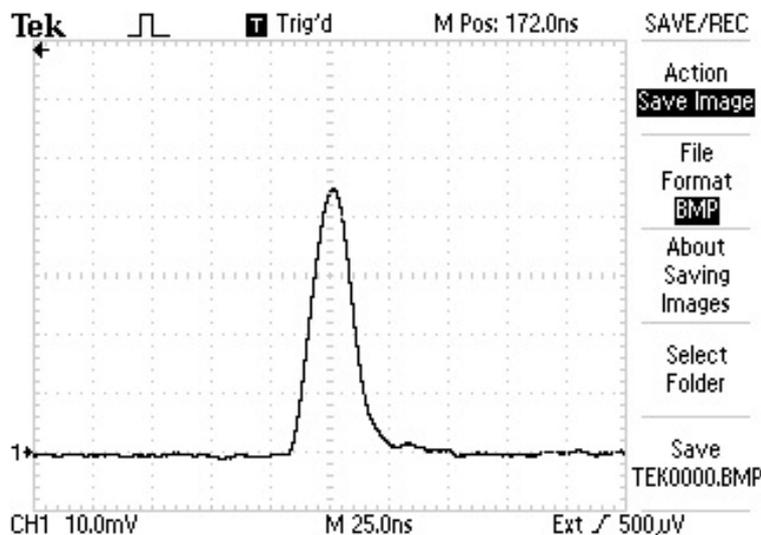


Abbildung 3.2: Gemessene Pulslänge des Farbstofflasers; FWHM = 20 ns; Pulsfrequenz = 10 Hz.

nes Farbstofflasers ( $\lambda = 627$  nm, 20 ns FWHM, 100 mJ, Sirah: PrecisionScan) mit der dritten Harmonischen eines geseedeten Nd:YAG-Lasers ( $\lambda = 355$  nm, 10 ns FWHM, 300 mJ; Spectra-Physics: Quanta-Ray PRO 350). Zum Pumpen des Farbstofflasers (Farbstoff DCM<sup>1</sup> in Ethanol) wurde die zweite Harmonische des Nd:YAG-Lasers ( $\lambda = 532$  nm, 10 ns

<sup>1</sup>4-Dicyanomethylene-2-methyl-6-p-dimethylaminostyryl-4H-pyran

FWHM, 400 mJ) verwendet. Die von Spectra-Physics angegebene Pulslänge des Nd:YAG-Lasers von  $\sim 10$  ns (532 nm) wurde bei eigenen Messungen nicht erreicht. Die gemessenen Pulslängen bei 532 nm lagen zwischen 15-18 ns. Zur Frequenzmischung des 627 nm und 355 nm Laserstrahls wurde eine Frequency Conversion Unit (FCU) der Firma Sirah eingesetzt. Die FCU besteht aus einem  $\beta$ -Bariumborat (BBO) Verdopplerkristall, einem Kompensatorkristall und einer nachfolgenden Anordnung von vier Pellin-Broca Prismen. Durch die nichtlineare Frequenzmischung und Verdopplung der 627 nm und 355 nm im BBO Kristall verschlechtert sich die Divergenz und Qualität des Laserstrahls. Mit Hilfe des Kompensatorkristalls kann dieser Qualitätsverlust minimiert werden. Die beste Konversionsrate für die Frequenzmischung wird erhalten, wenn die einfallenden Laserstrahlen (355 nm und 627 nm) möglichst parallel übereinander liegen. Hierfür wurde die gesamte FCU aus dem Farbstofflaser ausgebaut und anschließend wurden die Laserstrahlen des Nd:YAG und Farbstofflasers über eine Länge von  $\sim 4.5$  m übereinander gelegt. Um die Laserstrahlen verschiedener Wellenlängen nach durchlaufen des BBO- und Kompensatorkristalls voneinander zu trennen, wurden vier Pellin-Broca-Prismen eingesetzt. Der schematische Aufbau

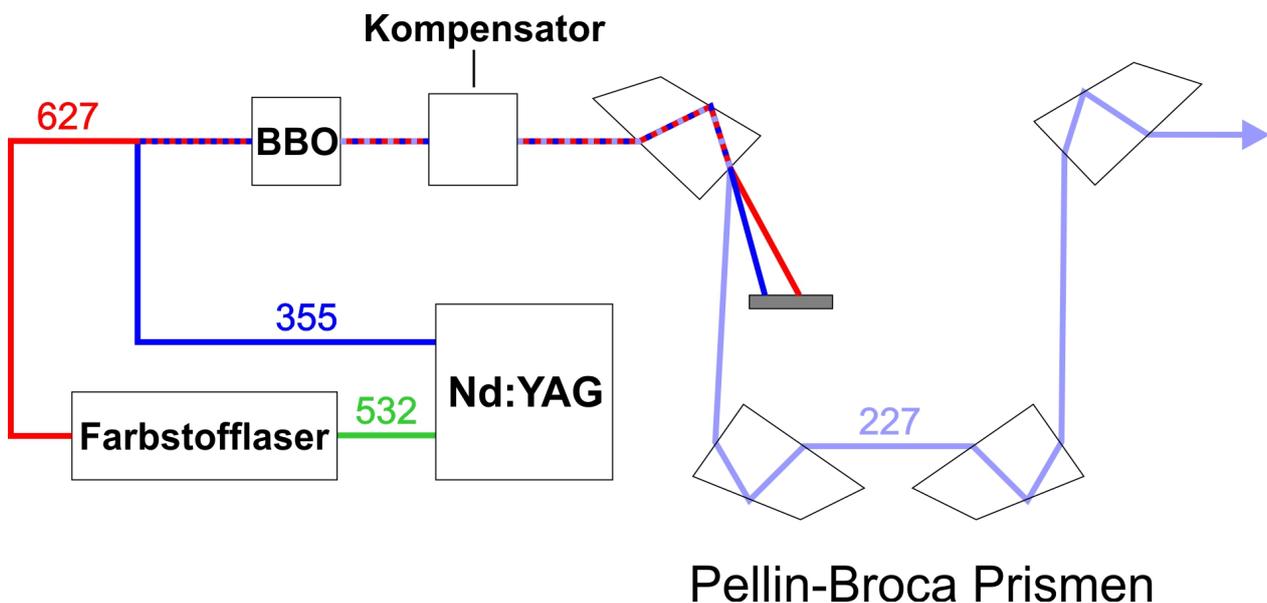


Abbildung 3.3: Schematische Laseranordnung zur Erzeugung der Wellenlänge  $\lambda = 227$  nm.

ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Prismen werden so angeordnet, dass nur die Wellenlänge mit  $\sim 227$  nm passieren kann, während alle anderen Wellenlängen in einen Beamdump abgelenkt werden. Nach längerer Verwendung kann die harte ultraviolette Strahlung bei 227 nm die aus Quarz bestehenden Prismen beschädigen. Die Prismen werden in der Konsequenz von der Laserstrahlung innerlich durchbohrt und zeigen Schlieren. Folglich kommt

### 3.1 Labor CATHLEN (Catalysis at High Temperature Laser Environment)

es zu inneren Reflexionen und einer Minderung der Strahlqualität. Abbildung 3.4 zeigt ein Prisma nach längerer Verwendung innerhalb des beschriebenen Setups. Die Strahlqualität und die Prismen sollten deswegen regelmäßig kontrolliert und gegebenenfalls ausgetauscht werden. Zur Messung der Laserenergien des Nd:YAG und Farbstofflasers werden pyro-

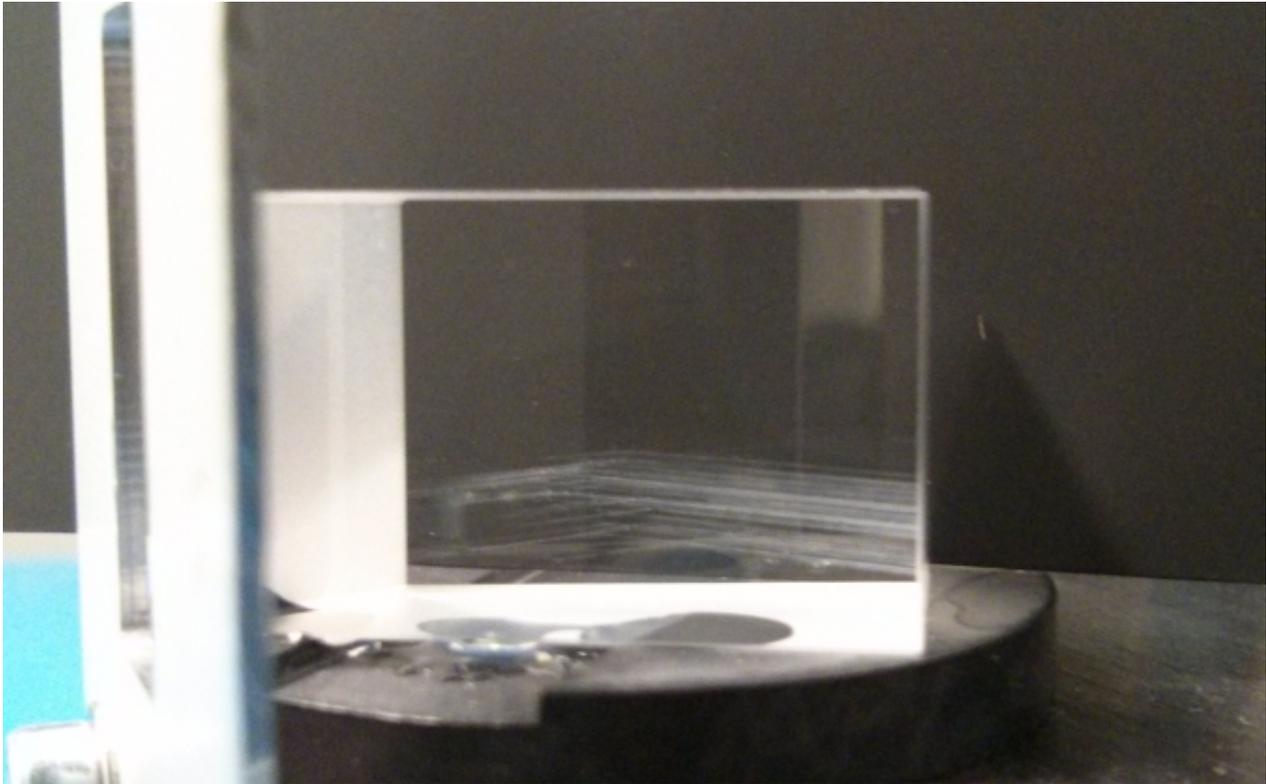


Abbildung 3.4: Beschädigtes Pellin-Broca-Prisma nach längerer Verwendung in der FCU.

elektrische Sensoren der Firma Ophir verwendet. Bevor der Strahl in den optisch zugänglichen Reaktor eintritt, wird dieser mit einer Teleskopoptik (LaVision) in eine kollimierte Lichtschnittebene aufgeweitet (siehe Abbildung 3.5). Das vordere Linsenpaar bestimmt die Dicke des Laserschnittes, wobei die Brennweite in Abhängigkeit des Linsenabstandes, zwischen  $\sim 300$  mm und  $\sim 2000$  mm einstellbar ist. Mit dem hinteren Linsenpaar kann die Höhe des Laserschnittes entweder parallel, leicht divergierend oder leicht konvergierend eingestellt werden. Zwischen der Teleskopoptik und dem Reaktor wurden die oberen und unteren Ränder des Lichtschnittes mit zwei Rasierklingen abgeschnitten, sodass die Höhe des Laserstrahls  $< 2$  mm betrug. Die intensitätsschwächeren Bereiche des Laserprofils konnten somit entfernt werden, wodurch eine bessere Qualität des Laserstrahls erreicht wurde. Abbildung 3.6 zeigt die detektierte Rayleigh-Streuung des Laserstrahles an Luft mit und ohne Rasierklingen. Um mögliche Puls-zu-Puls-Fluktuationen der Laserenergie korrigieren

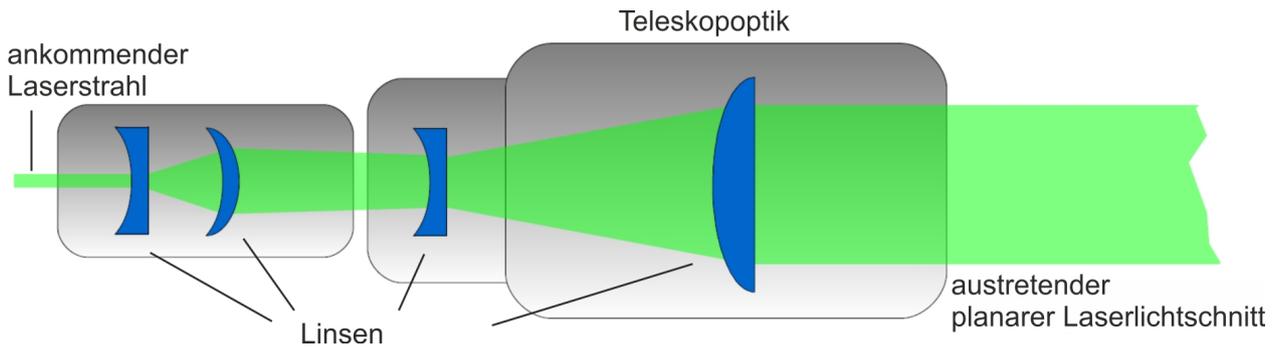


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau der Teleskopoptik zur Erzeugung des planaren Laserlichtschnitts; adaptiert aus [69].

zu können, wurde ein Energie-Monitor (LaVision) eingesetzt. Der Energie-Monitor ist zusammengesetzt aus einer breitbandigen Photodiode, einem Diffusor und einem Strahlenteiler. Der Strahlenteiler besteht aus einer Quarzplatte und reflektiert ca. 4% des einfallenden Laserstrahls auf die Photodiode. Somit können die Energiefluktuationen während des Experimentes für jeden Puls aufgezeichnet und anschließend zur Energiekorrektur verwendet werden.

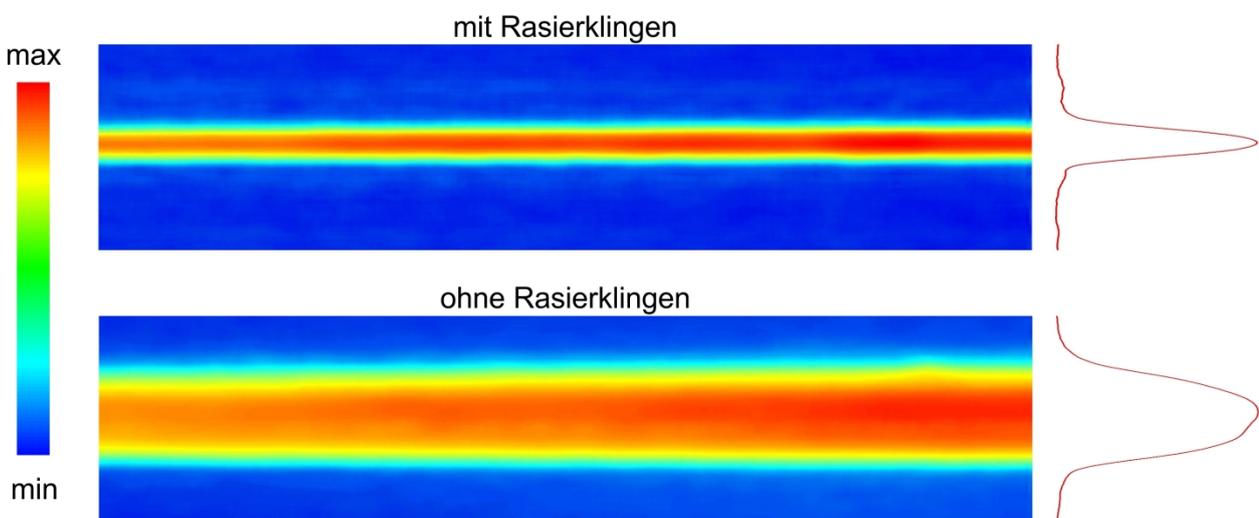


Abbildung 3.6: Profil des Laserstrahls mit und ohne Rasierklingen. Aufgenommen mittels Rayleigh-Streuung an Luft.

## 3.2 Optisch zugänglicher Reaktor

Zur Realisierung der angestrebten In-situ-Untersuchungen von heterogen katalysierten Reaktionen wurde zunächst ein neuer Laborreaktor entworfen und aufgebaut. Dieser neue Reaktor sollte die folgenden Anforderungen erfüllen:

- Optische Zugänglichkeit für In-situ-Messungen
- Möglichst realitätsnaher Nachbau eines monolithischen Kanals mit katalytischer Oberfläche
- Vergleichbare Betriebsparameter zu Ex-situ-Laborreaktoren zur Untersuchung von monolithischen Katalysatoren ( $c_i$ ,  $T$ ,  $\dot{V}$ ,  $p$ )
- Isotherme Betriebsführung

Um den Reaktor möglichst kompakt zu halten, wurde ein Strömungsrohr aus Quarzglas (QSI, ilmasil<sup>®</sup> PN) als Reaktortyp verwendet. Das Glasrohr hat einen Außendurchmesser von 23.0 mm, eine Wandstärke von 1.6 mm und einen Innendurchmesser von 19.8 mm. Die optische Transparenz im ultravioletten Bereich (siehe Abbildung 3.7) und die thermische Stabilität des verwendeten Quarzglases entsprechen dabei den benötigten Anforderungen ( $\lambda = 226$  nm,

$T = 271$  bis  $671$  K). Zur Realisierung des Strömungskanals wurde in einen keramischen Rundstab (Vollmaterial: Vitronit,  $\varnothing = 18.5$  mm, Länge: 150 mm) die rechteckige Kanalform (Höhe: 2 mm, Länge: 128 mm, Tiefe: 18.5 mm) mittig eingefräst. Zur besseren Veranschaulichung des Designs zeigt Abbildung 3.8 die technische Zeichnung der Keramik aus verschiedenen Perspektiven. Um den Rundstab nicht zu Zerteilen wurde der Kanal an den beiden Enden nur über eine Tiefe von 14 mm gefräst (siehe Abb. 3.8 (A)). In die untere Hälfte der Keramik wurde ein zusätzliches Loch (Länge = 100 mm,  $\varnothing = 3$  mm) gebohrt (siehe Abb. 3.8 (B)). Damit lässt sich ein Thermoelement in den Keramikkörper einbringen und ermöglicht die Bestimmung der Temperatur. Zur Unterdrückung eines Gas-Bypasses wurde der keramische Rundstab vollständig mit einer Aluminium-Silikatfasermatte (Fiberfrax<sup>®</sup>) umwickelt und anschließend in das Quarzglasrohr eingebettet. Die optische Zugänglichkeit des Kanals wurde durch das Aussparen des Fiberfrax<sup>®</sup> um dessen seitliche Öffnungen gewährleistet. Um in einem nächsten Schritt eine katalytisch aktive Oberfläche in den Kanal zu integrieren, wurde eine zusätzliche Vertiefung in die Mitte des Kanals gefräst (siehe Abb.

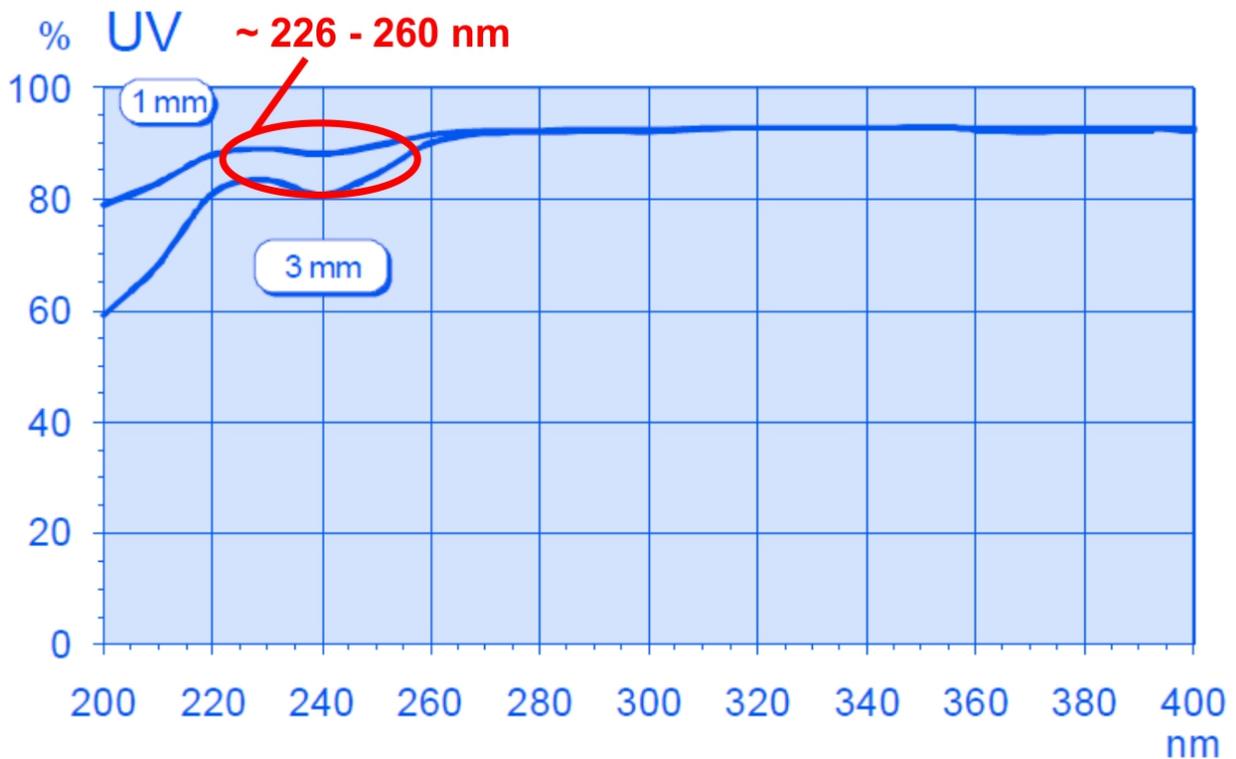


Abbildung 3.7: Typische Transmission von ilmasil® PN; die Transmission ist im hervorgehobenen Bereich zwischen ~226 bis 260 nm bei fast 90 %; entnommen aus [70].

3.8 ©). Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, einzelne, in Form geschnittene Scheiben gegebenenfalls unterschiedlicher Katalysatoren einzulegen und zu untersuchen. Hierbei kann die Länge der gefrästen Vertiefung an die Länge der zu untersuchenden Katalysatorscheiben oder -platten angepasst werden. Das Quarzrohr wurde nach dem Einsatz der bearbeiteten Keramik an beiden Seiten mit einem Flansch an ein Rohrleitungssystem angeschlossen, welches zum einen die Reaktionsgase in den Reaktor führt und zum anderen die Produktgasmischung zur Ex-situ-Analytik leitet. Zur Abdichtung zwischen den metallischen Flanschen und den Auflageflächen des Quarzrohres wurden Graphitdichtungen verwendet. Die Dichtheit des Systems wurde für atmosphärischen Druck bei Volumenströmen von bis zu 4 SLPM mit einem externen Durchflussmessgerät der Marke Definer 220 von der Firma Bios überprüft. Zum Aufheizen des gesamten Glasrohrreaktors wurde eine Heizschnur der Marke HSQ von der Firma Horst GmbH (Länge = 1 m, Heizleistung = 170 W, Nenntemperatur = 1171 K) spiralförmig um das Quarzrohr gewickelt. Im Bereich der Katalysatorscheibe wurde der Abstand zwischen den zwei relevanten Windungen etwas vergrößert, sodass die

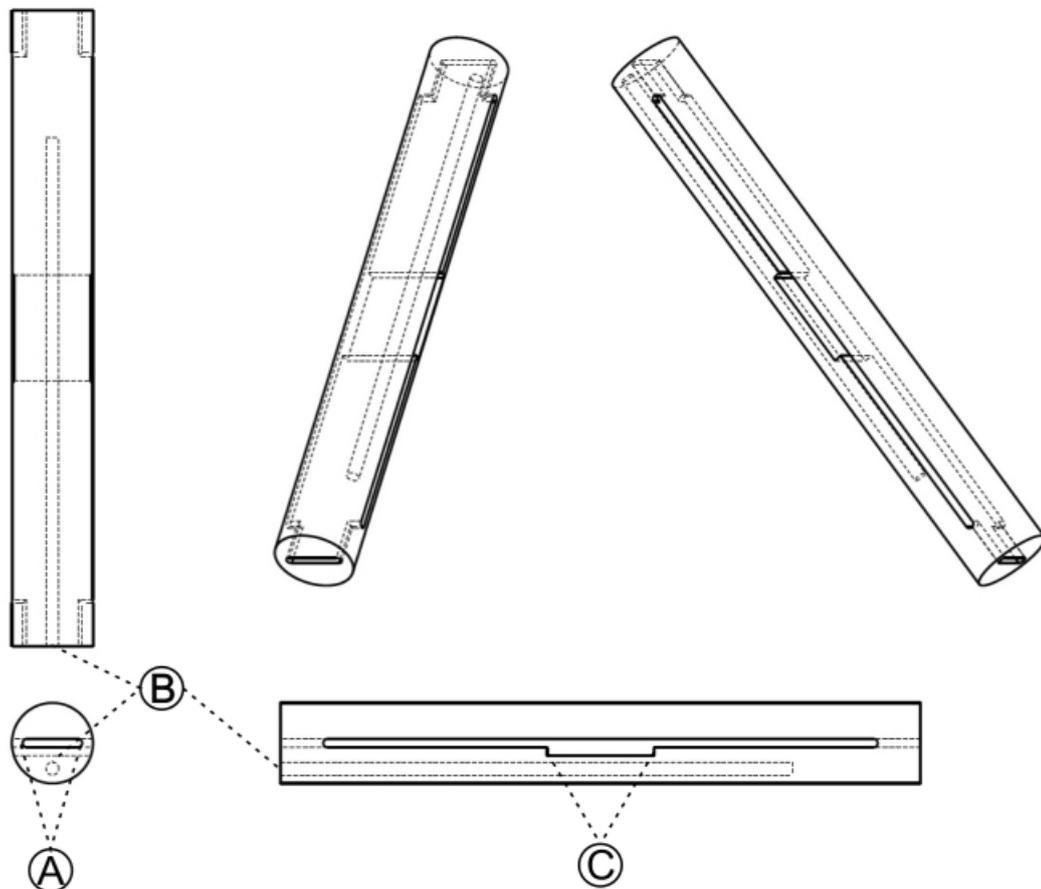


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des vollständig bearbeiteten Keramikrundstabes.

Heizschnur das Sichtfenster nicht durchquert. Die Spiralwicklung wurde anschließend mit Dämmmaterial komplett isoliert. Lediglich um den Bereich der Katalysatorscheibe wurde ein Sichtfenster in das Isolationsmaterial geschnitten. Um eventuell auftretende Temperaturgradienten innerhalb des Kanals ausfindig zu machen, wurde der Reaktor aufgeheizt und anschließend wurde die Temperatur an unterschiedlichen Positionen entlang der Länge und Tiefe des Reaktors mit einem beweglichen Thermoelement bestimmt. Hierfür wurde das verwendete Thermoelement in eine dünne Glaskapillare eingeführt und innerhalb des Kanals in Position gebracht. Diese Vorgehensweise zur Messung der Gastemperatur ist bereits aus invasiven In-situ-Messtechniken bekannt [25, 71–73]. Wie in Abbildung 3.9 gezeigt wird, lassen sich nur vernachlässigbare Temperaturunterschiede über die Tiefe und Länge des Reaktors messen, weshalb eine isotherme Betriebsführung angenommen wurde. Wird die im Kanalinneren gemessene Temperatur mit der Messung des zusätzlich in der Keramik angebrachten Thermoelementes (siehe Abbildung 3.11) verglichen, können nur minimale

### Kapitel 3 Experimenteller Aufbau

Temperaturunterschiede festgestellt werden. Die Gastemperatur innerhalb des Kanals kann also bei geeigneter Vorheizung der Gasmischung auch mit der in der Keramik gemessenen Temperatur hinreichend genau bestimmt werden. Folglich ist keine invasive Messung mittels eines Thermofühlers innerhalb des Kanales notwendig. Damit können störende Einflüsse auf die Strömung weitestgehend minimiert werden.

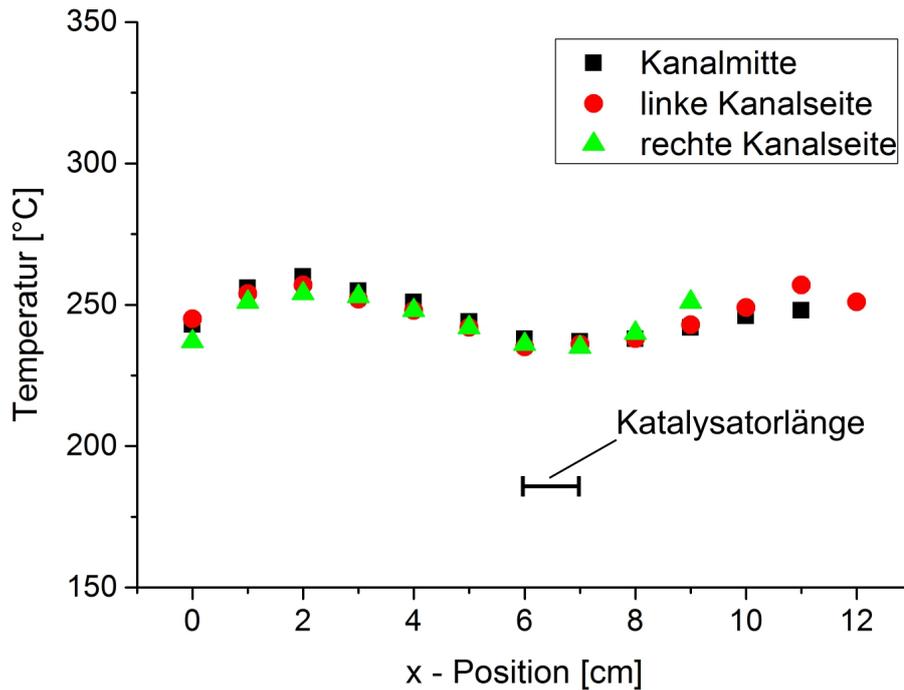


Abbildung 3.9: Gemessene Temperaturprofile entlang der  $x$ -Position innerhalb des Strömungskanals.

### 3.2 Optisch zugänglicher Reaktor

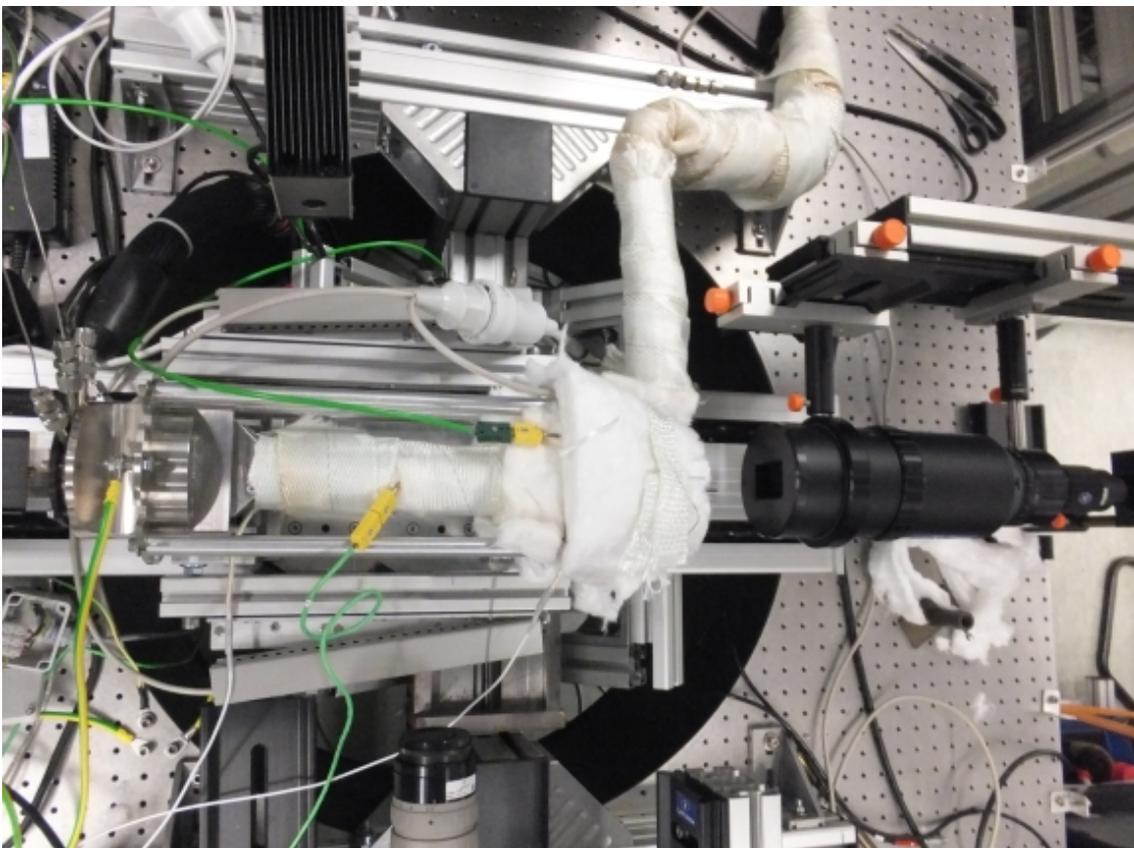
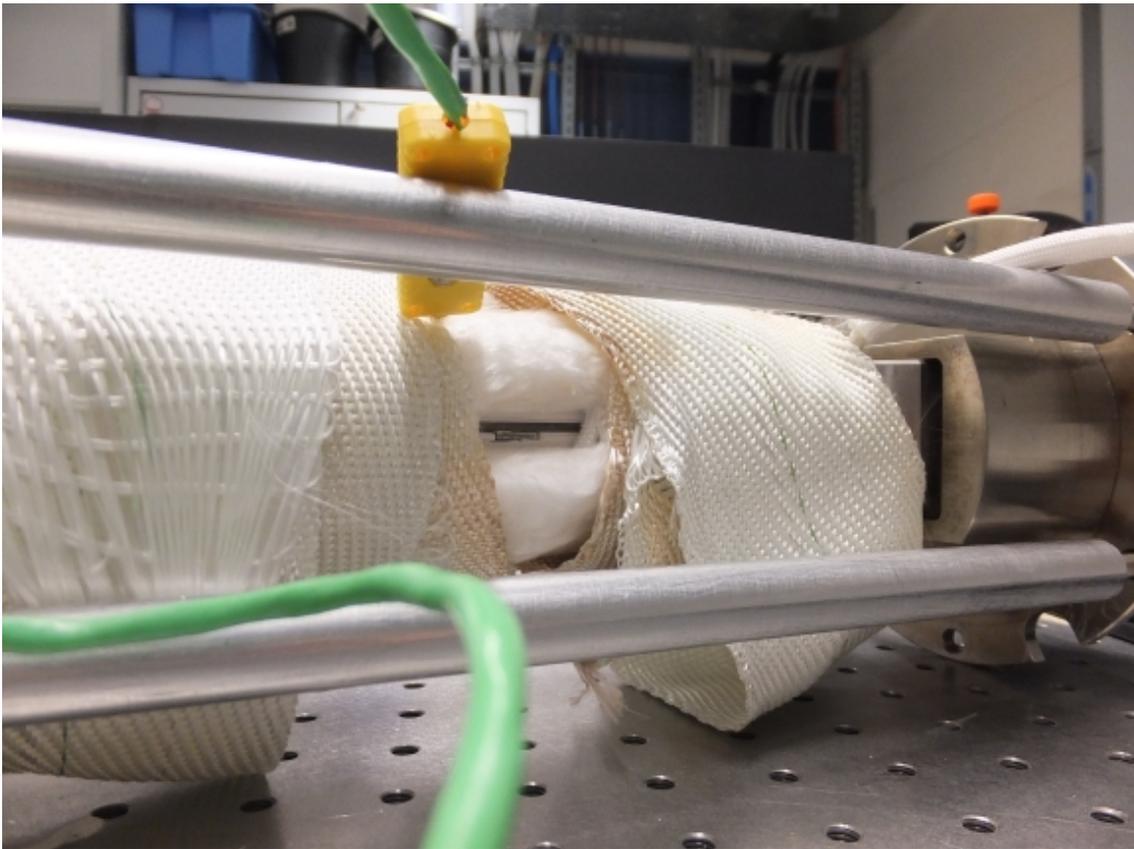


Abbildung 3.10: Fotoaufnahmen des optisch zugänglichen Reaktoraufbaus.

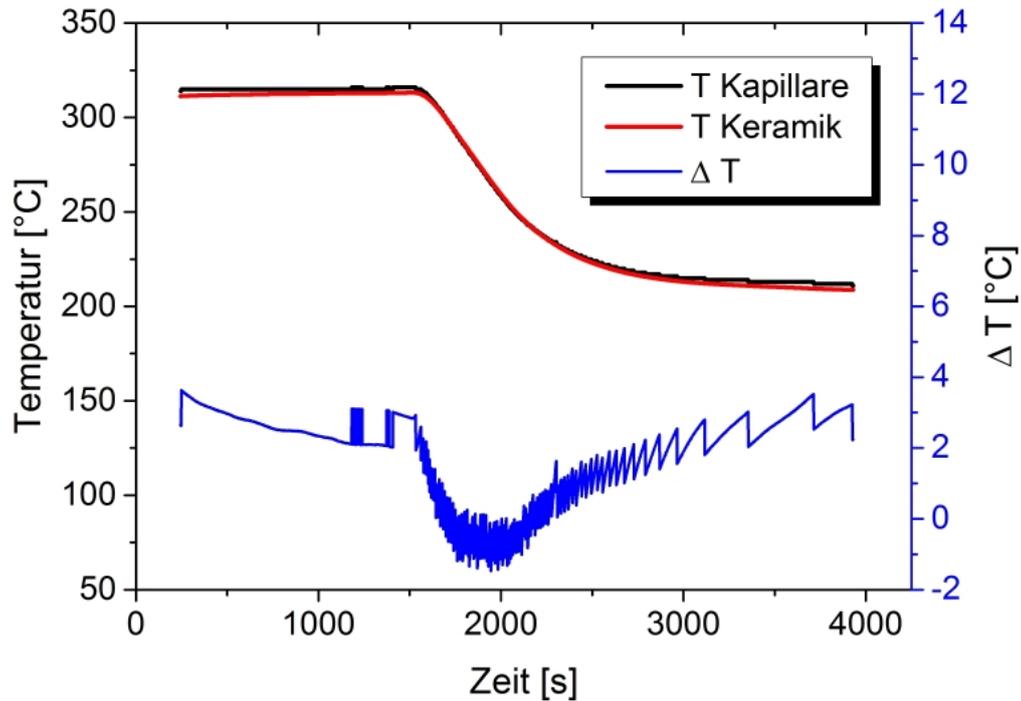


Abbildung 3.11: Vergleich der gemessenen Temperaturen und der Temperaturdifferenz des Thermoelements in der Keramik und des Thermoelements in der Glaskapillare im inneren des Kanals.

### 3.3 In-situ-PLIF

Die Motivation dieser Arbeit war die nichtinvasive und orts aufgelöste Detektion von relevanten Gasspezies in der heterogenen Katalyse. Hierfür wurde die planare laserinduzierte Fluoreszenz (PLIF) zur In-situ-Detektion von NO oberhalb einer Katalysatorplatte verwendet.

#### 3.3.1 NO Anregung

Für die durchgeführten Experimente erfolgte die Anregung von NO über den  $P_2(12.5) + Q_{12}(12.5)$  - Übergang bei  $\lambda = 226.668$  nm. Abbildung 3.12 zeigt ein bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck aufgenommenes Anregungsspektrum (sog. excitation scan) von 100 ppm NO in  $N_2$ . Hierfür wurde die Wellenlänge des Farbstofflasers schrittweise verändert und die Fluoreszenz der unterschiedlichen NO-Übergänge breitbandig detektiert.

Zur Identifikation der verschiedenen Anregungsübergänge wurde das Spektrum von NO mit dem Programm LIFBASE [74] simuliert und abgeglichen. Der gewählte  $P_2(12.5) + Q_{12}(12.5)$ -Übergang hat eine näherungsweise gleich bleibende Besetzung des Zustandes  $J = 12.5$  innerhalb des Temperaturbereiches von 290 K - 675 K und liegt gleichzeitig ausreichend isoliert im Spektrum vor, sodass eine selektive Anregung problemlos möglich ist. Die beiden einzelnen Übergänge  $P_2(12.5)$  und  $Q_{12}(12.5)$  liegen im Spektrum sehr dicht nebeneinander und überlagern sich aufgrund der Druckverbreiterung gegenseitig. Eine zusätzliche Korrektur bezüglich der Temperatur für das Messsignal ist nicht erforderlich, da sich zum einen die Besetzung des Zustandes  $J = 12.5$  innerhalb des gewählten Temperaturbereichs nur wenig ändert und zum anderen eine jeweilige Referenzmessung bei der gleichen Temperatur die Abweichungen der Besetzung korrigiert. Abbildung 3.13 zeigt die relative Besetzung der Rotationszustände  $J = 9.5$  bis  $J = 16.5$  in Abhängigkeit der Temperatur. Zur Veranschaulichung wurden die Besetzungen auf die Besetzungszahl der jeweiligen Zustände bei  $T = 300$  K normiert.

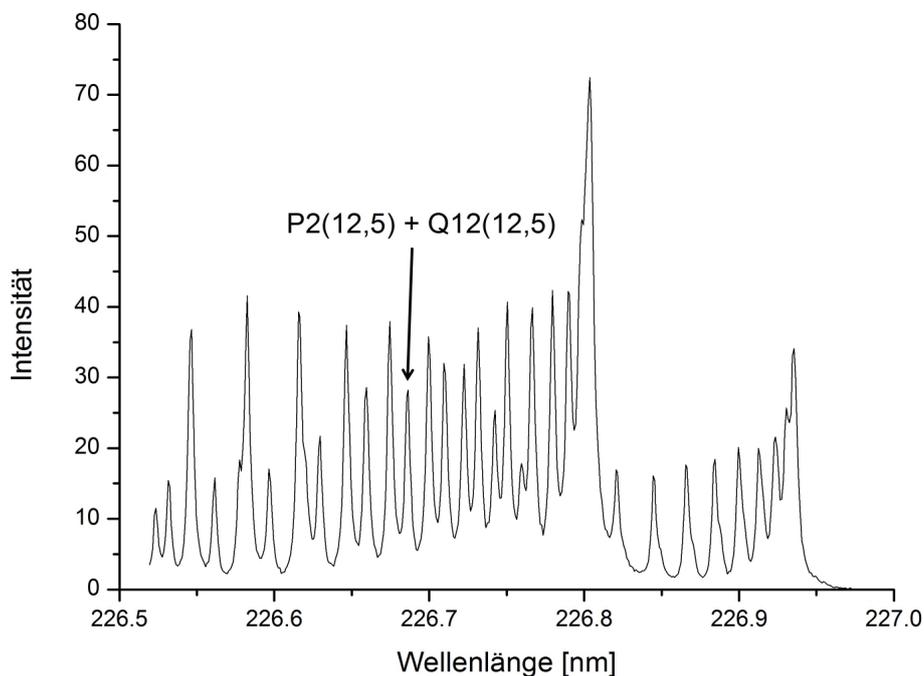


Abbildung 3.12: Anregungsspektrum von NO bei Raumtemperatur gemittelt über 10 Laserpulse;  $p = 1$  atm;  $c_{\text{NO}} = 100$  ppm in  $\text{N}_2$  [75].

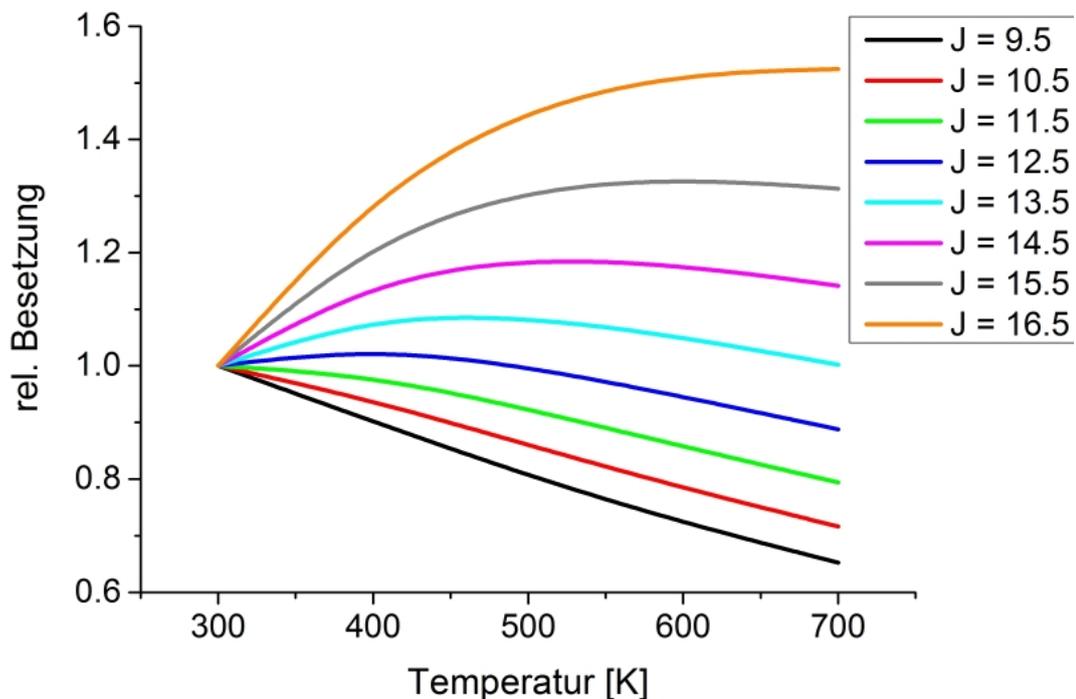


Abbildung 3.13: Relative Boltzmannverteilung der Zustände  $J = 9.5 - 16.5$ ; normiert auf Besetzung bei  $T = 300$  K.

### 3.3.2 NO-Detektion

Die Detektion der angeregten NO-Moleküle erfolgte durch Messung des Fluoreszenzsignals mit einer lichtverstärkten CCD-Kamera (intensified CCD - ICCD) des Typs ImagerQE der Firma LaVision mit UV-Objektiv (100 mm, f/2.8, LaVision) senkrecht zur Strahlungsführung. Ein 10-nm-FWHM-Bandpassfilter (Zentralwellenlänge = 248 nm) wurde verwendet, um selektiv die Fluoreszenzemission der NO-A  $\rightarrow$  X(0,2)- und NO-A  $\rightarrow$  X(0,3)-Banden zu detektieren. Damit wurde unter anderem gewährleistet, dass Rayleigh-Streuung nicht auf den Sensorchip der Kamera trifft. Reflexionen des Lasers an Kanten innerhalb des Reaktors sind von der Intensität allerdings zu stark, so dass der Filter diese nicht vollständig abblocken kann. Diese Reflexionen wurden durch eine sorgfältige Justierung des Laserstrahls weitestgehend vermieden. Die eigentliche Auflösung der Kamera beträgt 1376 x 1040 Pixel, durch die Verwendung von Hardware 2 x 2 Pixel-Binning war die finale Auflösung 688 x 520 Pixel. Beim 2 x 2 Binning werden jeweils zwei benachbarte Pixel aus der horizontalen und vertikalen Ebene zusammengefasst, wodurch sich die Sensitivität und das Signal-zu-

Rausch Verhältnis deutlich verbessern lassen [76]. Das linke Bild in Abbildung 3.14 zeigt die Aufnahme eines karierten Musters ohne 248-nm-Filter. Der Abstand zwischen den einzelnen Strichen beträgt 5 mm, woraus sich eine Länge des Bildausschnitts von  $\sim 31$  mm und eine Höhe von  $\sim 23.4$  mm ergibt. Demnach entspricht ein Pixel nach dem 2 x 2 Pixel-Binning etwa 0.045 mm. Um unterschiedliche Empfindlichkeiten der einzelnen Pixel der

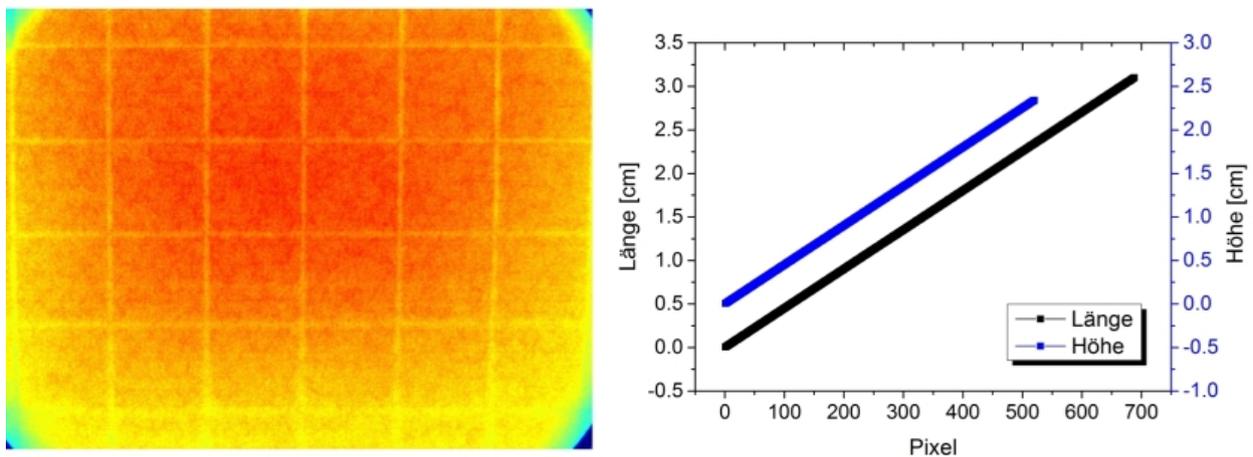


Abbildung 3.14: Aufgenommenes Bild von einem karierten Muster (l.); Skalierung der Pixel über die Länge und Höhe des Bildausschnitts (r.).

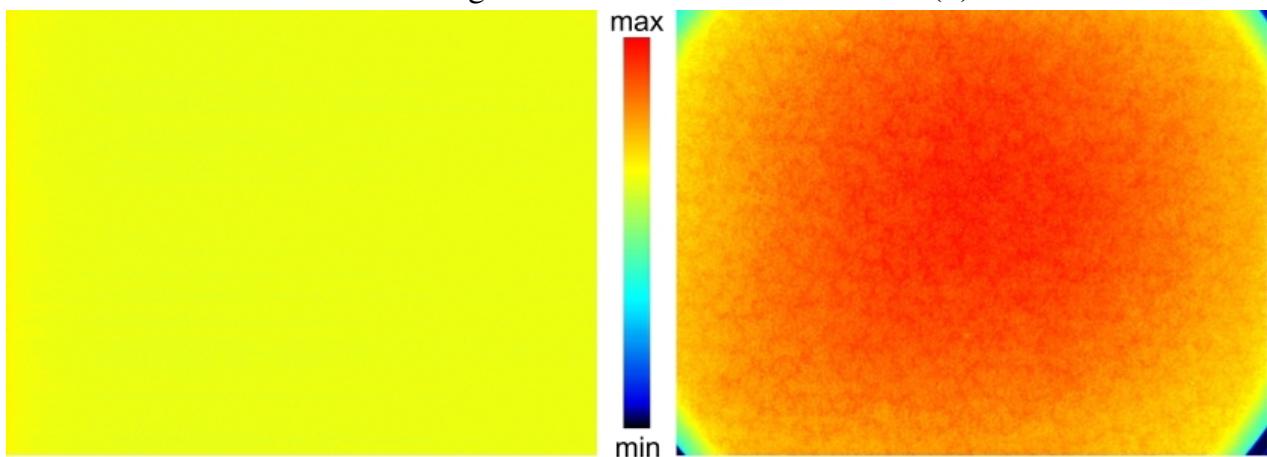


Abbildung 3.15: Dunkelbild (l.) und Weißbild (r.) der verwendeten ICCD-Kamera.

Kamera berücksichtigen zu können, wurden Weißbildaufnahmen gemacht. Hierfür wurde eine gleichmäßig ausgeleuchtete weiße Fläche mit der Kamera fotografiert. Abbildung 3.15 zeigt auf dem rechten Bild die Empfindlichkeit der einzelnen Pixel der Kamera, welche für die Weißbild bzw. Flat-Field-Korrektur verwendet wurde. Eine weitere Fehlerquelle der CCD-Kamera ist der Dunkelstrom für die jeweiligen Pixel. Dieser nimmt mit steigender Temperatur des Chips zu, weshalb die verwendete Kamera durch eine interne Kühlung

### *Kapitel 3 Experimenteller Aufbau*

auf  $-11^{\circ}\text{C}$  gekühlt wird. Eine Erhöhung der Chiptemperatur um  $\sim 6^{\circ}\text{C}$  führt näherungsweise zu einem doppelt so hohen Dunkelstrom [76]. Das linke Bild in Abbildung 3.15 zeigt das gemessene Dunkelbild bei einer Chiptemperatur von  $-11^{\circ}\text{C}$ . Hierfür wurden mit der Kamera Bilder mit aufgesetztem Kameradeckel bei gleicher Belichtungszeit wie im Experiment aufgenommen. Das Dunkelbild wird von den Messungen anschließend subtrahiert. Um das emittierte Fluoreszenzsignal zusätzlich zu verstärken, wurde ein Lichtverstärker der Marke IRO - Intensified Relay Optics (LaVision) direkt vor der Kamera montiert. Die einfallenden Photonen treffen in dem Intensifier zuerst auf eine Photokathode und generieren dort Elektronen. Diese Elektronen werden dann durch eine Mikrokanalplatte verstärkt und anschließend auf einen Phosphorschirm geworfen. Dort werden die Elektronen wieder in Photonen umgewandelt und können von der Kamera detektiert werden. Die Steuerung der Lichtverstärkung von dem Intensifier erfolgt über die Änderung der angelegten Spannung. Der Spannungsbereich kann über den IRO-Gain zwischen 0 - 100 variiert werden. Ein Gain von  $< 50$  würde in einer Signalabschwächung resultieren. Der Gain darf nicht zu hoch gewählt werden, da man ansonsten leicht in den Sättigungsbereich der Kamera-Chips gelangen kann. Ein Photocount-Signal der Kamera von 4000 counts sollte dabei nicht überschritten werden. Die Verwendung des IRO ermöglicht zusätzlich Belichtungszeiten im Nanosekundenbereich [77], wogegen die Kamera typischerweise auf den Milli- oder Mikrosekundenbereich beschränkt wäre.

## 3.4 Ex-situ-Analytik

Die Ex-situ-Analyse der Gasphasenzusammensetzung erfolgte über die Kombination eines Massenspektrometers (MS) und eines Fourier-Transformations-Infrarotspektrometers (FTIR). Hierfür wurde der gesamte Volumenstrom nach Durchlaufen des Reaktors untersucht, um die quantitativen Konzentrationen der Produktspezies zu erfassen. Diese zusätzliche Analyse der Produktzusammensetzung ermöglicht einen direkten Vergleich mit den in-situ-bestimmten NO-Konzentrationen mittels PLIF.

### 3.4.1 FTIR

Zur Detektion von infrarot-aktiven Spezies wurde ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer des Typs MultiGas<sup>TM</sup> Analyzer 2030 der Firma MKS verwendet. Der Wellenzahlbereich erstreckt sich von 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  und ermöglicht dadurch die Quantifizierung einer Vielzahl an relevanten Gasspezies im Bereich der heterogenen Katalyse (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub>). Das Messprinzip eines FTIR wird in [78] und [73] ausführlich erläutert.

### 3.4.2 Massenspektrometer

Die Detektion von H<sub>2</sub> kann aufgrund des fehlenden Dipolmoments nicht über IR-Spektroskopie erfolgen. Aufgrund dessen wurde ein Sektorfeld-Massenspektrometer des Typs H-Sense der Firma MS4 verwendet. Die Gasprobe wird dabei durch einen Elektronenstrahl ionisiert. Anschließend ist über das Masse-zu-Ladung-Verhältnis  $m/z$  und einem magnetischen Sektorfeld die Konzentration von H<sub>2</sub> quantitativ bestimmbar. Eine detailliertere Beschreibung der Funktionsweise eines Sektorfeldmassenspektrometers findet sich in [79].

### 3.5 Versuchsbedingungen und Katalysatorsystem

In dem folgenden Abschnitt werden die verwendeten experimentellen Versuchsbedingungen, Betriebsparameter, Katalysatoreigenschaften und Geräteeinstellungen in einer Übersicht dargestellt.

Tabelle 3.1: Übersicht über die Variation der verschiedenen Betriebsparameter.

NO [ppm]	H <sub>2</sub> [ppm]	$\dot{V}$ [SLPM]	Verweilzeit $\tau$ [ms]	Temperaturen [K]
100	1000	0.2; 0.3; 0.5	53; 35; 21	671
50; 100; 150	1000	1.0; 2.0	10; 5	671
50; 100; 150	1000	2.0	6	621
100; 200; 300	1000	0.5; 1.0; 2.0	6 - 34	421; 471; 521; 571

Bei dem verwendeten Katalysator handelt es sich um einen kommerziellen Dieseloxydationskatalysator (DOC) der Firma Umicore. In Tabelle 3.3 sind die Eigenschaften des Katalysators zusammengefasst. Vor dem Einsatz in den optisch zugänglichen Reaktor wurde der Katalysator noch in eine passende Form geschnitten. Hierfür wurden aus einem monolithischen Katalysatorblock die einzelnen Scheiben so herausgeschnitten, dass die Kanäle des Monolithen auf halber Höhe geöffnet wurden. Die Scheiben haben dabei eine Höhe von einer Kanalreihe. Um den Washcoat nicht zu beschädigen, wurden die nach oben stehenden Kanalwände sorgfältig abgeschliffen. Die Kanalöffnungen an der Vorder- und Rückseite wurden mit einem Keramikkleber (Ceramabond 618N, Kager GmbH) versiegelt, um zu gewährleisten, dass es zu keinem zusätzlichen Umsatz innerhalb der monolithischen Kanäle kommt. Hierfür wurde der Keramikkleber in flüssiger Form auf die Kanalöffnungen aufgebracht und glatt abgestrichen. Anschließend wurde der Kleber zuerst bei  $\sim 60^\circ\text{C}$  langsam getrocknet und dann bei  $\sim 400^\circ\text{C}$  ausgehärtet. Ein zu schnelles Trocknen führte zu Rissen und Porenbildung. Nach Versiegelung der Kanäle resultiert der gesamte gemessene Umsatz nur noch von der frei liegenden Oberfläche.

Tabelle 3.2: Übersicht über die verwendeten Einstellungen des Lasersystems und der Heizeinheiten

Laser	
Laserenergie	~ 2 mJ
Wellenlänge	226.668 nm
angeregter Übergang	P <sub>2</sub> (12.5) + Q <sub>12</sub> (12.5)
Pulsfrequenz	10 Hz
Kamera und Intensified Relay Optics	
Belichtungszeit Kamera	2.0 ms
Aufnahmerate	10 Hz
Belichtungszeit IRO (Gate)	500 ns
Verstärkung IRO (Gain)	60
Delay IRO	200 ns
Energie-Monitor	
Verstärkung (Gain)	High
Integration time	500 $\mu$ s
Heizelemente	
Rohrleitungen vor Reaktor	variabel 271 - 671 K
Rohrleitungen hinter Reaktor	461 K
Heizspirale Reaktor	variabel 371 - 671 K
Heizpatronen Reaktorflansch	variabel 371 - 471 K
Rohrleitungen Ex-situ-Analytik	461 K

### 3.6 Auswertungsmethodik

In dem folgenden Abschnitt wird die in dieser Arbeit entwickelte Auswertungsmethodik beschrieben.

Die Problematik bei der Auswertung und Quantifizierung von Fluoreszenzsignalen ist das Paradoxon, dass eigentlich bereits im Vorfeld eine genaue Kenntnis der Gaszusammensetzung von allen quenchenden Spezies vorhanden sein müsste, um die Konzentration der fluoreszierenden Spezies quantitativ bestimmen zu können. Im Falle einer zweidimensionalen Messung wird dementsprechend eine genaue Kenntnis der lokalen Gaszusammensetzungen benötigt.

Für einfache chemische Reaktionen mit nur einem Reaktionspfad liefert die im folgenden beschriebene Methode einen möglichen Lösungsansatz. Ausgehend von den gewählten Eingangskonzentrationen lassen sich in diesem Fall alle möglichen Gaszusammensetzungen berechnen die durch die Stöchiometrie der Reaktion erlaubt sind. Bei komplexeren Reakti-

Tabelle 3.3: Eigenschaften des verwendeten DOC [55].

Zelldichte	400 cpsi
Edelmetall	Platin
Beladung	147 g/ft <sup>3</sup>
Washcoat	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Washcoat Dicke	0.1 mm
Dispersion	9%

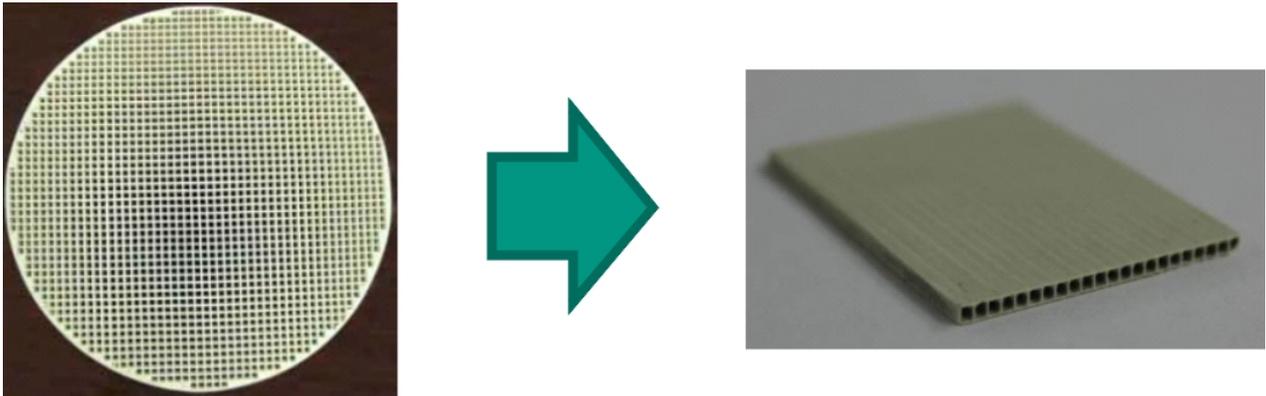


Abbildung 3.16: Typischer Katalysatorblock (l.) und eine bearbeitete Katalysatorscheibe (r.) vor der Versiegelung der Kanalöffnungen.

onsnetzwerken ist die entwickelte Methodik allerdings nicht uneingeschränkt anwendbar. Das Fluoreszenzsignal lässt sich im linearen Regime durch Gleichung (2–22) wie folgt beschreiben:

$$F = CN_1^0 B_{12} I_\nu \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}}. \quad (3-1)$$

Für den Fall  $Q_{21} = 0$  ergibt sich:

$$F = CN_1^0 B_{12} I_\nu \equiv F_0. \quad (3-2)$$

$F_0$  entspricht damit dem ungestörten Fluoreszenzsignal in Abwesenheit aller quenchenden Spezies. Gleichung (2–22) lässt sich mit Gleichung (2–26) demnach wie folgt ausdrücken

und umstellen:

$$F = F_0 \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \Leftrightarrow \quad (3-3)$$

$$\frac{F_0}{F} = 1 + \tau_0 \sum_i k_{Q_i} [c_i] \Leftrightarrow \quad (3-4)$$

$$F = F_0 \frac{1}{1 + \tau_0 k_{Q_i} [c_i]}, \quad (3-5)$$

$$\text{mit} \quad \tau_0 = \frac{1}{A_{21}} \quad (3-6)$$

$$\text{und} \quad Q_{21} = \sum_i k_{Q_i} [c_i]. \quad (3-7)$$

Hierbei ist  $k_{Q_i}$  die auf die Konzentration bezogene temperaturabhängige Quenchingkonstante der Spezies  $i$  und  $[c_i]$  die jeweilige Konzentration der Spezies  $i$ . Der Ausdruck  $\frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}}$  ist auch als Stern-Volmer-Gleichung bekannt [80]. Das gemessene Fluoreszenzsignal wird demnach umso kleiner, je größer die Konzentration der quenchenden Spezies ist.

Der Quenchingeeinfluss von  $H_2$  auf die In-situ-Messung ist vernachlässigbar [81] und für alle anderen vertretenen Gasphasenspezies sind die relevanten Quenchingraten bezüglich NO in der Literatur untersucht und vorhanden [61–64]

Für das in dieser Arbeit untersuchte System besteht das Reaktionsnetzwerk nur aus der folgenden ablaufenden Reaktion:



Unter der Annahme, dass Wasserstoff als schwacher Quencher von NO vernachlässigt werden kann [81], ergibt sich das für das gemessene Fluoreszenzsignal einer vorliegenden Gaszusammensetzung:

$$F_{NO} = F_{0,NO} \frac{1}{1 + \tau_0 (k_{Q_{NO}} [c_{NO}] + k_{Q_{N_2}} [c_{N_2}] + k_{Q_{H_2O}} [c_{H_2O}] + k_{Q_{NH_3}} [c_{NH_3}])}, \quad (3-9)$$

und mit Gleichung (3–7):

$$F_{NO} = F_{0,NO} \frac{1}{1 + \tau_0 Q_{\text{gesamt}}}. \quad (3-10)$$

Die Betrachtung des thermodynamischen Gleichgewichts des Reaktionssystems in Abbildung 3.17 zeigt, dass sich das Gleichgewicht - innerhalb der verwendeten Betriebsparameter - vollständig auf der Produktseite befindet und die Rückreaktion folglich vernachlässigt

werden kann. Erst bei Temperaturen oberhalb von 1250 K ändert sich das Gleichgewicht hin zur Bildung des endotherm stabileren NO. Somit lassen sich für gegebene Eingangskon-

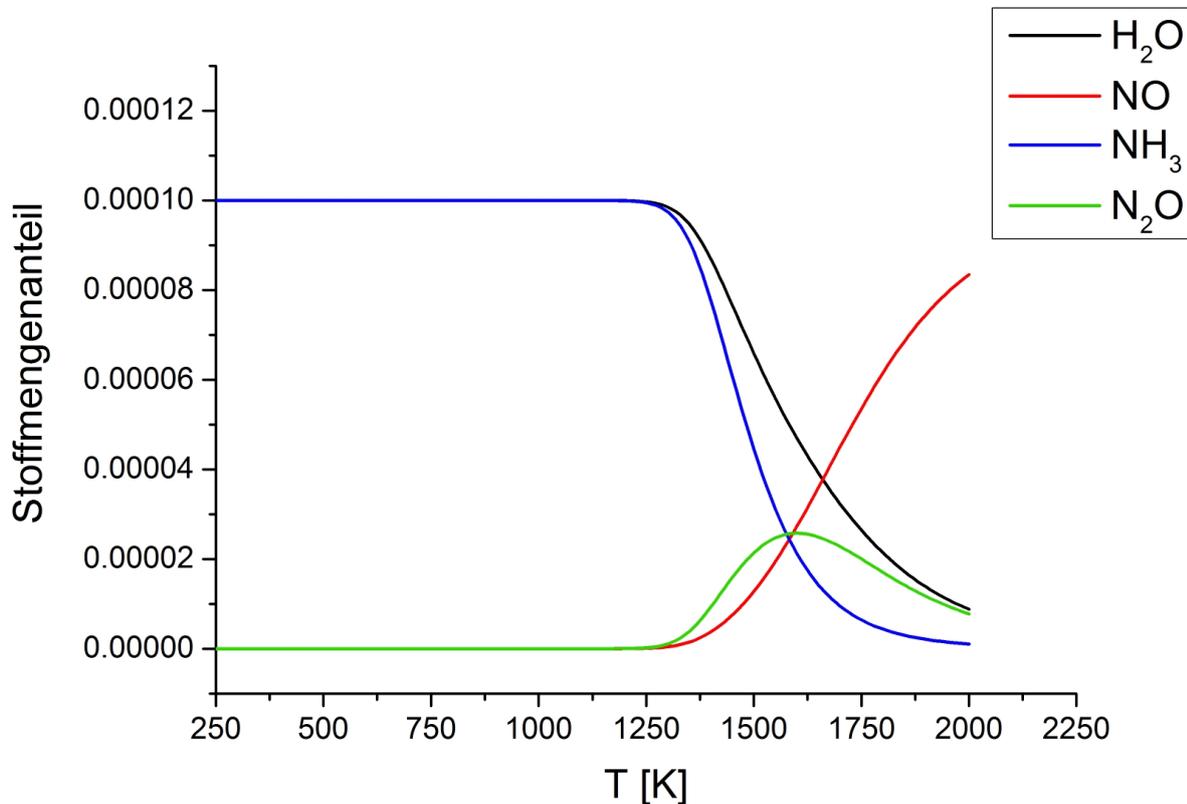


Abbildung 3.17: Thermodynamisches Gleichgewicht von 100 ppm NO und 1000 ppm H<sub>2</sub> in Argon berechnet mit DETCHEM<sup>EQUIL</sup> [82]

zentrationen der Edukte alle möglichen Produktzusammensetzungen deterministisch voraus berechnen, da die Reaktion nur in eine Richtung über einen Reaktionspfad abläuft. Unter Verwendung der nach dem Modell von Settersten [62] berechneten temperaturabhängigen Wirkungsquerschnitte, können dann die jeweiligen Quenchraten für alle Gaszusammensetzungen bestimmt werden.

Abbildung 3.18 zeigt die weitere Vorgehensweise zur Auswertung der Fluoreszenzsignale. Die Erfassung der experimentellen Bilder erfolgte in zwei Teilschritten. Für jeden Betriebspunkt wurden zunächst die Temperatur und die Gasmischungen korrekt eingestellt. Mittels der Ex-situ-Analytik wurde dann überprüft, ob sich die Reaktion im stationären Zustand befindet und die Produktzusammensetzung konstant bleibt. Nach Erreichen des stationären Zustandes wurde die Fluoreszenz von NO unter reaktiven Bedingungen gemessen. Jede Aufnahme wurde über 100 Bilder gemittelt und von dem Hintergrundleuchten bereinigt, um

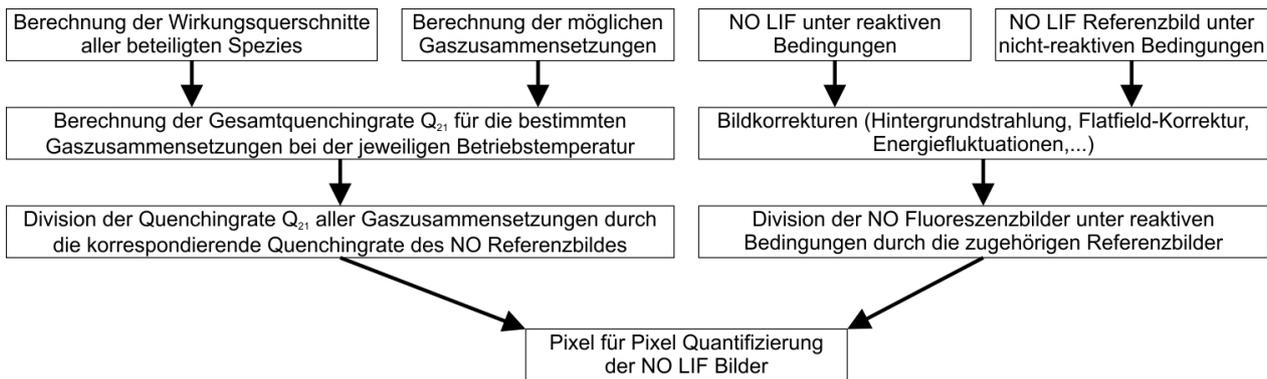


Abbildung 3.18: Workflow der entwickelten Auswertemethodik zur Quantifizierung der NO-LIF-Bilder

ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten. Anschließend wurde Wasserstoff aus der Gaszusammensetzung entfernt, wodurch auch die Reduktionsreaktion stoppte. Unter diesen nicht-reaktiven Bedingungen wurde dann das jeweilige Referenzbild (bei gleicher NO Eingangskonzentration) für die zugehörigen reaktiven Bedingungen aufgenommen. Bildet man nun den Quotienten  $X$  des Fluoreszenzsignals unter reaktiven Bedingungen und dem Referenzbild, gilt unter Verwendung von Gleichung (3–10) für jeden Pixel folgende Beziehung:

$$X \equiv \frac{F_{\text{NO,Reaktion}}}{F_{\text{NO,Referenz}}} = \frac{F_{0,\text{NO,Reaktion}} (1 + \tau_0(Q_{\text{gesamt,Referenz}}))}{F_{0,\text{NO,Referenz}} (1 + \tau_0(Q_{\text{gesamt,Reaktion}}))}. \quad (3-11)$$

Der Quotient  $X$  ist eine messtechnisch leicht zugängliche Größe und gibt, unter den zuvor gemachten Annahmen, eine direkte Auskunft über die vorherrschende Gasphasenzusammensetzung. Für das Referenzbild kann die Quenchrate genau berechnet werden, da die Konzentrationen aller Spezies bekannt sind. Ausgehend von Gleichung (3–11) und der Annahme, dass nur ein Reaktionspfad zur Verfügung steht, existiert nur eine mögliche Gasphasenzusammensetzung deren Quenchrate, dividiert durch die berechneten Quenchrate der Referenzmessung, dem messbaren Quotienten  $X$  gleich. Somit lässt sich eine zwei-dimensionale Aufnahme Pixel für Pixel auswerten und letztendlich die NO-Konzentration quantitativ bestimmen. Die Aufnahme des Bildausschnittes wurde so gewählt, dass sowohl die Gasphase vor der Katalysatorscheibe als auch hinter der Katalysatorscheibe detektiert werden kann. Damit ist es möglich, die NO-Konzentrationen vor dem Katalysator mit den gewählten Eingangskonzentrationen von NO zu vergleichen. Gleichzeitig können die in-situ-bestimmten NO-Konzentrationen hinter dem Katalysator mit den Ex-situ-Ergebnissen abgeglichen werden. Die Ergebnisse dieser Messmethode können also mit unabhängigen Analysegeräten bestätigt werden.

### 3.7 Fehlerbetrachtung

Die Tabelle 3.4 zeigt alle aus der Literatur und von den Herstellern stammenden Fehlerangaben bezüglich der verwendeten Literaturwerte und Messgeräte. Zur Abschätzung des

Tabelle 3.4: Übersicht der relativen Fehler zur Abschätzung des Messfehlers.

Quelle	relativer Fehler
Thermoelemente	$\pm 0.5\%$
FTIR Multigas Analyzer, MKS	$\pm 2\%$
H-Sense, MS4	$\pm 2\%$
Massenflussregler, Bronkhorst	$\pm 0.5\%$
ICCD Kamera, LaVision	$\pm 4.5$ bis $8.5\%$
Lebensdauer des angeregten Zustands [83]	$\pm 3.4\%$
$\sigma_{\text{NO}}$ [62]	$\pm 0.5\%$
$\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ [62]	$\pm 0.7\%$
$\sigma_{\text{N}_2}$ [62]	$\pm 1.7\%$
$\sigma_{\text{NH}_3}$ [64]	$\pm 15\%$

Fehlerbereichs der Kamera wurde die relative Standardabweichung eines, über 100 Laserpulse gemittelten, konstanten Fluoreszenzsignals bestimmt. Fluktuationen in der Laserpulsenergie wurden bei der Bildnachbearbeitung berücksichtigt. Die pixelbezogene relative Standardabweichung der Kamera driftete über den Zeitraum dieser Arbeit von ca. 4.5 % auf 8.5 %. Die in der Literatur verfügbaren Angaben zum Quenching-Wirkungsquerschnitt von  $\text{NH}_3$  stammen aus einer Verbrennungsstudie über eine sehr große Temperaturspanne (215 K bis 2290 K). Die angegebenen Fehler erstrecken sich von 1.8 % bis 34.5 % mit einer zunehmenden Tendenz des Messfehlers zu höheren Temperaturen. Der resultierende Fehler des Wirkungsquerschnitts von  $\text{NH}_3$  wurde für den in dieser Arbeit untersuchten Temperaturbereich von 423 K - 673 K auf maximal 15 % geschätzt.

Der Gesamtfehler auf den in der Auswertungsmethode eingeführten Quotienten X lässt sich anhand der Fehlerfortpflanzung auf maximal 28.9 % bestimmen. Dieser Fehler ist eine Abschätzung für einen der ungünstigsten in dieser Arbeit untersuchten Fälle mit einer Standardabweichung der Kamera von 8,5 % und einer hohen Konzentration des Quencher-gases  $\text{NH}_3$  ( $T = 573\text{ K}$ ;  $\dot{V} = 0,5\text{ SLPM}$ ;  $c_{\text{NO}} = 300\text{ ppm}$ ). Für die gleichen Reaktionsbedingungen beträgt der Gesamtfehler 15,8 % unter Annahme einer Standardabweichung der Kamera von 4,5 %. Der Gesamtfehler hat eine hohe Sensitivität in Bezug auf die Unsicherheit der Kamera. Abbildung 3.19 zeigt in einer logarithmischen Auftragung die anteilige

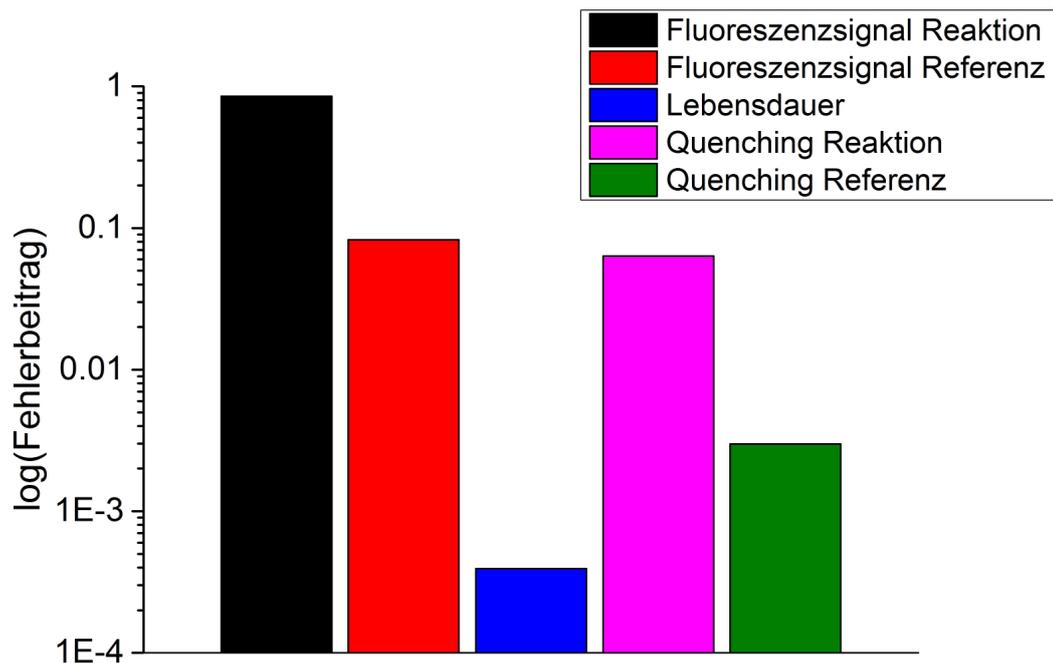


Abbildung 3.19: Logarithmische Auftragung der relativen Einzelbeiträge der Fehlerquellen zum Gesamtfehler.

Zusammensetzung des Gesamtfehlers. Die Hauptfehlerquelle ist die Unsicherheit des mit der Kamera detektierten Fluoreszenzsignals. Die Unsicherheiten der Quenchingkorrektur unter reaktiven Bedingungen und die des Fluoreszenzsignals bei der Referenzmessung tragen mit jeweils ca. 9 % an zweiter Stelle zum Gesamtfehler bei. Da der Fehler der  $\text{NH}_3$ -Quenchingrate den größten Anteil des Fehlers vom Quenching unter reaktiven Bedingungen ausmacht, könnte durch eine genauere Bestimmung des  $\text{NH}_3$  Quenchings der Fehler in der Quenchrate merklich reduziert werden.



# Kapitel 4

## Ergebnisse und Diskussion<sup>1</sup>

In dem folgenden Kapitel werden die Ergebnisse zur katalytischen Reduktion von NO mit H<sub>2</sub> über einem kommerziellen Dieseloxydationskatalysator beschrieben und diskutiert. Die Messung der Daten erfolgte in dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen optisch zugänglichen Strömungskanal und wurde einerseits mittels klassischer Ex-situ-Diagnostik und andererseits mittels der In-situ-Technik der planaren laserinduzierten Fluoreszenz durchgeführt. Diese ermöglichte eine zweidimensionale Auflösung der Konzentrationsprofile von NO während der laufenden Reaktion. Der Einfluss der Temperatur, der Gaszusammensetzung und der Strömungsgeschwindigkeit ist dadurch nicht nur durch Änderungen des Gesamtumsatzes am Ausgang des Katalysators erkennbar, sondern er lässt sich auch direkt über die In-situ-2D-Konzentrationsprofile des NO beobachten. Zusätzlich wurden die gemessenen NO-Profile dazu verwendet, kinetische Parameter, das Verweilzeitverhalten des Reaktors sowie die örtliche Damköhler-Zahl zweiter Ordnung experimentell zu bestimmen.

### 4.1 Reduktion von NO mit H<sub>2</sub> über einem Dieseloxydationskatalysator

Das NO-H<sub>2</sub>-System hat sich im besonderen Maße für die durchgeführten In-situ-Untersuchungen angeboten. Zum einen kann NO, als wichtige Reaktionskomponente, direkt mittels LIF angeregt und detektiert werden und gleichzeitig mit geeigneter Ex-situ-Analytik quantitativ mitverfolgt werden. Zum anderen hat das NO-H<sub>2</sub>-System eine praxisrelevante Bedeutung, da bei fetter Betriebsweise des Motors - die unter anderem der Reduktion des Dieselpartikelfilters und des Speicherkatalysators dient - H<sub>2</sub> gebildet wird und

---

<sup>1</sup>Teile dieses Kapitels wurden bereits in [75, 84] veröffentlicht.

folglich im Abgasstrang als Reduktionsmittel zur Verfügung steht. Das Interesse an der Verwendung von  $H_2$  als Reduktionsmittel hat in den vergangenen Jahren aufgrund der verschärften Abgasnormen zugenommen, auch hinsichtlich des vermehrten Einsatzes von SCR-Katalysatorsystemen. Ist das  $H_2 : NO$ -Verhältnis  $> 2.5$ , so erfolgt auf Platinkatalysatoren fast ausschließlich die vollständige Reduktion zu  $NH_3$  [85, 86]. Diese Reaktion kann bereits direkt über dem DOC erfolgen und das produzierte  $NH_3$  ist anschließend dazu in der Lage, über einem nachfolgenden SCR-Katalysator das restliche  $NO$  zu  $N_2$  zu reduzieren [87]. Die Darstellung der experimentell ermittelten 2D- $NO$ -Konzentrationen wird

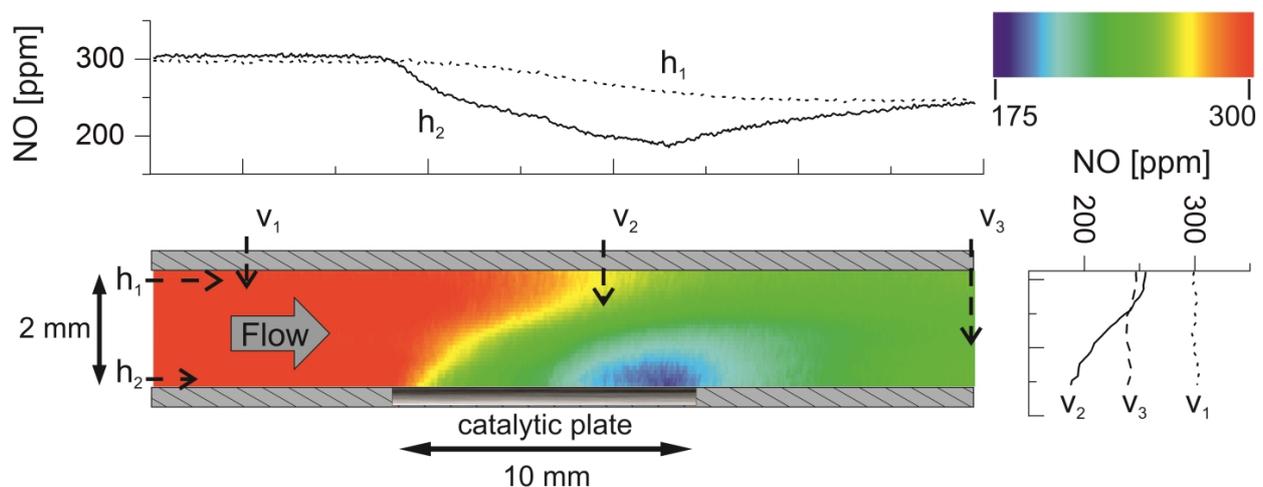


Abbildung 4.1: 2D- $NO$ -Konzentrationsprofil innerhalb des Strömungskanals während der katalytischen Reduktion von  $NO$  zu  $NH_3$  über  $Pt/Al_2O_3$ .  $\dot{V} = 1$  SLPM,  $p = 1$  atm,  $T = 571$  K,  $c_{NO} = 300$  ppm,  $c_{H_2} = 1000$  ppm, Rest  $N_2$  [84] Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.

anhand von Abbildung 4.1 generell veranschaulicht. Das  $NO$ -Profil zeigt die absoluten  $NO$ -Konzentrationen über der Höhe und Länge des optisch zugänglichen Kanals. Die Gesamtlänge des Bildausschnittes beträgt ca. 3 cm, wobei die Katalysatorscheibe (Länge = 1 cm) mittig im Bild zu sehen ist. Die Decke und der Boden des Kanals sowie die Katalysatorscheibe sind schematisch in den Abbildungen eingezeichnet. Die Strömungsrichtung verläuft in allen Bildern einheitlich von links nach rechts. An frei wählbaren Positionen können nun vertikale und horizontale  $NO$ -Konzentrationsprofile aus den LIF Bildern entnommen werden. Ausgewählte Konzentrationsverläufe sind für die jeweiligen horizontalen Positionen ( $h_1$ ,  $h_2$ ) als auch für die vertikalen Positionen ( $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$ ) in der Abbildung dargestellt und über die Länge beziehungsweise Höhe des Kanals aufgetragen.

#### 4.1 Reduktion von NO mit H<sub>2</sub> über einem Dieseloxydationskatalysator

Allgemein sind drei verschiedene Zonen während der ablaufenden Reaktion beobachtbar. Vor der Katalysatorscheibe befindet sich die erste Zone. Hier kann eine homogene Verteilung des NO über der gesamten Höhe und Länge des Kanals beobachtet werden. Da in dieser Zone keine NO-Gradienten vorhanden sind, können eine axiale Rückvermischung sowie das Ablaufen von Gasphasenreaktionen innerhalb des Reaktors ausgeschlossen werden. Alle gemessenen Umsätze sind somit eindeutig der katalytischen Reduktion an der Katalysatorscheibenoberfläche zuzuordnen. Die horizontalen Profile  $h_1$  und  $h_2$  zeigen über der gesamten ersten Zone eine konstante NO-Konzentration von 300 ppm. Das entspricht der vorgegebenen NO-Eingangskonzentration, welche durch die Massenflussregler eingestellt wurde. Die Konzentrationen von  $h_1$  und  $h_2$  sind in dieser Zone identisch, da es zu keinem Umsatz kommt und somit eine homogene Verteilung des NO erwartet werden kann. Das vertikale Profil  $v_1$  zeigt ein Konzentrationsprofil von NO entlang der Kanalhöhe innerhalb der ersten Zone. Wie zu erwarten, sind auch hier keine Gradienten erkennbar, da an dieser Kanalposition kein NO umgesetzt wird.

Als zweite Zone lässt sich der Bereich der Gasphase oberhalb der Katalysatorscheibe beschreiben. Im Gegensatz zur ersten Zone sind hier sowohl horizontale als auch vertikale NO-Konzentrationsgradienten feststellbar. Diese resultieren von der ablaufenden Oberflächenreaktion am Katalysator und des erkennbaren externen Stofftransports innerhalb der Gasphase. Hierbei ist eine Überlagerung der Diffusionsprozesse, die zwischen der Katalysatoroberfläche und der Gasphase ablaufen, und dem Massentransport durch Konvektion in Strömungsrichtung beobachtbar. In horizontaler Richtung zeigen die Konzentrationsprofile  $h_1$  und  $h_2$  den Verlauf der NO-Konzentration entlang des Katalysators. Das Profil  $h_2$ , welches in unmittelbarer Nähe zur Katalysatorscheibe ist, hat die steilsten Gradienten in horizontaler Richtung. Innerhalb der gesamten zweiten Zone nimmt die NO-Konzentration entlang der  $h_2$ -Linie ab. Die axiale Position der Katalysatorscheibe ist damit direkt aus den experimentellen Profilen ersichtlich. Die Gradienten entlang des horizontalen Profils  $h_1$  beginnen erst verzögert und sind weniger steil im Vergleich zum Profil  $h_2$ , da hier abstandsbedingt zur katalytischen Oberfläche ein merklicher Einfluss des Stofftransports durch die Gasphase vorhanden ist. Diese Transporthemmung ist auch zu Beginn der zweiten Zone in der oberen Hälfte des Kanals sichtbar. Die NO-Konzentration bleibt fast konstant bei 300 ppm bis zur Mitte des Katalysators. Erst hier nimmt die Konzentration aufgrund der Diffusion langsam ab.

## Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion

In vertikaler Richtung sind innerhalb der gesamten zweiten Zone steile Gradienten zur Katalysatoroberfläche sichtbar. Das Profil  $v_2$  zeigt den vertikalen NO-Gradienten an der eingezeichneten Position über dem Katalysator. Erkennbar ist die steil abfallende NO-Konzentration entlang der Kanalhöhe. Direkt oberhalb der Katalysatoroberfläche ist die Konzentration an jeder Position stets minimal, was wiederum ein Indiz für eine rein katalytische Oberflächenreaktion ohne zusätzlichen Umsatz in der Gasphase ist.

Direkt hinter der Katalysatorplatte beginnt die dritte Zone, in welcher kein weiterer NO-Umsatz stattfindet und diffusionsbedingt eine Homogenisierung der NO-Konzentration über den gesamten Kanalquerschnitt einsetzt. Am Ende der letzten Zone sind idealerweise keine Gradienten in horizontaler und vertikaler Richtung mehr zu beobachten. Entlang der horizontalen Profilline  $h_2$  beginnt die dritte Zone direkt nach durchschreiten des NO-Konzentrationsminimums. Unmittelbar hinter dem Katalysator steigt die Konzentration entlang des Kanalbodens langsam wieder an, bis sie eine homogene Konzentration am Ausgang des Kanals von 240 ppm NO erreicht. Der Anstieg der Konzentration resultiert aus der schrittweisen Homogenisierung und Vermischung der Gasphase hinter dem Katalysator. Da in diesem Bereich kein NO mehr umgesetzt wird, ist die durch Diffusion angetriebene Homogenisierung der Gasphase entlang der horizontalen Profile  $h_1$  und  $h_2$  deutlich erkennbar. Die Entwicklung des  $h_1$ -Profils lässt den gleichen Rückschluss zu. Hier nimmt die NO-Konzentration zwar auch hinter dem Katalysator weiter ab, allerdings ist dieses auf die größeren Konzentrationsunterschiede zwischen dem oberen und dem unteren Bereich der Gasphase im Kanal zurückzuführen. Die Konzentrationen der beiden Profile  $h_1$  und  $h_2$  sind am Ende der dritten Zone nach einer vollständigen Durchmischung identisch. Folglich zeigt auch das vertikale Profil  $v_3$  eine gleichbleibende Konzentration über der gesamten Kanalhöhe.

Ein solch gradientenfreies Profil ermöglicht den direkten Vergleich der in-situ-bestimmten NO-Konzentration am Ende des Bildausschnitts mit den aus der Ex-situ-Analytik stammenden absoluten NO-Konzentrationsmessungen. Die mit LIF gemessene NO-Konzentration in der ersten Zone vor dem Katalysator kann gleichermaßen mit der ex-situ-bestimmten NO-Konzentration unter nicht-reaktiven Bedingungen (ohne  $H_2$ ) und der durch die Massenflussregler eingestellten NO-Konzentration verglichen werden. Somit ist es möglich, die Ein- und Ausgangskonzentrationen der LIF-Methode auf quantitative Weise mit etablierten Ex-situ-Techniken zu verifizieren. In Abbildung 4.2 sind die am Ausgang gemess-

#### 4.1 Reduktion von NO mit H<sub>2</sub> über einem Dieseloxydationskatalysator

senen In-situ-Umsätze der LIF-Methode gegen die ex-situ-bestimmten Umsätze in einem Paritätsdiagramm aufgetragen. Über den gesamten untersuchten Umsatzbereich sind die Übereinstimmungen zufriedenstellend und zeigen keine widersprüchlichen Abweichungen. Für Umsätze  $\gg 50\%$  stimmen die in-situ-gemessenen Umsätze sehr gut mit den Ex-situ-Umsätzen überein. Eine relative Abweichung  $> 25\%$  wird nur in einzelnen Messungen erreicht. Insgesamt veranschaulicht Abbildung 4.2, dass die gemessenen NO-Umsätze mithilfe der entwickelten Auswertungsmethodik für das untersuchte NO-H<sub>2</sub>-System bestimmt werden können. Im Folgenden werden die In-situ-LIF-Ergebnisse mit den Ex-situ-Ergebnissen verglichen und die Einflüsse der NO-Konzentration, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit auf den Umsatz und die LIF-Profile dargestellt und diskutiert.

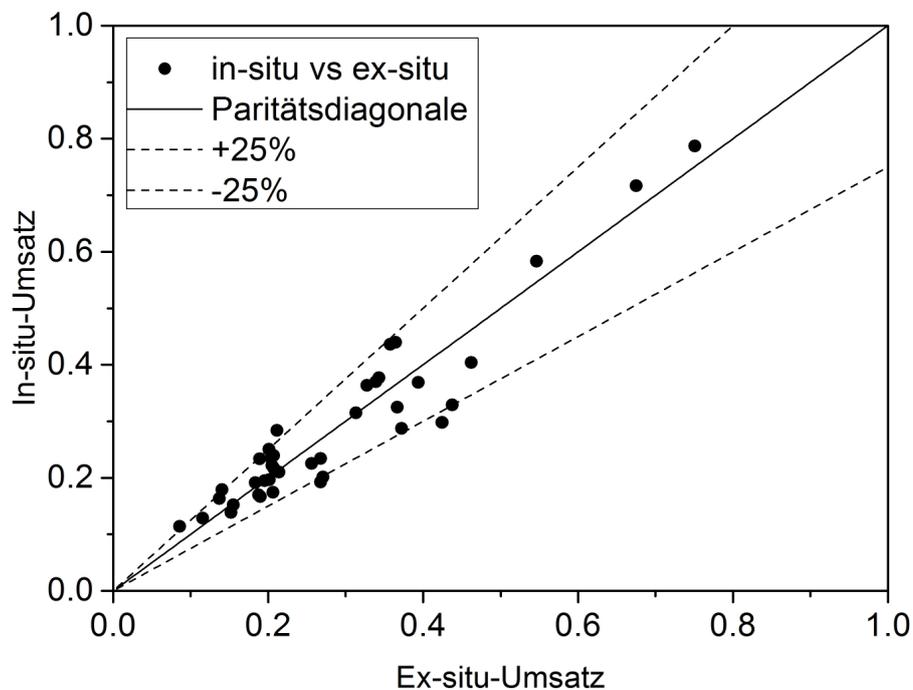


Abbildung 4.2: Streudiagramm für den NO-Umsatz. In-situ-Umsätze vs. Ex-situ-Umsätze aller untersuchten Betriebspunkte.

### 4.1.1 Einfluss der NO-Konzentration

Zur Bestimmung des Einflusses von der NO-Eingangskonzentration werden zum einen die in-situ- und ex-situ-ermittelten NO-Umsätze verglichen und zum anderen die Auswirkungen auf die Konzentrationsgradienten der 2D-NO-Profile dargestellt. Die Abbildungen 4.3 und 4.4 zeigen alle mittels Ex-situ-Diagnostik gemessenen Gesamtumsätze am Ausgang des Reaktors von NO für die in Tabelle 3.1 aufgeführten Betriebspunkte.

In allen Versuchsdurchläufen ist das  $H_2$  : NO-Verhältnis  $\gg 2.5$ , so dass eine vollständige Reduktion von NO zu  $NH_3$  abläuft. Die  $NH_3$ -Selektivität ist für große  $H_2$  : NO-Verhältnisse auf Pt/ $Al_2O_3$ -Katalysatoren bereits ab Temperaturen von 371 K bei  $\sim 1$  [86]. Für gleichbleibende Temperaturen und Volumenströme, aber variierende Eingangskonzentrationen lassen sich nur sehr geringe Änderungen im NO-Umsatz feststellen. Diese Beobachtung gilt allgemein für alle in Abbildung 4.3 und 4.4 dargestellten Messungen. Tendenziell nimmt der Umsatz mit steigender NO-Konzentration für fast alle untersuchten Temperaturbereiche und Volumenströme leicht ab. Dieser Rückgang ist beim Einsatz von kleinen Volumenströmen mit vergleichsweise höheren Umsätzen etwas stärker ausgeprägt. Bei einer Erhöhung der Eingangskonzentration von 100 ppm auf 300 ppm verringert sich der Umsatz bei Temperaturen von 473 K und Volumenströmen von 0.5 SLPM von  $\sim 37\%$  auf  $\sim 31\%$ . Bei hohen Volumenströmen und gleichzeitig geringeren Umsätzen lässt sich fast keinen Einfluss der NO-Eingangskonzentration auf den Umsatz beobachten. Die Umsätze bleiben unter diesen Bedingungen näherungsweise konstant. Allgemein lässt sich bei einer Erhöhung des Volumenstroms ein ähnlicher Rückgang des Umsatzes für alle Eingangskonzentrationen von NO beobachten. Clayton et al. [85] zeigten, dass in monolithischen Pt/ $Al_2O_3$ -Katalysatoren die NO-Eingangskonzentration einen direkten Einfluss auf die Zündtemperatur der NO Reduktion hat. Eine Erhöhung der NO-Konzentration von 100 ppm auf 1000 ppm verursachte einen Anstieg der Zündtemperatur um etwa 40 K. Der NO-Umsatz blieb dabei allerdings unbeeinflusst von der Eingangskonzentration. Die Erhöhung der Zündtemperatur zeigt, dass NO eine hemmende Wirkung auf die NO-Reduktion mit  $H_2$  hat. Nach der Zündung verläuft die Reduktion nahezu vollständig und im Monolithen wird Vollumsatz erreicht. Im Gegensatz hierzu sind die in dieser Arbeit dargestellten NO-Umsätze geringer. Dies kann auf die verwendete Reaktor- und Katalysatorgeometrie zurückgeführt werden, da in dieser Arbeit kein ganzer Monolith untersucht wurde, sondern ausschließlich ein einzelner Kanal mit einer einzelnen katalytisch aktiven Bodenplatte. Kota et al. [88] modellierten den Einfluss der Diffusion im Washcoat auf Pt/ $Al_2O_3$ -Katalysatoren für die Reduktion von NO mit un-

#### 4.1 Reduktion von NO mit H<sub>2</sub> über einem Dieseloxydationskatalysator

verschiedlichen Reduktionsmitteln. Im Fall der Reduktion mittels H<sub>2</sub> liegt aufgrund dessen hoher Diffusivität nur ein sehr geringer innerer Transportwiderstand vor und die Reaktion läuft innerhalb der ersten  $\mu\text{m}$  des Washcoats vollständig ab. Eine vorliegende Stofftransportlimitierung sollte demnach hauptsächlich durch äußere Transportprozesse beeinflusst sein. Aus den aufgenommenen LIF-Bildern ist zu erkennen, dass oberhalb des Katalysators starke Konzentrationsgradienten innerhalb der Konzentrationsgrenzschicht auftreten.

Unter den verwendeten Betriebsparametern sind unterschiedliche Reaktionspfade des NH<sub>3</sub> möglich [85, 87]: einerseits die direkte Reaktion mit NO und andererseits die Zersetzung zu N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> bei höheren Temperaturen. In allen Experimenten wurde im stationären Zustand allerdings keine NH<sub>3</sub>-Abnahme festgestellt. Durch eine Bilanzierung der Stickstoffatome konnte die Zersetzung zu N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> bei höheren Temperaturen ausgeschlossen werden. Eine Reaktion des NH<sub>3</sub> mit NO kann zwar innerhalb der untersuchten Temperaturbereiche ablaufen, wurde in dieser Arbeit allerdings nicht beobachtet, da durch den H<sub>2</sub>-Überschuss die Reduktion von NO mit H<sub>2</sub> wesentlich schneller abläuft [85].

Zu den in Abbildung 4.3 und 4.4 dargestellten NO-Umsätzen wurden jeweils 2D-NO-Konzentrationsprofile gemessen. Der Verlauf der In-situ-NO-Konzentration bei 473 K und  $\dot{V} = 0.5$  SLPM wird für variierende NO-Eingangskonzentrationen in Abbildung 4.5 - 4.7 dargestellt. Um die relative Farbgebung der NO-Konzentrationen direkt miteinander vergleichbar zu machen, ist die Farbskala in allen drei Abbildungen von 0 bis 60 % Umsatz skaliert. Die NO-Konzentration wurde schrittweise von 100 ppm (Abbildung 4.5) auf 200 ppm (Abbildung 4.6) und anschließend auf 300 ppm (Abbildung 4.7) erhöht.

Für alle drei Fälle zeigen die vertikalen Profile  $v_1$  eine homogene NO-Eingangskonzentrationsverteilung. Das entspricht auch den Erwartungen an die gemessenen Profile, da stromaufwärts vor dem Katalysator kein NO-Umsatz stattfindet. Beide horizontalen Profile  $h_1$  und  $h_2$  sind in der Zone vor dem Katalysator gradientenfrei und zeigen eine gleichbleibende NO-Konzentration bis zum Beginn des Katalysators. Oberhalb des Katalysators sind in allen drei Abbildungen Konzentrationsgradienten erkennbar. Mit steigender NO-Eingangskonzentration findet laut der Ex-situ-Analyse eine leichte Abnahme des Umsatzes statt. Dieser Rückgang lässt sich auch in den NO-Konzentrationen oberhalb des Katalysators deutlich beobachten. Zusätzlich zum ex-situ-messbaren Umsatzrückgang ist nun auch der Einfluss der erhöhten Eingangskonzentrationen auf die Gasphase und die Konzentrationsgrenzschicht erkennbar. Während in Abbildung 4.5 am Ende des Katalysators noch lokale Umsätze von 60% erreicht wurden, nehmen die Umsätze an den gleichen örtlichen Po-

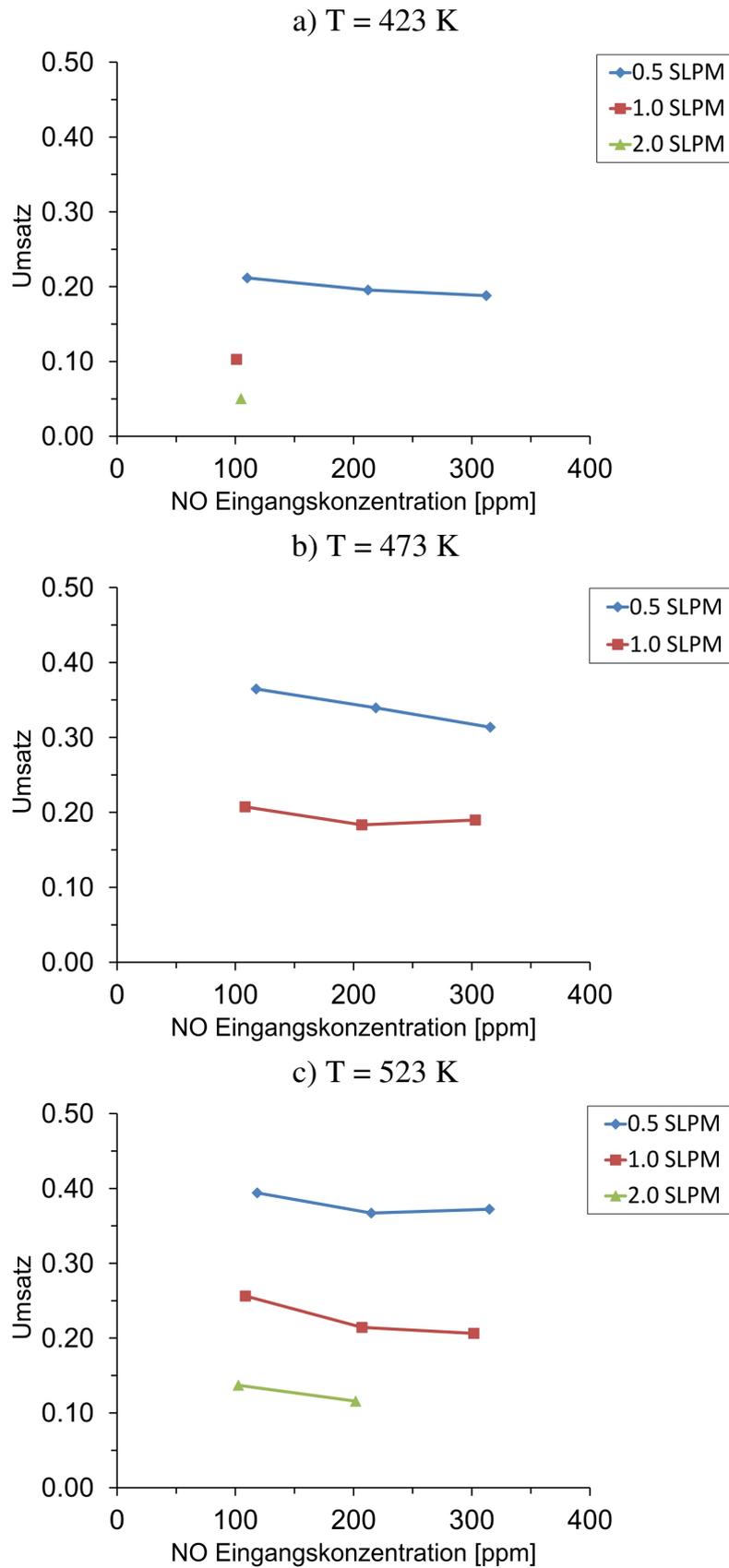


Abbildung 4.3: Einfluss der NO-Eingangskonzentration auf die ex-situ-gemessenen Umsätze für unterschiedliche Temperaturen und Volumenströme.  $H_2:NO$ -Verhältnis  $\gg 2.5$  in allen Messungen.

#### 4.1 Reduktion von NO mit H<sub>2</sub> über einem Dieseloxidationskatalysator

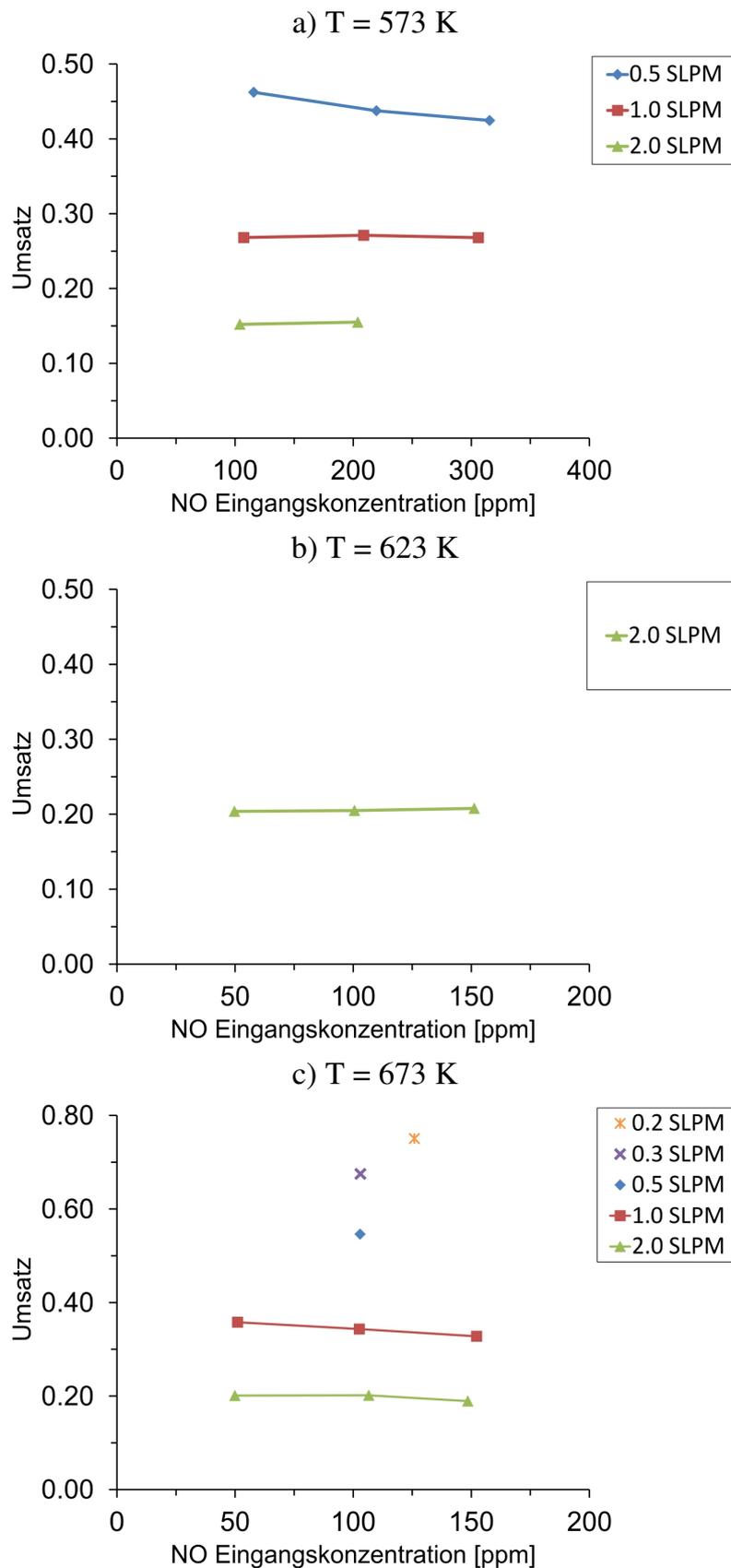


Abbildung 4.4: Einfluss der NO-Eingangskonzentration auf die ex-situ-gemessenen Umsätze für unterschiedliche Temperaturen und Volumenströme. H<sub>2</sub>:NO-Verhältnis  $\gg$  2.5 in allen Messungen.

## Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion

sitionen in Abbildung 4.6 und 4.7 immer weiter ab. Die flacher werdenden NO-Profile sind anhand der weicheren Farbverläufe für steigende NO-Konzentrationen eindeutig erkennbar. Beim Vergleich Konzentrationsgrenzschichten, fällt auf, dass sich diese von Abbildung 4.5 nach 4.7 schrittweise leicht stromabwärts verschieben, obwohl die Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit in allen untersuchten Fällen gleich sind. Dieser Effekt kann durch den Rückgang des Umsatzes verursacht werden. Aufgrund des geringeren Umsatzes liegen kleinere vertikale Konzentrationsgradienten vor und verursachen in der Konsequenz einen langsameren diffusiven Stofftransport. Da der konvektive Stofftransport in Strömungsrichtung hiervon nicht beeinflusst wird, verschiebt sich der obere Bereich der Konzentrationsgrenzschicht stromabwärts. In allen gemessenen Konzentrationsprofilen sind die Konvektion und Diffusion stets einander überlagert und nicht separat voneinander beobachtbar. Änderungen in den Betriebsparametern und deren Einflüsse auf die Konzentrationsgrenzschichten sind allerdings darstellbar.

Der Verlauf der horizontalen Profile  $h_1$  direkt über dem Katalysator zeigt in allen drei Abbildungen kleine Unebenheiten in der Mitte des Katalysators. Diese resultieren aus Streulicht, welches an einer hochstehenden Kante des Katalysators auf den Detektor reflektiert wurde. Trotz Bildnachbehandlung und Streulichtkorrekturen konnten für die drei gezeigten Fälle die Streueffekte nicht komplett eliminiert werden. Aufgrund dieser Problematik durch Streulichteffekte musste ein Mindestabstand von ca.  $100 \mu\text{m}$  des Lasersheets von der Katalysatorscheibe eingehalten werden. In allen weiteren durchgeführten Versuchen wurde deshalb darauf geachtet, eine mögliche direkte Lichtstreuung zu minimieren.

In der dritten Zone hinter dem Katalysator lässt sich eine erneute Homogenisierung der Gasphase beobachten. Die Profile  $h_2$  durchlaufen direkt oberhalb der Katalysatoroberfläche ein Minimum am Ende der Katalysatorscheibe und steigen dann langsam wieder an. Die Verläufe der  $h_1$ -Profile nimmt hingegen monoton über die gesamte Länge des Bildausschnittes ab, bis sie den gleichen Endwert erreichen wie ihre jeweils zugehörigen  $h_2$ -Profile. Die vertikalen Profile  $v_3$  zeigen in allen drei Fällen keine Gradienten in vertikaler Richtung, was sehr deutlich veranschaulicht, dass die Gasphase erneut eine homogene Verteilung erreicht hat. Die Ausgangskonzentrationen von NO können nun direkt mit den ex-situ-gemessenen NO-Konzentrationen beziehungsweise Umsätze verglichen werden und zeigen für Abbildung 4.6 ( $X_{\text{ex-situ}}/X_{\text{in-situ}} = 0.92$ ) und Abbildung 4.7 ( $X_{\text{ex-situ}}/X_{\text{in-situ}} = 0.99$ ) eine sehr gute Übereinstimmung. In Abbildung 4.5 ist der in-situ-gemessene Umsatz ( $X_{\text{ex-situ}}/X_{\text{in-situ}} = 0.84$ ) von 44% etwa 7% größer als der Ex-situ-Umsatz von 37%. Insgesamt wird die Abnahme des Umsatzes bei einer Erhöhung der NO-Eingangskonzentration mithilfe der In-

#### 4.1 Reduktion von NO mit H<sub>2</sub> über einem Dieseloxydationskatalysator

situ-Aufnahmen dennoch quantitativ zufriedenstellend beschrieben. Während die Ex-situ-Messungen lediglich den integralen Umsatz - ohne Informationen zur Entstehung dessen - beschreiben können, zeigen die In-situ-Aufnahmen die detaillierte Verteilung des NO oberhalb des Katalysators.

Die Abbildungen 4.8 - 4.10 zeigen den Einfluss der sich verändernden NO-Eingangskonzentration bei 523 K und  $\dot{V} = 1$  SLPM. Die Farbskala wurde für alle drei Messungen von 0 bis 50% des Umsatzes gewählt, um wiederum einen direkten Vergleich der 2D-Konzentrationsprofile zu ermöglichen. Qualitativ lassen sich analoge Aussagen für diese Untersuchungen treffen wie bei den Abbildungen 4.5 - 4.7.

Die Ex-situ-Daten beschreiben einen leichten Rückgang des Umsatzes bei steigender Eingangskonzentration, was durch die In-situ-NO-Verteilungen eindeutig bestätigt wird. Die Konzentrationsgrenzschicht wird flacher und ihr oberer Bereich verschiebt sich unter den geänderten Betriebsbedingungen mit steigender NO-Eingangskonzentration stromabwärts. Diese Beobachtung mit Untersuchungen bei  $T = 473$  K und  $\dot{V} = 0.5$  SLPM (Abbildung 4.5 - 4.7) überein und ist auf die gleiche mögliche Ursache rückführbar: auch hier wird durch den geringeren NO-Umsatz das vertikale Konzentrationsgefälle zur Oberfläche hin kleiner und damit der diffusive Stofftransport langsamer.

Die horizontalen Konzentrationsprofile h<sub>2</sub> durchlaufen in allen drei Fällen wieder ein Minimum am Ende des Katalysators und steigen danach langsam an. Die h<sub>1</sub>-Profile nehmen entlang des Kanals monoton ab. Wie zuvor zeigen die vertikalen Profile v<sub>3</sub> am Ende der Abbildungen ein gradientenfreies Profil über die Höhe des Kanals. Ein direkter Vergleich der Ex-situ- und In-situ-Umsätze ergibt für alle drei Abbildungen gute Übereinstimmungen (Abbildung 4.8:  $X_{\text{ex-situ}}/X_{\text{in-situ}} = 1.13$ ; Abbildung 4.9:  $X_{\text{ex-situ}}/X_{\text{in-situ}} = 1.02$ ; Abbildung 4.10:  $X_{\text{ex-situ}}/X_{\text{in-situ}} = 1.18$ ). Obwohl die gemessenen In-situ-Umsätze etwas geringer ausfallen als die Ex-situ-Umsätze, ist der Trend des Umsatzrückgangs aus den LIF-Messungen deutlich erkennbar.

Die hier dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die In-situ-Konzentrationsprofile im Allgemeinen eine gute Übereinstimmung mit den ex-situ-bestimmten Ergebnissen haben. Die gemessenen 2D-NO-Konzentrationen besitzen eine parabolische Profilform und die resultierenden Ausgangskonzentrationen entsprechen auf quantitative Weise den Umsätzen die mit Ex-situ-Messungen verifiziert wurden. Für die Reduktion von NO mit H<sub>2</sub> konnte in allen Experimenten ein leichter Rückgang des Umsatzes bei einer Erhöhung der NO-Eingangskonzentration sowohl ex-situ als auch in-situ festgestellt werden.

Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion

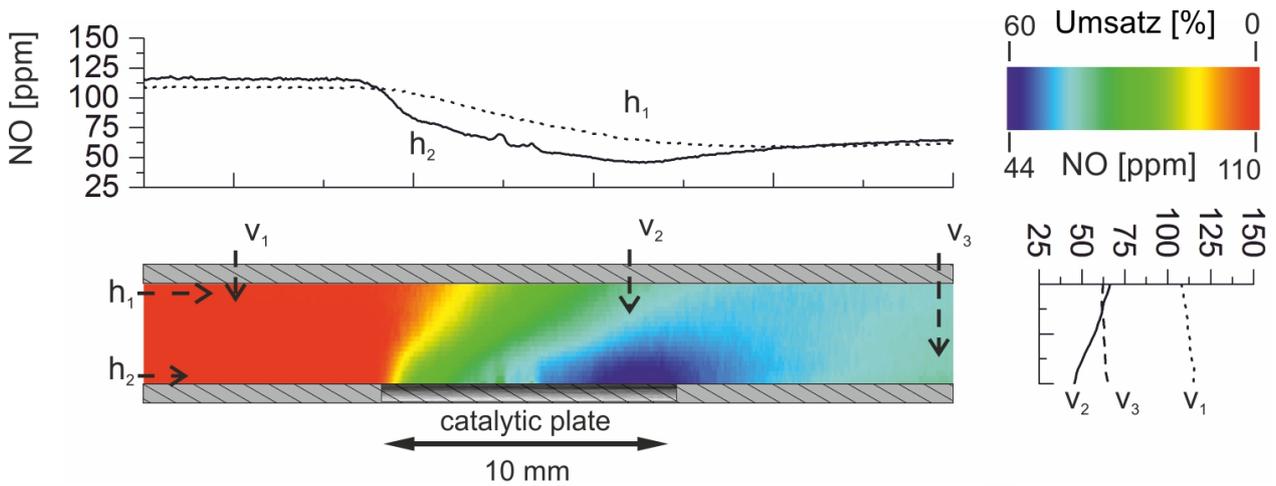


Abbildung 4.5:  $c_{NO} = 100$  ppm,  $T = 473$  K,  $\dot{V} = 0.5$  SLPM.

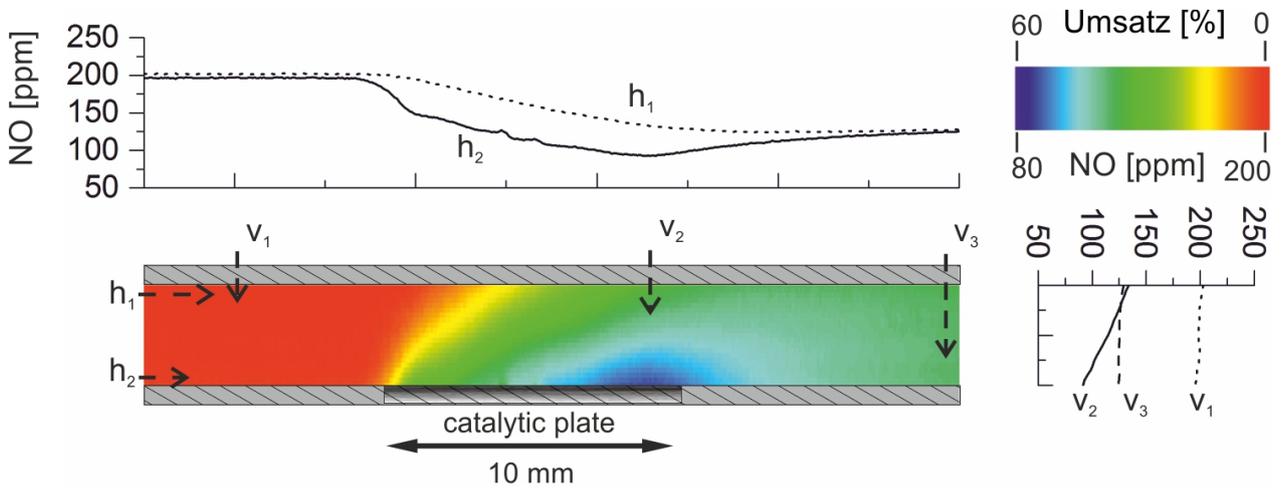


Abbildung 4.6:  $c_{NO} = 200$  ppm,  $T = 473$  K,  $\dot{V} = 0.5$  SLPM.

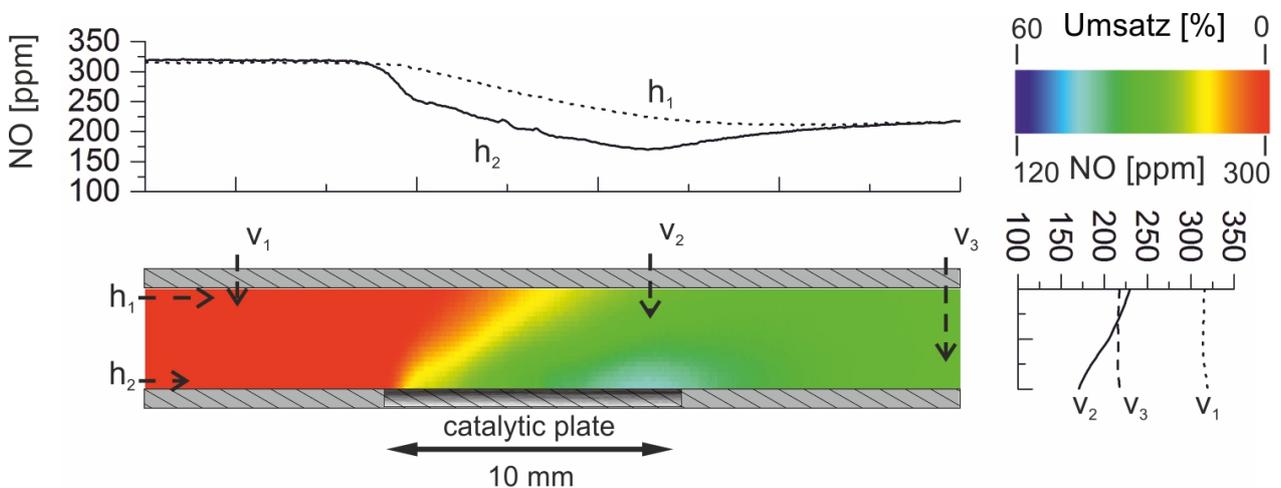


Abbildung 4.7:  $c_{NO} = 300$  ppm,  $T = 473$  K,  $\dot{V} = 0.5$  SLPM.

#### 4.1 Reduktion von NO mit H<sub>2</sub> über einem Dieseloxydationskatalysator

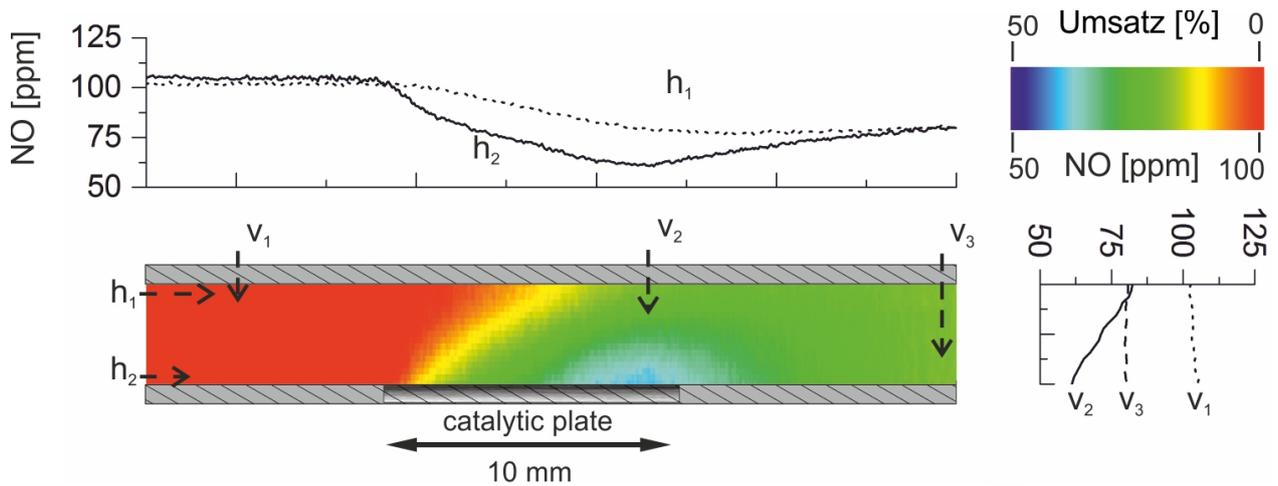


Abbildung 4.8:  $c_{\text{NO}} = 100 \text{ ppm}$ ,  $T = 523 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 1 \text{ SLPM}$ .

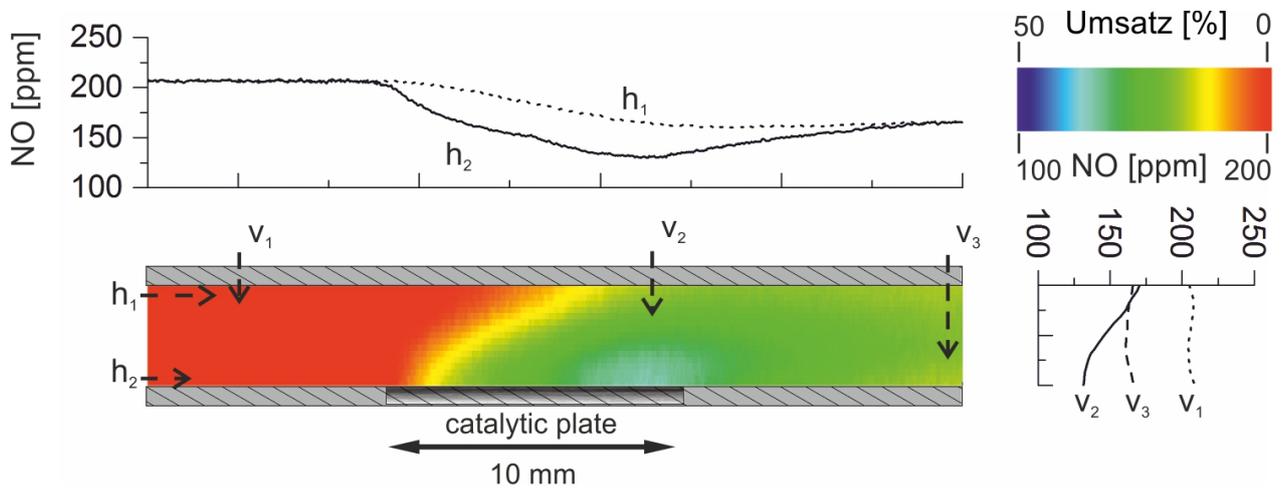


Abbildung 4.9:  $c_{\text{NO}} = 200 \text{ ppm}$ ,  $T = 523 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 1 \text{ SLPM}$ .

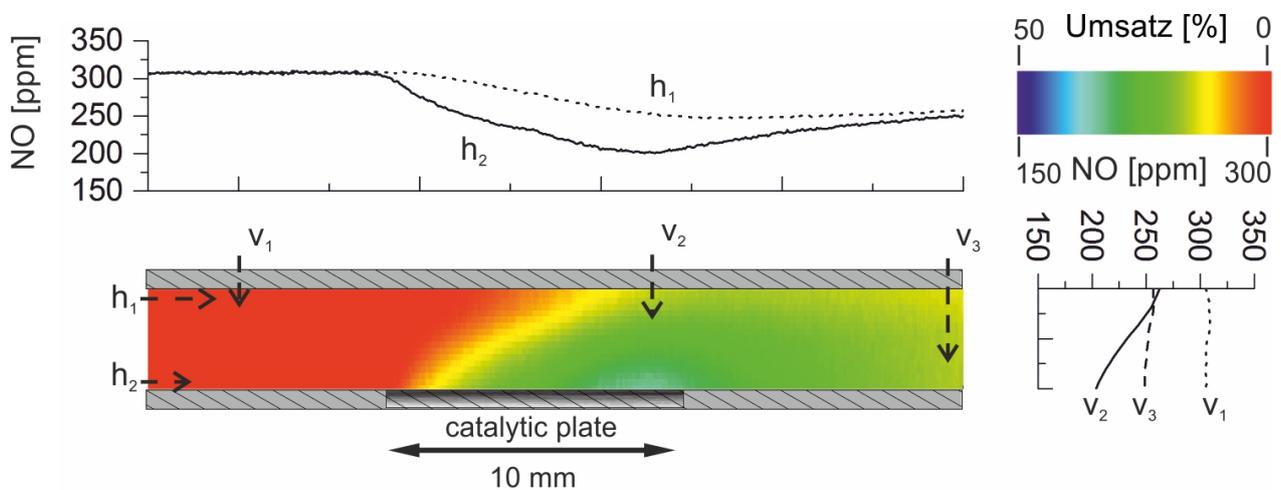


Abbildung 4.10:  $c_{\text{NO}} = 300 \text{ ppm}$ ,  $T = 523 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 1 \text{ SLPM}$ .

### 4.1.2 Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Temperatur auf den Umsatz von NO während der Reduktion mit H<sub>2</sub> ist für die Ex-situ-Messungen in Abbildung 4.12 dargestellt. Die Abbildungen 4.12 a) - c) zeigen die jeweiligen Umsätze für NO-Konzentrationen von 100 ppm, 200 ppm und 300 ppm bei verschiedenen Volumenströmen. Abbildung 4.11 vergleicht die Umsatzkurven unterschiedlicher NO-Konzentrationen bei einem Volumenstrom von  $\dot{V} = 0.5$  SLPM. Für die Eingangskonzentration von 100 ppm NO wurden die meisten Experimente durchgeführt. Wie aus den Abbildungen 4.12 a) - c) hervorgeht, nimmt der Umsatz mit einer Erhöhung der Temperatur für alle untersuchten Volumenströme deutlich zu. Der Umsatzanstieg verläuft dabei für alle Konzentrationen und Volumenströme monoton. Die maximal gemessenen Umsätze für Volumenströme zwischen 0.5 SLPM und 2 SLPM liegen bei ca. 55% und werden bei Temperaturen von 673 K erreicht. Für höhere NO-Eingangskonzentrationen lassen sich in Abbildung 4.11 leicht erhöhte Zündtemperaturen beobachten. Diese Abhängigkeit der Zündtemperatur von der NO-Konzentration weist auf eine Hemmung der Reaktion durch NO hin [85, 89].

Typischerweise verläuft die Zündung der NO/H<sub>2</sub>-Reaktion auf monolithischen Platinkatalysatoren wesentlich schneller und erreicht Vollumsatz bereits bei Temperaturen < 423 K [85,86,90,91]. Die in dieser Arbeit verwendete Reaktor- und Katalysatorgeometrie bietet, anders als ein monolithischer Kanal, nur eine einzelne katalytisch-aktive (Boden-)Fläche. Folglich sind die äußeren Stofftransporteinflüsse wesentlich höher und wirken sich damit stärker auf die Limitierung des NO-Umsatzes aus. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Zündung und der NO-Umsätze ist dementsprechend stark von Transportprozessen innerhalb des Reaktionskanals überlagert.

Die Abbildungen 4.13 - 4.15 zeigen die In-situ-NO-Konzentrationsprofile für eine NO-Eingangskonzentration von 100 ppm und einem Volumenstrom von 1 SLPM bei drei verschiedenen Temperaturen. Die Farbskala beschreibt den NO-Umsatz zwischen 0 und 50 % für alle drei Abbildungen, so dass die NO-Profile direkt miteinander vergleichbar sind. Es lässt sich eine direkte Abhängigkeit der örtlichen NO-Konzentrationen von der Temperatur beobachten. Am deutlichsten ist die lokale Zunahme des Umsatzes direkt oberhalb des Katalysators am hinteren Ende der reaktiven Zone zu erkennen. Hier steigt der lokale Umsatz von etwa 40% bei 473 K auf ca. 50 % bei 573 K an. Sowohl das Eingangsprofil  $v_1$  als auch das Ausgangsprofil  $v_3$  in Abbildung 4.13 zeigen keine homogene Gasphasenverteilung von NO. Beide Profile zeigen eine Zunahme der NO-Konzentration in Richtung

#### 4.1 Reduktion von NO mit H<sub>2</sub> über einem Dieseloxydationskatalysator

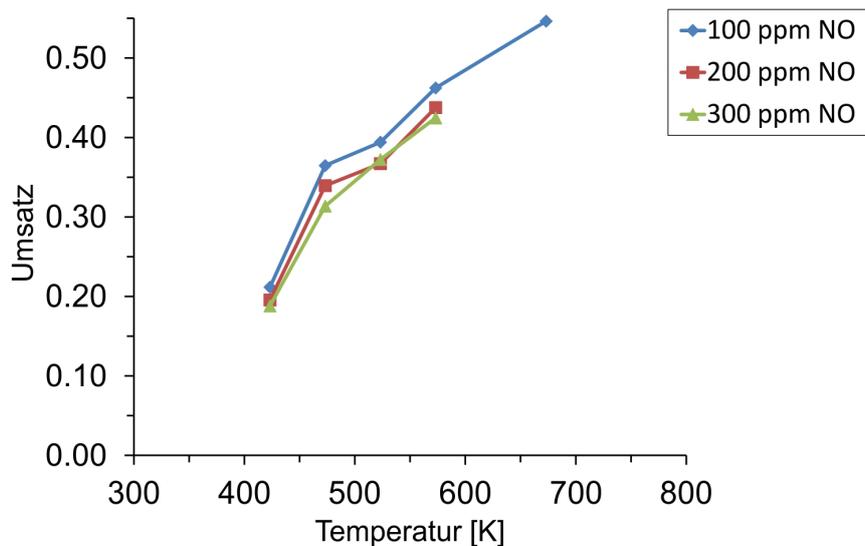


Abbildung 4.11: Zündverhalten im stationären Zustand

des Kanalbodens. Dieser Effekt tritt auf, wenn das Fluoreszenzbild und das Referenzbild aufgrund von Störungen nicht pixelidentisch detektiert wurden. Störungen können durch eine Veränderung der Kameraposition oder auch durch Schwankungen Laserposition im Bild hervorgerufen werden. In den gezeigten Fällen kann der Fehler auf eine Veränderung der Laserposition zurückgeführt werden. Vor Detektion des Referenzbildes war das Lasersystem noch nicht thermisch stabil genug. Bei den Abbildungen 4.14 und 4.15 zeigen die vertikalen Profile  $v_1$  und  $v_3$  jeweils die erwartete homogene Verteilung des NO über der Höhe des Kanals. Der Verlauf der vertikalen Profile  $v_2$  oberhalb des Katalysators ist in allen Experimenten kontinuierlich bis hin zum Minimum an der Katalysatoroberfläche. In horizontaler Richtung nehmen die  $h_2$ -Profile für alle drei Messungen oberhalb des Katalysators monoton ab. Hinter dem Katalysator ist ein erneuter Anstieg der NO-Konzentration entlang der  $h_2$ -Profile zu erkennen. An dieser Stelle findet, wie schon zuvor beobachtet, die Vermischung und Homogenisierung der Gasphase statt. Die Gradienten der  $h_1$ -Profile sind weniger stark ausgeprägt als die der horizontalen  $h_2$ -Profile. Beginnend am Katalysator zeigen sie eine kontinuierliche Abnahme der NO-Konzentration, bis sie am hinteren Ende des Reaktionskanals stets die gleiche Konzentration erreichen wie die  $h_2$ -Profile. Damit kann die vollständige Durchmischung der Gasphase festgestellt werden, und sofern erwünscht ließe sich die benötigte Länge zur vollständigen homogenen Vermischung abschätzen. Die Erhöhung der Temperatur von 523 K auf 573 K steigerte die ex-situ-gemessenen Umsätze von 25.5 % auf 26.8 %. Die aus den jeweiligen LIF-Bildern ermittelten Umsätze (22.5 %

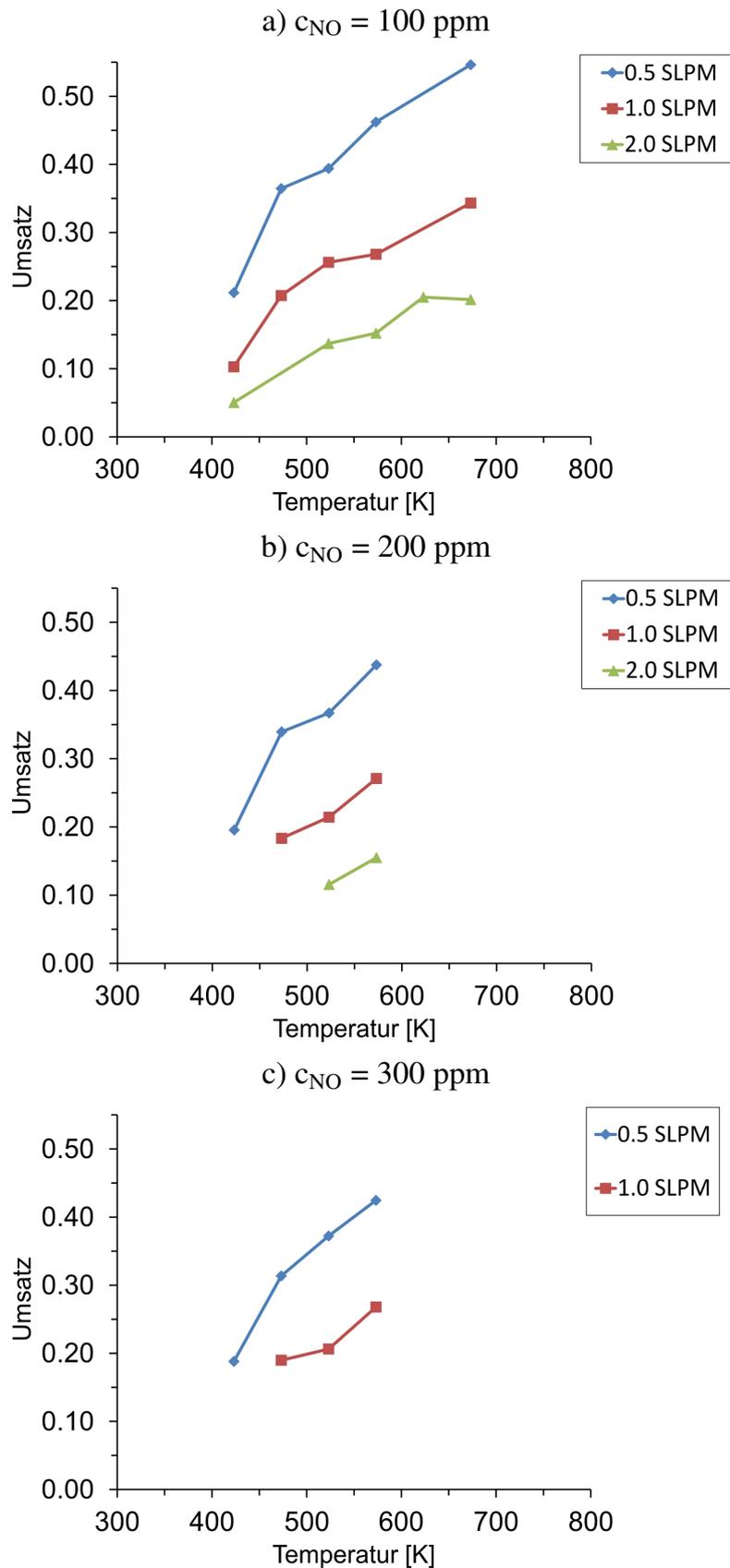


Abbildung 4.12: Einfluss der Temperatur auf die ex-situ-gemessenen Umsätze für unterschiedliche NO-Eingangskonzentrationen und Volumenströme.

#### 4.1 Reduktion von NO mit H<sub>2</sub> über einem Dieseloxydationskatalysator

Umsatz bei 523 K und 23.5 % Umsatz bei 573 K) haben eine quantitativ gute Übereinstimmung mit den Ex-situ-Ergebnissen.

Die Abbildungen 4.16 - 4.18 zeigen den Einfluss der Temperatur auf die NO-Profile mit Eingangskonzentrationen von 100 ppm und einem - gegenüber den vorangegangenen Messungen - erhöhten Volumenstrom von 2 SLPM. Der Umsatz ist in der Farbskala von 0 bis 60 % dargestellt. Die erwartete Erhöhung des Umsatzes mit steigender Temperatur ist somit aus den drei Abbildungen ebenfalls direkt erkennbar. Bei dem nun höheren Volumenstrom ist auffallend, dass die Konzentrationsgrenzschicht in ihrer Höhe nicht mehr bis zur Decke des Reaktionskanals reicht. In allen drei Abbildungen ist einem mehr oder weniger stark ausgeprägter Gasbypass erkennbar, bei dem die Eingangskonzentration von NO entlang der gesamten Katalysatorlänge im oberen Bereich des Kanals nicht abnimmt. Ein Teil der NO-Bulkphase durchläuft also den kompletten Reaktionskanal, ohne nennenswert an den Stofftransportprozessen innerhalb der Konzentrationsgrenzschicht beziehungsweise der Reaktion beteiligt zu sein.

In Abbildung 4.16 ist der bei 423 K gemessene Umsatz am geringsten und die resultierende Konzentrationsgrenzschicht dementsprechend flach. Die NO-Profile zeigen zwar eine homogene NO-Gasphasenverteilung vor dem Katalysator, allerdings wird hinter dem Katalysator, innerhalb des Kameraaufnahmebereichs keine vollständige Durchmischung erreicht. Das horizontale Profil  $h_1$  bleibt im gesamten Reaktionskanal praktisch konstant bei 100 ppm. Direkt über der Oberfläche nimmt das  $h_2$ -Profil entlang des Katalysators zunächst ab. Hinter dem Katalysator ist wie zuvor ein erneuter Anstieg der NO-Konzentration zu erkennen. Unter diesen Betriebsbedingungen erreichen die beiden Profile  $h_1$  und  $h_2$  allerdings nicht die gleiche NO-Endkonzentration. Damit verbleibt am hinteren Ende des Aufnahmebereichs ein vertikales Konzentrationsgefälle ( $v_3$ ). Um die Ausgangskonzentrationen trotzdem mit den Ex-situ-Daten vergleichen zu können, wurde die Konzentration über die Kanalhöhe gemittelt. Die Abweichungen der nicht homogenen LIF-Profile von den Ex-situ-Umsätzen können dadurch erwartungsgemäß etwas größer ausfallen. Für Abbildung 4.16 - 4.18 ergeben sich die Verhältnisse der Umsätze zu  $X_{\text{ex-situ}}/X_{\text{in-situ}} = 0.75$ ,  $X_{\text{ex-situ}}/X_{\text{in-situ}} = 1.10$  und  $X_{\text{ex-situ}}/X_{\text{in-situ}} = 1.03$ .

Aus den Ex-situ-Messungen geht hervor, dass bei einer Erhöhung der Temperatur der NO-Umsatz ansteigt. Die in Abbildung 4.17 und 4.18 dargestellten NO-Profile haben dementsprechend jeweils stärkere NO-Konzentrationsgradienten oberhalb des Katalysators und zeigen zusätzlich eine ausgeprägtere Konzentrationsgrenzschicht. Da die Temperatur sowohl die Kinetik und Konvektion als auch die Diffusion beeinflusst, zeigen die in den LIF-

#### *Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion*

Bildern dargestellten Konzentrationsgrenzschichten eine Überlagerung des Temperatureinflusses dieser Effekte. Der potenzielle Einfluss der Kinetik kann allerdings - wie sich in den nächsten Abschnitten zeigen wird - weitestgehend ausgeschlossen werden. Bei gleich bleibendem Volumenstrom erhöht sich die Strömungsgeschwindigkeit, und damit der konvektive Einfluss linear mit der Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion einer binären Gasmischung ist mit  $\sim T^{1.5}$  hingegen größer als bei der Konvektion [92]. Das Wachsen der Grenzschicht bei steigender Temperatur liegt folglich daran, dass sich die Diffusionsgeschwindigkeit in vertikaler Richtung schneller erhöht als der konvektive Stofftransport. Trotz des größer werdenden Einflusses der Diffusion ist aus Abbildung 4.18 ersichtlich, dass Temperaturen von 673 K nicht ausreichen, um einen NO-Bypass zu verhindern.

#### 4.1 Reduktion von NO mit H<sub>2</sub> über einem Dieseloxydationskatalysator

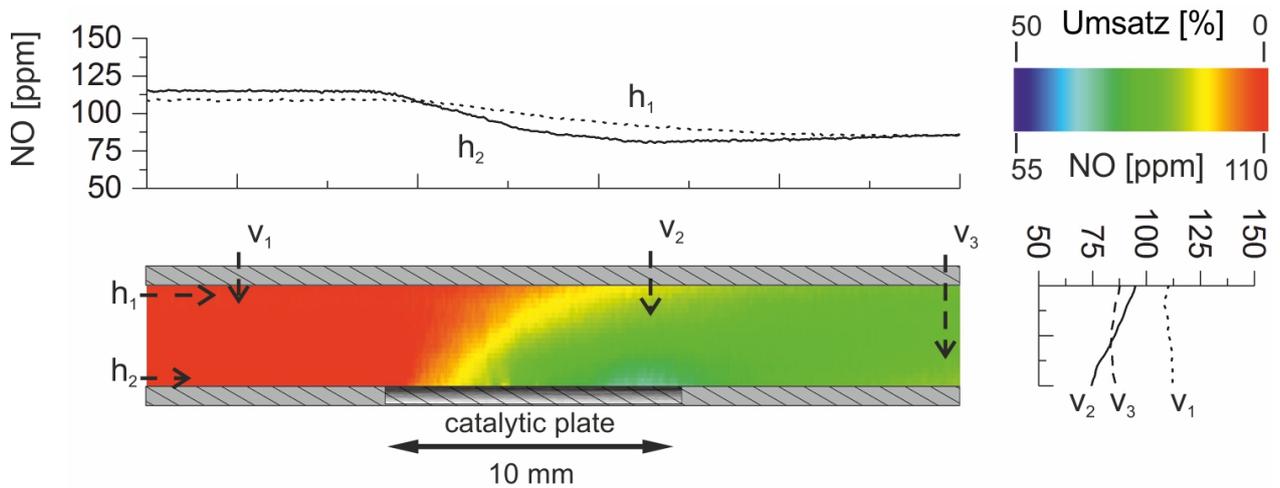


Abbildung 4.13:  $c_{\text{NO}} = 100\text{ ppm}$ ,  $T = 473\text{ K}$ ,  $\dot{V} = 1\text{ SLPM}$ .

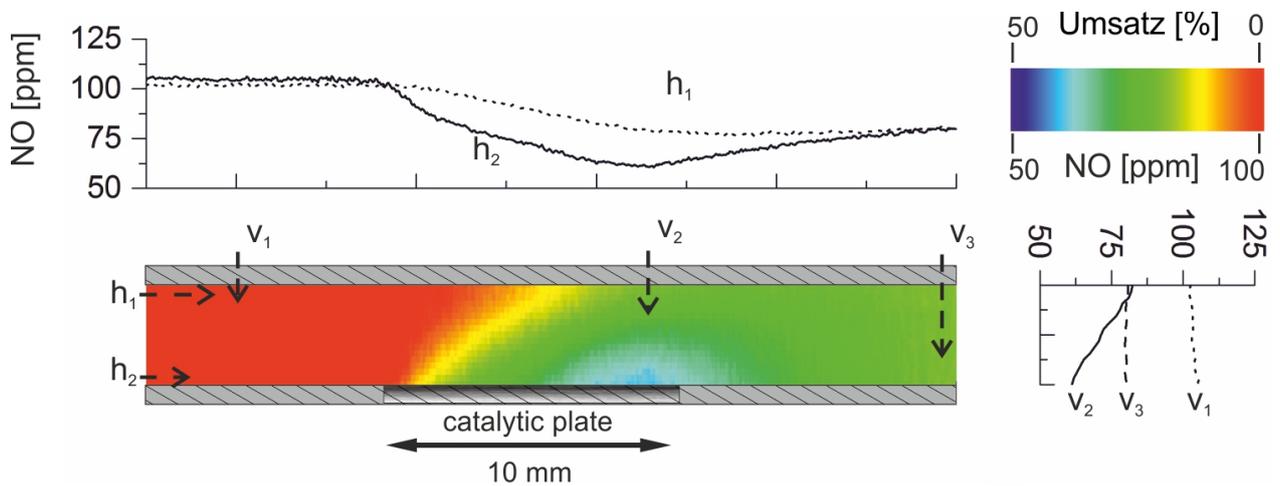


Abbildung 4.14:  $c_{\text{NO}} = 100\text{ ppm}$ ,  $T = 523\text{ K}$ ,  $\dot{V} = 1\text{ SLPM}$ .

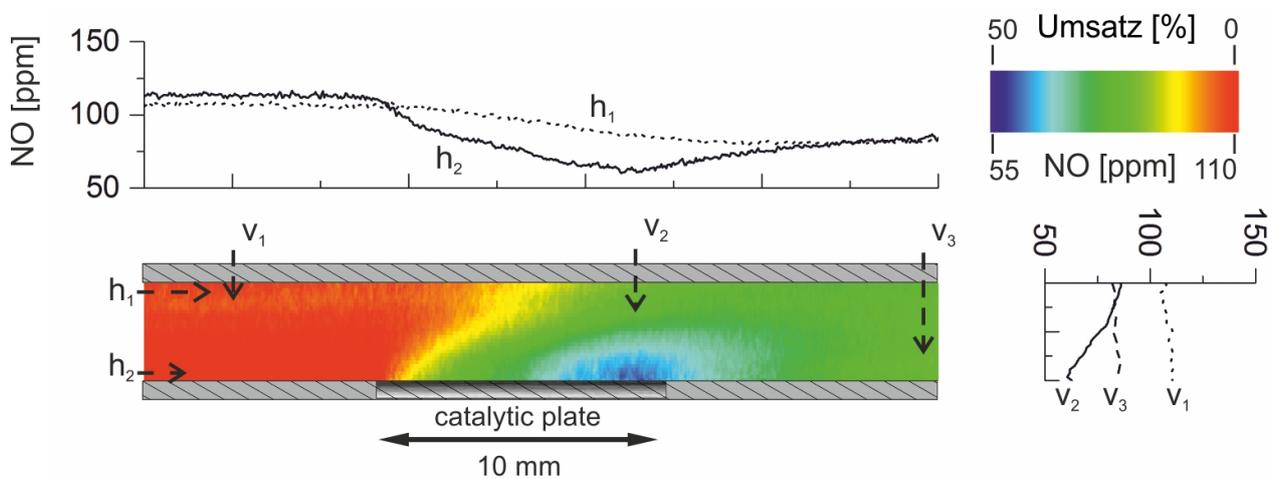


Abbildung 4.15:  $c_{\text{NO}} = 100\text{ ppm}$ ,  $T = 573\text{ K}$ ,  $\dot{V} = 1\text{ SLPM}$ .

Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion

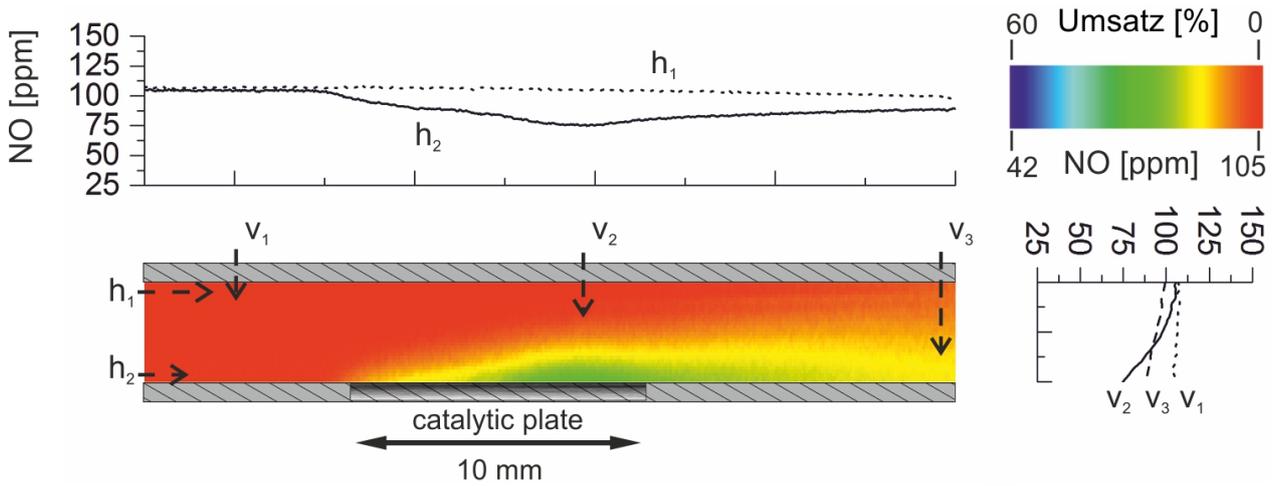


Abbildung 4.16:  $c_{\text{NO}} = 100\text{ ppm}$ ,  $T = 423\text{ K}$ ,  $\dot{V} = 2\text{ SLPM}$ .

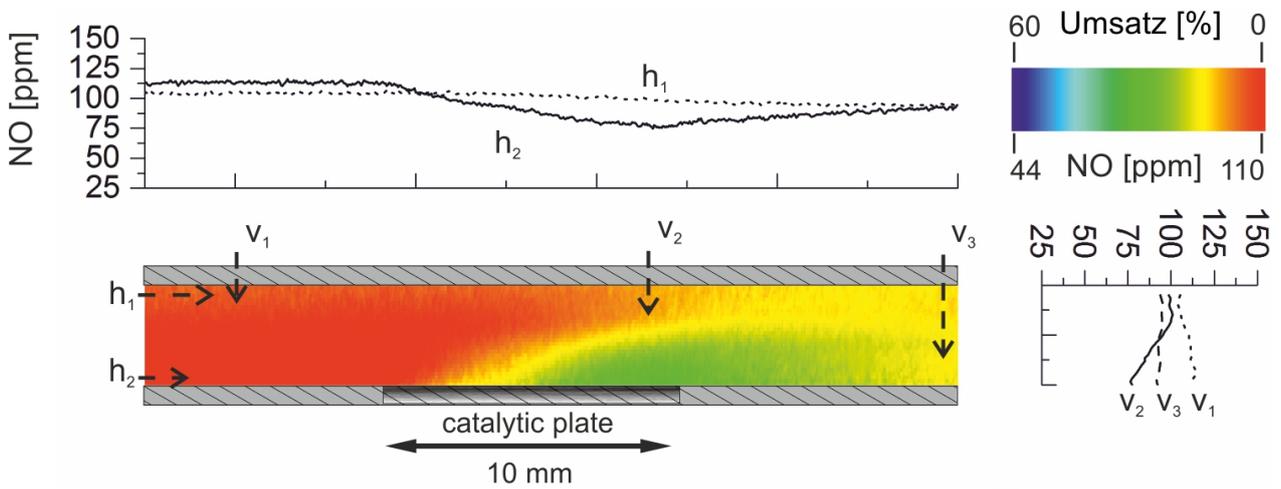


Abbildung 4.17:  $c_{\text{NO}} = 100\text{ ppm}$ ,  $T = 573\text{ K}$ ,  $\dot{V} = 2\text{ SLPM}$ .

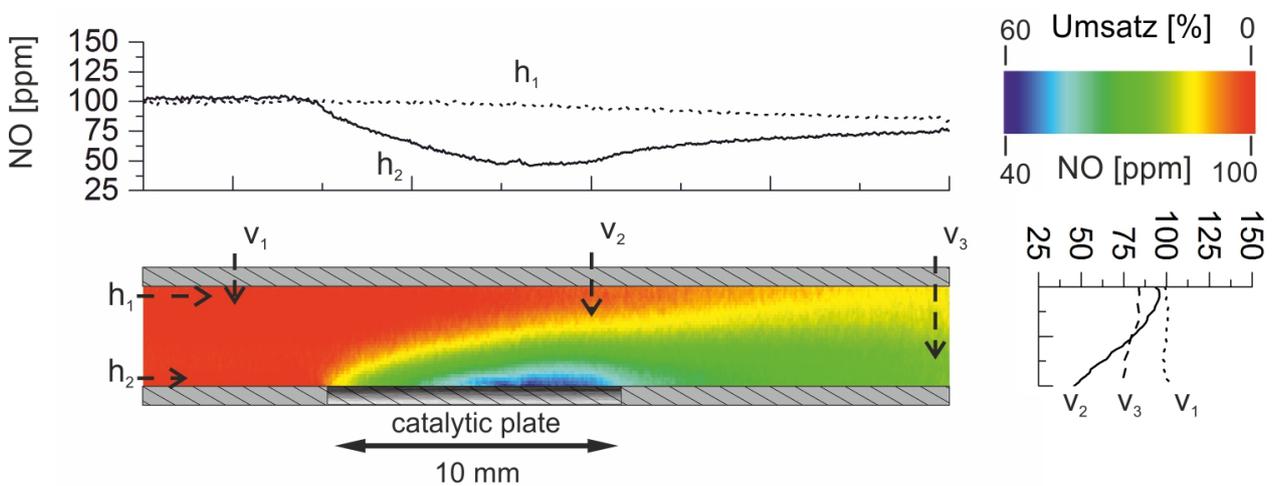


Abbildung 4.18:  $c_{\text{NO}} = 100\text{ ppm}$ ,  $T = 673\text{ K}$ ,  $\dot{V} = 2\text{ SLPM}$ .

### 4.1.3 Einfluss des Volumenstroms

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss der verwendeten Volumenströme von 0.2, 0.3, 0.5, 1.0 und 2.0 SLPM anhand der Ex-situ-Umsätze in Abbildung 4.19 und der In-situ-NO-Profile der Abbildungen 4.21 - 4.26 dargestellt und erläutert.

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen liegt stets eine laminare Strömung - mit Reynolds-Zahlen zwischen 5 und 100 - innerhalb des Kanals vor. Die Vorlaufstrecke vom Kanaleingang bis zum Katalysator ist mit 7 cm etwa um das zwanzigfache größer als der hydraulische Durchmesser des Kanals (3.6 mm). Damit sollte die laminare Strömung bei Erreichen des Katalysators vollständig ausgebildet sein. Da die Länge des Katalysators konstant gehalten wurde, ändert sich durch die Variation der Volumenströme und der Temperatur die mittlere Verweilzeit  $\tau$ . Diese ist allgemein definiert als

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}}, \quad (4-1)$$

mit  $V_R$ : Reaktorvolumen und  $\dot{V}$ : Volumenstrom.

Da sich der Volumenstrom innerhalb des beheizten Reaktors mit steigender Temperatur linear erhöht, kommt es zu einer Verringerung der mittleren Verweilzeit. Die ermittelten mittleren Verweilzeiten - oberhalb der Katalysatorscheibe - liegen zwischen ca. 5 ms ( $T = 673$  K;  $\dot{V} = 2$  SLPM) und 53 ms ( $T = 673$  K;  $\dot{V} = 0.2$  SLPM). Zum Vergleich der unterschiedlichen Volumenströme wird der jeweils von den Massenflussreglern bei Raumtemperatur dosierte Volumenstrom verwendet. Alternativ kann hierfür auch der Massenstrom herangezogen werden.

Die Ergebnisse der Ex-situ-Experimente zeigen für alle untersuchten Temperaturbereiche eine mit zunehmendem Volumenstrom beziehungsweise abnehmender Verweilzeit deutliche Abnahme des NO-Umsatzes. In den Bereichen von 0.5 - 2.0 SLPM kann bei einer Verdopplung aller Volumenströme eine angenäherte Halbierung des gemessenen NO-Umsatzes beobachtet werden. Dies trifft auf alle durchgeführten Untersuchungen zu. Wie in Abbildung 4.19 c) dargestellt, erhöht sich der NO-Umsatz auch bei einer weiteren Reduktion des Volumenstroms ( $< 0.5$  SLPM) beziehungsweise der Erhöhung der Verweilzeit über dem Katalysator. Der konvektive Stofftransport hat folglich einen starken Einfluss auf das Reaktionssystem. Desweiteren lässt sich aus den Ex-situ-Ergebnissen der Abbildung 4.19 c) ein deutlicher, nichtlinearer Zusammenhang bezüglich des Umsatzverhaltens und des Volumenstroms erkennen. Höhere Strömungsgeschwindigkeiten führen in der Regel zu fla-

## Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion

chere Grenzschichten und damit zu einer geringer werdenden äußeren Massentransportlimitierung. Bei gleichbleibender Verweilzeit über dem Katalysator würde dementsprechend ein höherer Umsatz erwartet werden. Da in dieser Arbeit die Katalysatorlänge konstant gehalten wurde, ändert sich mit dem Volumenstrom aber immer auch die Verweilzeit. Folglich zeigt der gemessene Umsatzrückgang bei höheren Volumenströmen, dass die gleichzeitige Verringerung der Verweilzeit einen vergleichsweise stärkeren Einfluss auf das Reaktionssystem hat. In Abbildung 4.20 sind die Umsätze von jeweils 100 ppm NO für verschiedene Eingangstemperaturen gegen die verwendeten Volumenströme aufgetragen. Wie auch zuvor zeigt sich für gleichbleibende Volumenströme ein erhöhter Umsatz bei steigenden Temperaturen. Der Verlauf der Umsatzkurve bleibt über die gemessenen Temperatur- und Volumenstrombereiche ähnlich.

Der Einfluss des Volumenstroms auf die NO-Konzentrationsprofile wird in den Abbildungen 4.21 - 4.23 für die Eingangskonzentration von 200 ppm NO bei einer Temperatur von 523 K dargestellt. Die Abbildungen zeigen das Umsatzverhalten für die Volumenströme von 0.5 SLPM, 1.0 SLPM und 2.0 SLPM. Für einen direkten Vergleich der Profile wurde die Farbskala in allen drei Fällen von 0 - 55% Umsatz gewählt. Mit der Erhöhung des Volumenstroms von 0.5 auf 2.0 SLPM lässt sich - wie bereits aus den Ex-situ-Ergebnissen bekannt - ein starker Rückgang des Umsatzes beobachten. Quantitativ sind die In-situ- und Ex-situ-Umsätze für Abbildung 4.21 mit  $X_{\text{ex-situ}}/X_{\text{in-situ}} = 1.13$ , Abbildung 4.22 mit  $X_{\text{ex-situ}}/X_{\text{in-situ}} = 1.02$  und Abbildung 4.23 mit  $X_{\text{ex-situ}}/X_{\text{in-situ}} = 0.90$  in guter Übereinstimmung. Mit Zunahme des Volumenstroms von 0.5 SLPM auf 2.0 SLPM lässt sich ein flacher werdendes Konzentrationsprofil beobachten. Im oberen Bereich des Kanals dringt die ursprüngliche NO-Bulkkonzentration (200 ppm) mit steigendem Volumenstrom immer weiter stromabwärts vor, ohne dass ein Umsatz stattfindet. Bei 2.0 SLPM ist bereits ansatzweise ein Bypass der NO-Bulkphase im oberen Bereich erkennbar. Die Gradienten der horizontalen Profile  $h_1$  und  $h_2$  werden folglich flacher, beziehungsweise das Profil  $h_1$  in Abbildung 4.23 bleibt fast konstant beim Wert der NO-Eingangskonzentration von 200 ppm. Die drei dargestellten Betriebspunkte zeigen eine homogen verteilte NO-Eingangskonzentration entlang der vertikalen  $v_1$ -Profile. Oberhalb des Katalysators sind die Gradienten der  $v_2$ -Profile beim Volumenstrom von 0.5 SLPM besonders stark ausgeprägt. Hier werden am hinteren Ende in Bodennähe des Katalysators lokale Umsätze von bis zu 55% erreicht. Bei 2.0 SLPM ist der maximale NO-Umsatz in Katalysatornähe dagegen bei ca. 30%. Damit zeigt sich gera-

#### 4.1 Reduktion von NO mit H<sub>2</sub> über einem Dieseloxydationskatalysator

de bei den lokal ermittelten Umsätzen der positive Einfluss einer längeren Verweilzeit über dem Katalysator. Da die Transportprozesse im Washcoat unter diesen Reaktionsbedingungen nicht geschwindigkeitsbestimmend sein sollten [88], kann angenommen werden, dass durch die längere Verweilzeit ein verhältnismäßig schnellerer, diffusiver Stofftransport innerhalb der Konzentrationsgrenzschicht für die Umsatzsteigerung verantwortlich ist. Der Einfluss des konvektiven Massentransports im Verhältnis zur Diffusion wird kleiner und die daraus resultierenden stärkeren vertikalen Konzentrationsgradienten lassen sich in den LIF-Profilen deutlich erkennen.

Die Abbildungen 4.24 - 4.26 zeigen den Verlauf der NO-Konzentrationsprofile bei sehr geringen Volumenströmen. Die Betriebstemperatur beträgt 673 K und die untersuchten Volumenströme sind 0.2 SLPM, 0.3 SLPM und 0.5 SLPM. Unter diesen Reaktionsbedingungen wurden die höchsten Umsätze in dieser Arbeit erreicht. Aufgrund der hohen Umsätze wurde die Farbskala von 0 - 100% Umsatz gewählt. Abbildung 4.24 zeigt das NO-Profil bei 0.2 SLPM und einem Umsatz von ca. 80%. Der lokal gemessene maximale Umsatz beträgt in Katalysatornähe über 90%. Es zeigen sich sehr steile Gradienten sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung oberhalb des Katalysators. Zu Beginn des Katalysators lässt sich ein Knick im Konzentrationsprofil h<sub>2</sub> für alle drei gezeigten Fälle beobachten. Das Konzentrationsgefälle ist hierbei anfänglich sehr steil und wird dann schlagartig flacher. Dieser Knick tritt in allen drei Messungen an der axialen Stelle auf, an welcher die NO-Eingangskonzentration im oberen Bereich des Kanals unterschritten wird. Es lässt sich daher die These aufstellen, dass es einen direkten Zusammenhang der Diffusion durch die Konzentrationsgrenzschicht und des beobachteten Knicks im Konzentrationsprofil gibt. Da die Diffusion proportional zum Konzentrationsgradienten ist, verringert sich der vertikale Fluss in Richtung Katalysator, sobald die Bulkkonzentration abnimmt. Die Diffusion wird folglich langsamer und würde eine verstärkt wirkende Limitierung des Umsatzes auf das Reaktionssystem ausüben. Aufgrund der potenziellen Überlagerung von kinetischen Effekten sowie konvektiven und diffusiven Transporteffekten ist es allerdings nicht eindeutig möglich, die Ursache dieses Verhaltens zu beschreiben. Die Konzentrationsprofile h<sub>1</sub> zeigen für die hier untersuchten, geringen Volumenströme einen wesentlich steileren Abfall als bei den Abbildungen 4.21 - 4.23. Diese veranschaulichen deutlich die geringer werdende Dominanz der Konvektion im Vergleich zum diffusiven Stofftransport. Die sehr niedrigen NO-Konzentrationen oberhalb des Katalysators in Abbildung 4.24 deuten darauf hin, dass

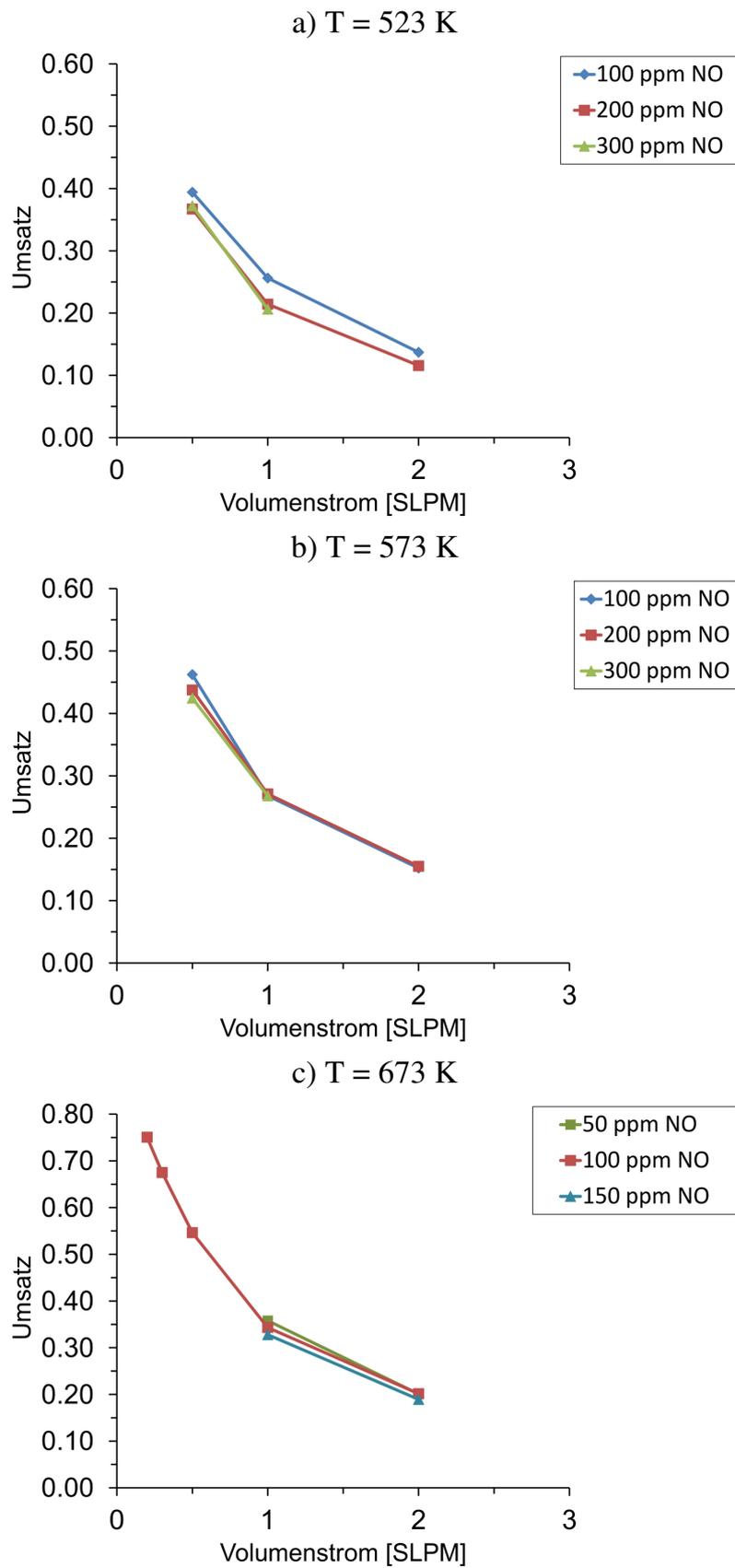


Abbildung 4.19: Einfluss des Volumenstroms auf die ex-situ-gemessenen Umsätze für unterschiedliche Temperaturen und NO-Eingangskonzentrationen.

#### 4.1 Reduktion von NO mit H<sub>2</sub> über einem Dieseloxydationskatalysator

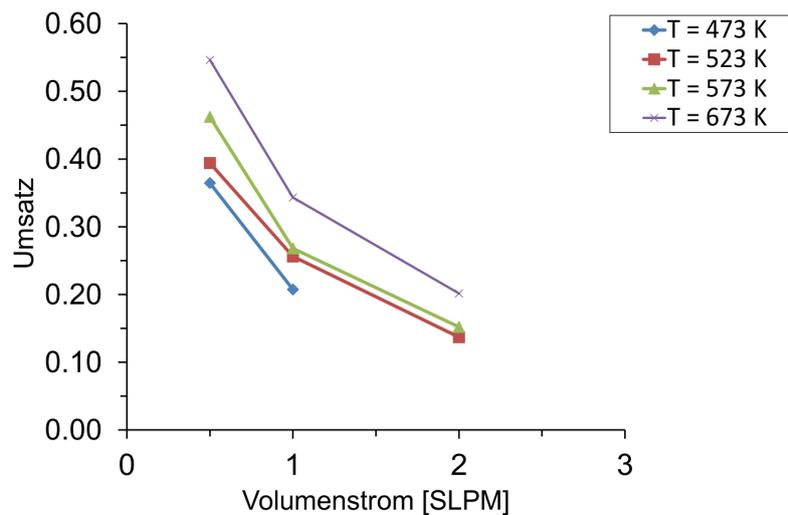


Abbildung 4.20: Einfluss des Volumenstroms auf die ex-situ-gemessenen Umsätze für unterschiedliche Temperaturen bei einer NO-Eingangskonzentration von 100 ppm.

eine kinetische Reaktionskontrolle unter diesen Bedingungen im hinteren Bereich des Katalysators nur noch einen geringen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Quantitativ zeigen die Abbildungen 4.24 mit  $X_{\text{ex-situ}}/X_{\text{in-situ}} = 0.95$ , Abbildung 4.25 mit  $X_{\text{ex-situ}}/X_{\text{in-situ}} = 0.94$  und Abbildung 4.26 mit  $X_{\text{ex-situ}}/X_{\text{in-situ}} = 0.94$  eine sehr gute Übereinstimmung der In-situ- und Ex-situ-Ergebnisse. Bei diesen niedrigen Volumenströmen sind jeweils sehr homogen durchmischte Ausgangskonzentrationen in LIF-Bildern vorhanden.

Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion

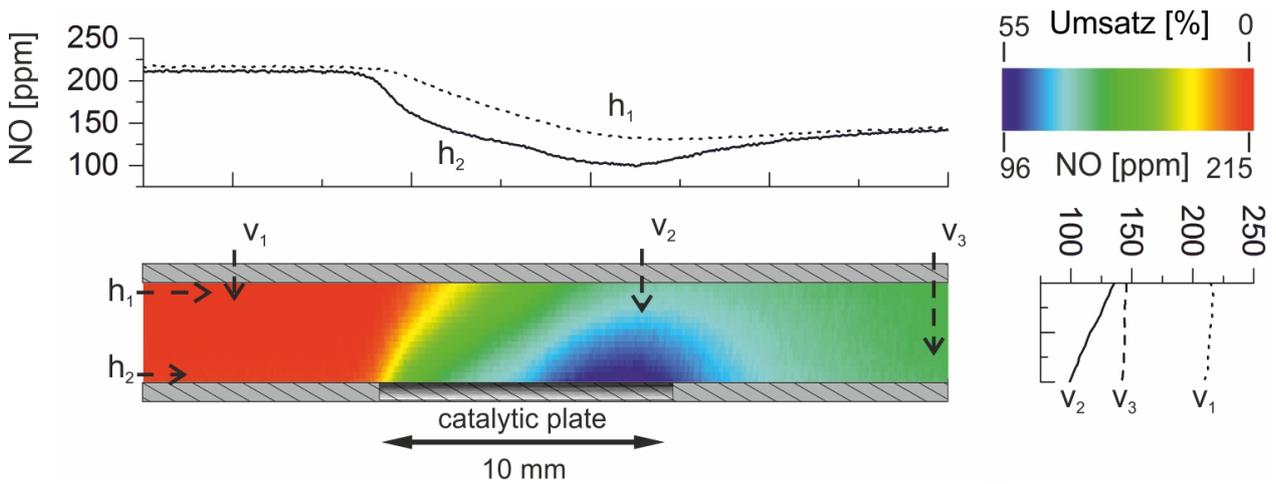


Abbildung 4.21:  $c_{NO} = 200$  ppm,  $T = 523$  K,  $\dot{V} = 0.5$  SLPM.

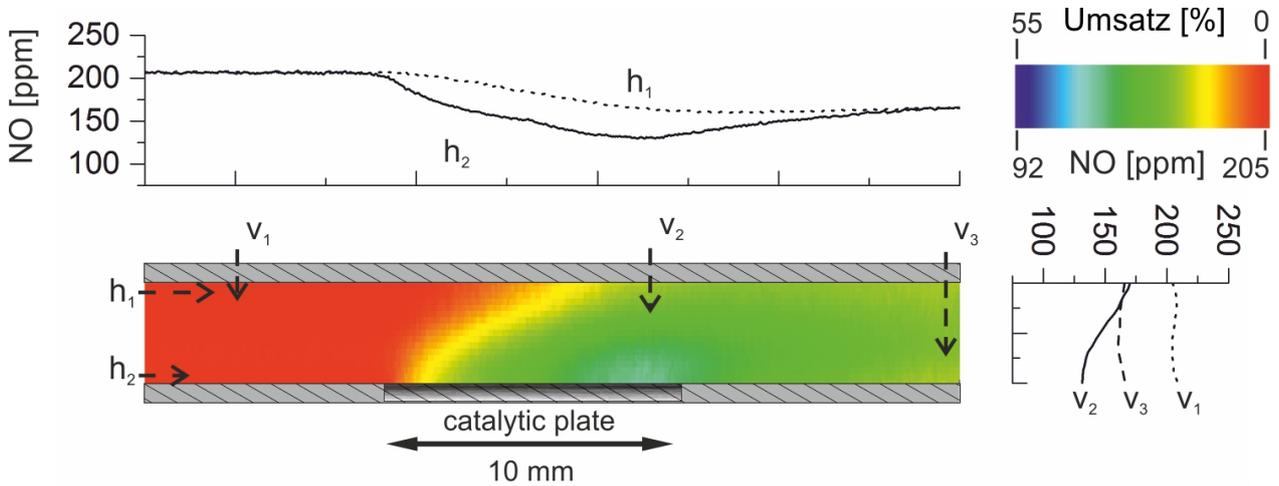


Abbildung 4.22:  $c_{NO} = 200$  ppm,  $T = 523$  K,  $\dot{V} = 1$  SLPM.

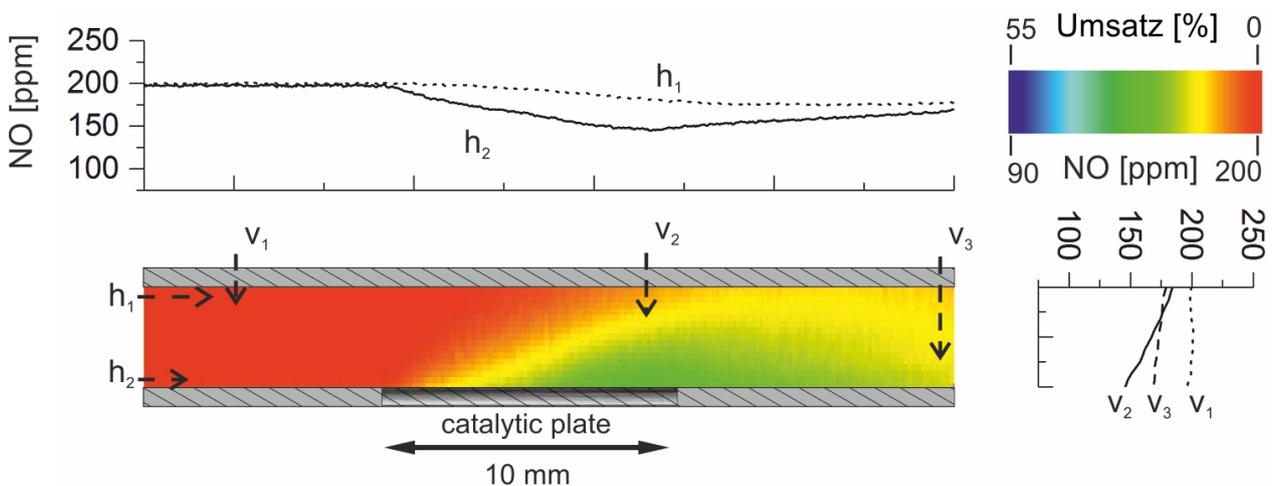


Abbildung 4.23:  $c_{NO} = 200$  ppm,  $T = 523$  K,  $\dot{V} = 2$  SLPM.

#### 4.1 Reduktion von NO mit H<sub>2</sub> über einem Dieseloxydationskatalysator

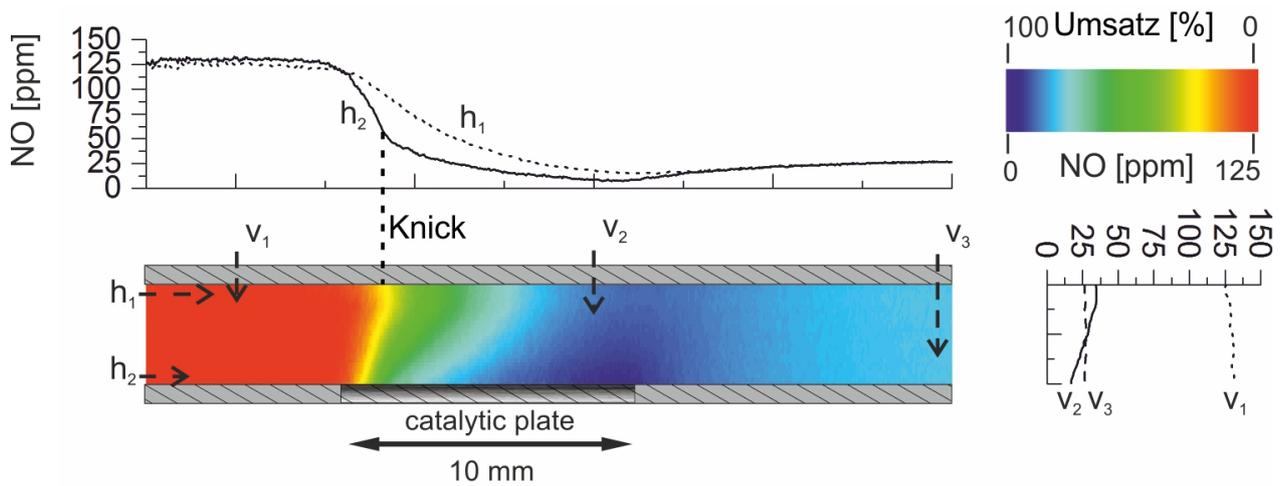


Abbildung 4.24:  $c_{\text{NO}} = 125 \text{ ppm}$ ,  $T = 673 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 0.2 \text{ SLPM}$ .

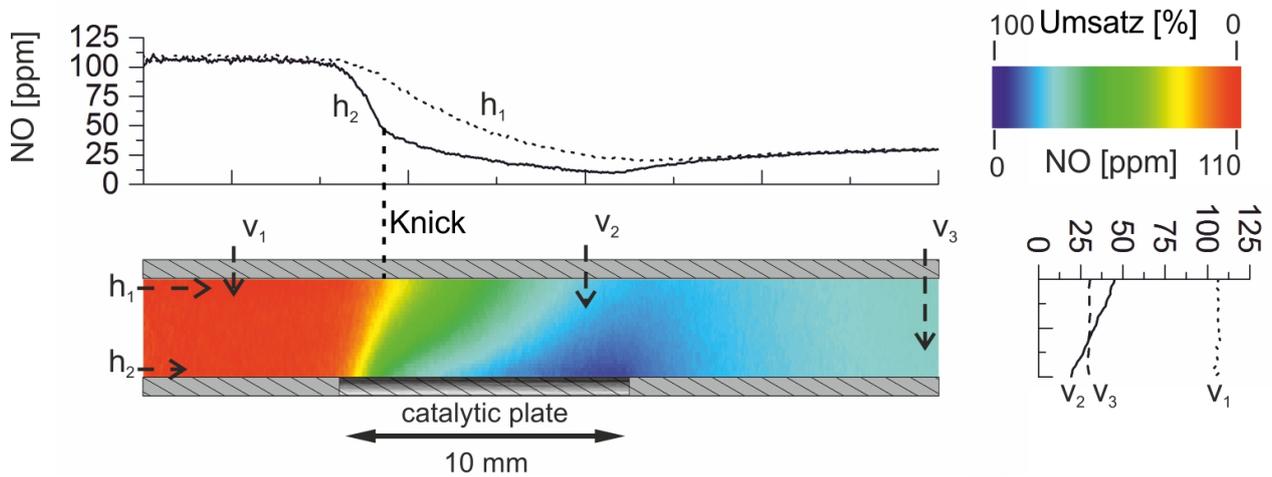


Abbildung 4.25:  $c_{\text{NO}} = 100 \text{ ppm}$ ,  $T = 673 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 0.3 \text{ SLPM}$ .

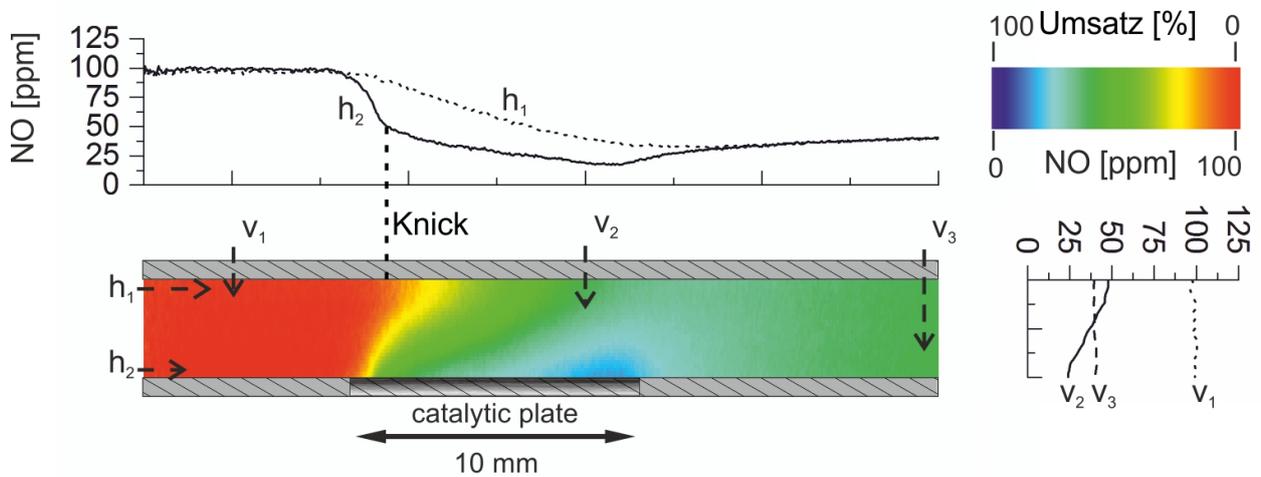


Abbildung 4.26:  $c_{\text{NO}} = 100 \text{ ppm}$ ,  $T = 673 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 0.5 \text{ SLPM}$ .

## 4.2 Bestimmung der Verweilzeitverteilung

Die Untersuchung des Verweilzeitverhaltens von einem chemischen Reaktor dient der Charakterisierung des Reaktors und dem Vergleich mit dem Verhalten idealer Systeme. Ausgehend von der Auswertung der gemessenen Verweilzeitverteilung eines Reaktors können Rückschlüsse über mögliche Kurzschlussströmungen, Todzonen oder auch den Grad der Rückvermischung gezogen werden. Das Verweilzeitverhalten eines realen Reaktors liegt hierbei in der Regel zwischen dem des idealen Strömungsrohrs und dem des kontinuierlich betriebenen idealen Rührkesselreaktors [43]. Unter den verwendeten Betriebsbedingungen war es möglich, Verweilzeitstudien mittels der PLIF-Messtechnik durchzuführen. Hierfür wurde der Reaktor zunächst bei Raumtemperatur mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde die NO-Konzentration sprunghaft auf 100 ppm erhöht und das LIF-Signal am Ende des Reaktors über die Höhe des Kanals gemittelt. Eine Quantifizierung des LIF-Signals ist für diese Studie nicht notwendig. Der zeitliche Verlauf der Konzentrationsänderung wurde aufgrund der Laserpulsfrequenz mit 10 Hz detektiert.

Die Messung des LIF-Signals am Ausgang des Reaktors lieferte die in Abbildung 4.27 gezeigte Summenkurve auf die Sprungfunktion von NO. Die NO-Konzentration wurde hierbei auf die konstante Eingangskonzentration normiert, so dass gilt:

$$F(t) = \frac{c_{\text{NO}}(t)}{c_{\text{NO},0}(100\text{ppm})}. \quad (4-2)$$

Die Auswertung erfolgte jeweils für die gemessenen Rohdaten, einer Kurvenglättung und einem Boltzmann-Fit. Die verwendete Fitfunktion und Parameter (Tabelle 4.1) lauten wie folgt:

$$f(x) = A_2 + \frac{(A_1 - A_2)}{1 + \exp\left(\frac{x-x_0}{dx}\right)} \quad (4-3)$$

Der in Abbildung 4.27 gezeigte sprunghafte Anstieg der NO-Konzentration ist in seinem

Tabelle 4.1: Fitparameter der Boltzmannfunktion

$A_1$	$A_2$	$x_0$	$dx$
0.00895	0.97643	4.29408	0.18861

Verhalten dem eines idealen Strömungsrohrs sehr ähnlich. Ein solches Verhalten entspricht auch den Erwartungen im Hinblick auf die vorliegende Reaktorgeometrie und den gewählten laminaren Strömungsbedingungen. Durch Differenzieren nach der Zeit lässt sich aus der

## 4.2 Bestimmung der Verweilzeitverteilung

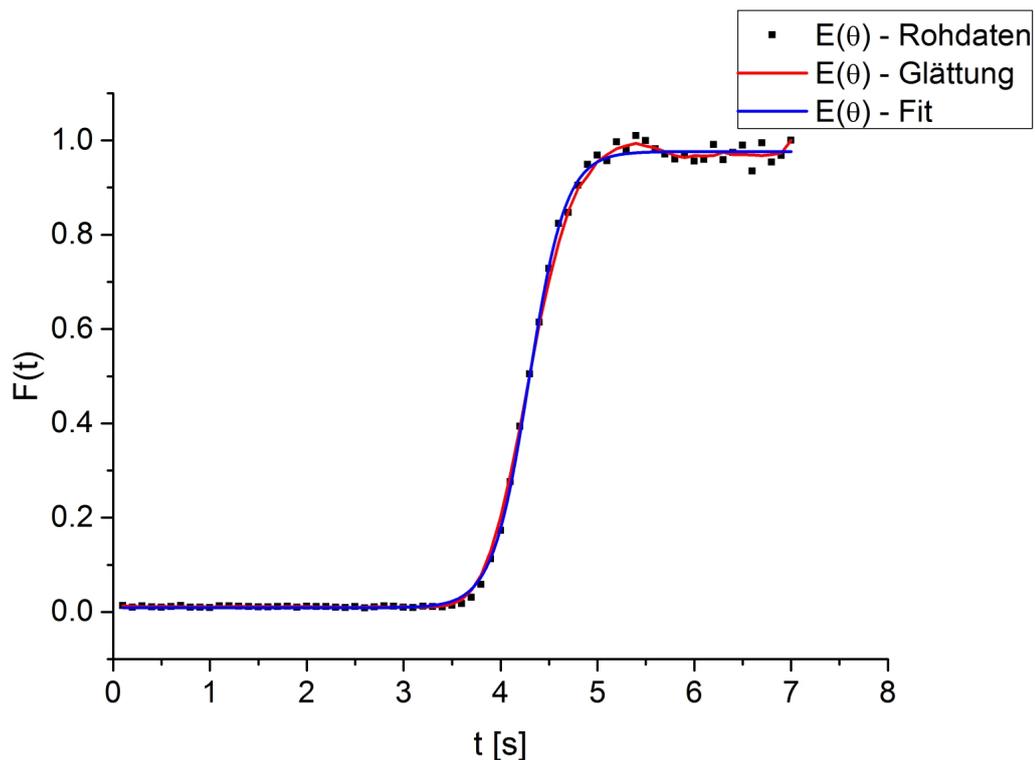


Abbildung 4.27: Verweilzeitsummenkurve des optisch zugänglichen Reaktionskanals.  
Volumenstrom  $\dot{V} = 1$  SLPM;  $c_{\text{NO}} = 100$  ppm;  $T = 293$  K.

Verweilzeitsummenkurve  $F(t)$  die Verweilzeitverteilungsfunktion  $E(t)$  bestimmen:

$$F(t) = \int_0^{\infty} E(t) dt \quad \text{und} \quad E(t) = \frac{dF}{dt}. \quad (4-4)$$

Abbildung 4.29 zeigt die aus der Summenkurve bestimmten Verweilzeitverteilungen innerhalb des Reaktors. Die Auftragung erfolgte gegen die dimensionslose Zeit  $\theta$ , die wie folgt definiert ist

$$\theta = \frac{t}{\tau}, \quad (4-5)$$

$\tau$  ist hierbei die mittlere Verweilzeit. Die mittlere Verweilzeit und die jeweilige Streuung um den Mittelwert sind für die drei betrachteten Fälle (Messdaten, Glättung, Boltzmannfit) in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Sowohl die in Abbildung 4.29 dargestellten Verweilzeitverteilungen als auch die daraus bestimmten Varianzen sprechen für eine geringe axiale Dispersion innerhalb des Reaktorsystems. Die Bestimmung der Bodensteinzahl ( $Bo$ ) über das Dispersionsmodell lässt eine genauere Abschätzung der axialen Rückvermischung zu. Hierfür wurde die Bodensteinzahl nach dem Dispersionsmodell eines offenen Systemes be-

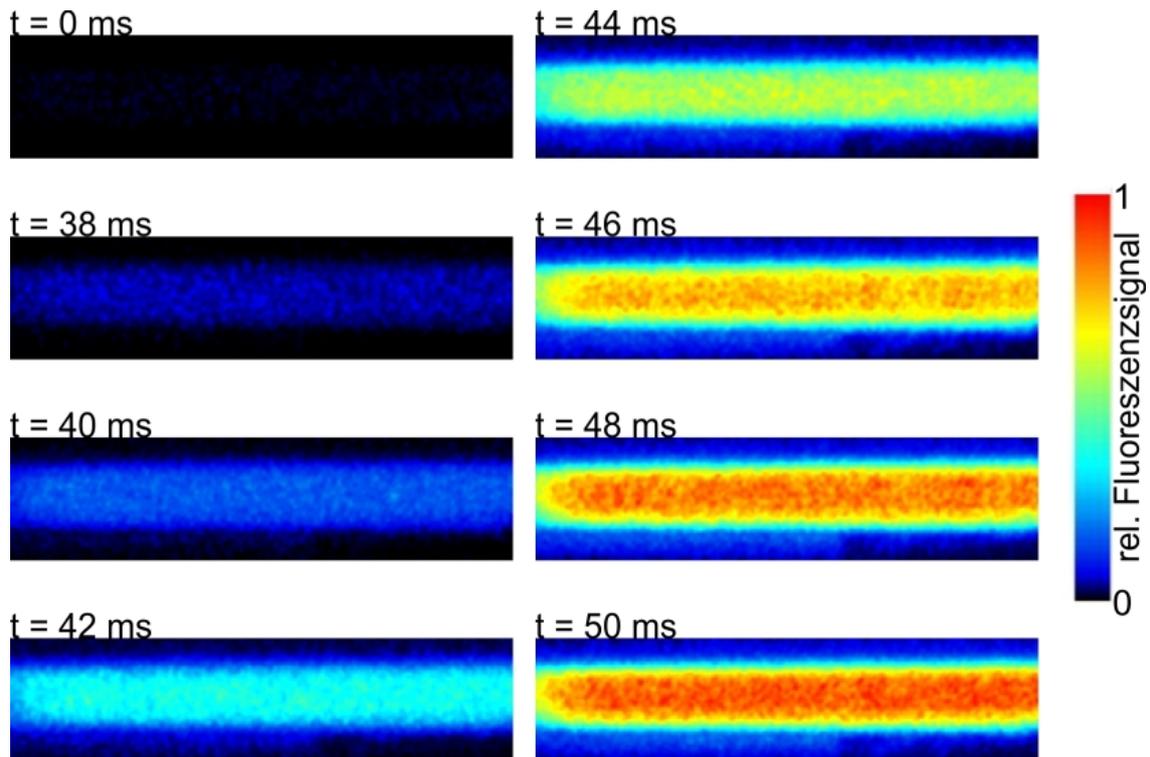


Abbildung 4.28: Zeitlicher Verlauf der aufgenommenen Fluoreszenzbilder während der Eindosierung des NO.

rechnet. Die Bodensteinzahl lässt sich dabei wie folgt bestimmen:

$$\frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{Bo} + \frac{8}{Bo^2}. \quad (4-6)$$

Die berechnete Bodensteinzahl ist in allen drei Fällen  $> 100$  (Tabelle 4.2). Für Bodensteinzahlen dieser Größenordnung kann in der Regel angenommen werden, dass die axiale Dispersion weitestgehend unterdrückt wird und dementsprechend vernachlässigbar ist. Die aus den Bodensteinzahlen bzw. axialen Dispersionskoeffizienten abgeleiteten axialen Pecletzahlen ( $Pe_{ax}$ ) lassen den gleichen Rückschluss zu.  $Pe_{ax}$  beschreibt das Verhältnis von konvektiven Massenfluss zur axialen Dispersion. Der konvektive Stofftransport dominiert den diffusiven Stofftransport in axialer Richtung um den Faktor 10. Dieser Effekt ist auch in den zweidimensionalen Fluoreszenzbildern unter reaktiven Bedingungen beobachtbar. Hier sind keine axialen Rückvermischungen an der Vorderkante des Katalysators entgegen der Strömungsrichtung erkennbar. Für den verwendeten Reaktionskanal kann also eine axiale Rückvermischung vernachlässigt beziehungsweise ausgeschlossen werden. Erwartungsgemäß ist die aus dem Boltzmannfit bestimmte Bodensteinzahl und axiale Pe-

## 4.2 Bestimmung der Verweilzeitverteilung

Tabelle 4.2: Berechnete Werte der mittleren Verweilzeit  $\tau$ , Varianz  $\sigma^2$ , Bodensteinzahl  $Bo$ , axialen Pecletzahl und der axialen Dispersionskoeffizienten.

	$\tau$ [s]	$\sigma^2$	$Bo$	$Pe_{ax}$	$D_{ax} [\frac{m^2}{s}]$
Rohdaten	4.089	0.331	104.7	9.51	$3.979 \cdot 10^{-5}$
Glättung	4.104	0.336	103.9	9.45	$4.007 \cdot 10^{-5}$
Fit	4.154	0.132	265.2	24.11	$1.570 \cdot 10^{-5}$

cletzahl größer als die aus den Messwerten ermittelten Kennzahlen. Eine qualitative Betrachtung lässt hier aber den gleichen Rückschluss zu, dass die axiale Rückvermischung in dem System vernachlässigt werden kann. Die um den Faktor 2.5 größere Bodensteinzahl resultiert einzig aus der geringeren Streuung um die Boltzmann-Verweilzeitverteilungskurve im Vergleich zu den Streuungen aus den experimentelle ermittelten Verweilzeitverteilungen. Da die Bodensteinzahlen in allen drei Fällen  $> 100$  sind kann angenommen werden, dass das Verweilzeitverhalten des Reaktionskanals ohne chemische Umsetzung dem eines idealen Strömungsrohres nahe kommt.

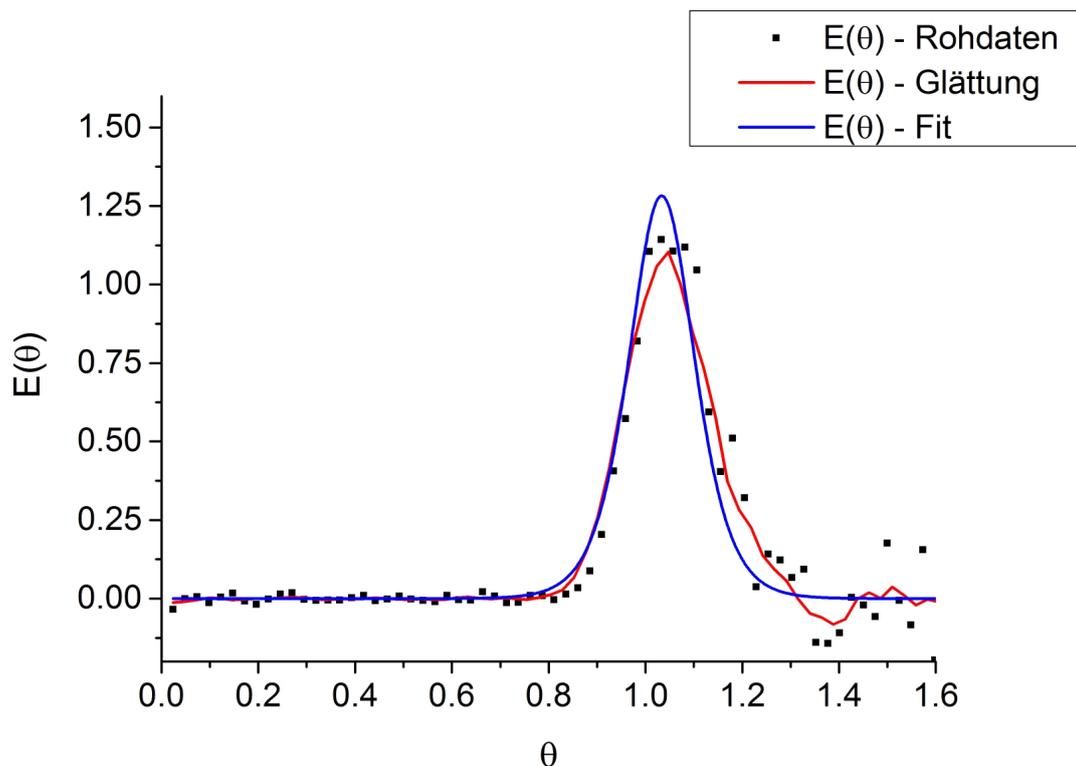


Abbildung 4.29: Verweilzeitverteilung der Messdaten aufgetragen gegen die dimensionslose Zeit  $\theta$ . Volumenstrom  $\dot{V} = 1$  SLPM;  $c_{NO} = 100$  ppm;  $T = 293$  K.

### 4.3 Bestimmung kinetischer Parameter

Ausgehend von den ermittelten In-situ-NO-Konzentrationsprofilen werden in dem folgenden Abschnitt kinetische Parameter des Reaktionssystems für die untersuchten Betriebsbedingungen abgeleitet. Da die Reaktion in einem Strömungskanal abläuft, kann über die Strömungsgeschwindigkeit aus den orts aufgelösten NO-Profilen der zeitliche Verlauf der Reaktion bestimmt werden.

Wie aus den In-situ-Messungen bereits deutlich hervorgegangen ist, bilden sich oberhalb des Katalysators Konzentrationsgrenzschichten aus. Um eine genauere Aussage über die Größe des Einflusses der Konzentrationsgrenzschichten machen zu können, wurden die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten auf ihre jeweilige Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit untersucht. Durch die Bestimmung der Aktivierungsenergien kann abgeschätzt werden, ob sich das Reaktionssystem in einem kinetisch kontrollierten Regime, einem durch Massentransport kontrollierten Regime oder einem transienten Übergangsregime befindet. Stenger et al. untersuchten die Reduktion von NO mit H<sub>2</sub> auf Platin-, Rhodium- und Palladium-Katalysatoren mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Support [93]. Unter Annahme einer Langmuir-Hinshelwood Kinetik mit negativer ersten Ordnung in Bezug auf NO wurde die Aktivierungsenergie für Platin mit 93.5 kJ/mol und Palladium mit 76.9 kJ/mol bestimmt. Eine negative Reaktionsordnung des NO lässt den Rückschluss zu, dass die Oberfläche von chemisorbierten NO-Molekülen besetzt ist. Dhainaut et al. bestimmten ebenfalls eine negative Reaktionsordnung des NO von -0.7 und eine positive Reaktionsordnung für H<sub>2</sub> von +1 für die NO-Reduktion auf Palladium-Katalysatoren mit einer Aktivierungsenergie von 79.7 kJ/mol [94]. Die Betrachtung der in dieser Arbeit für unterschiedliche NO-Eingangskonzentrationen gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten - dargestellt in Abbildung 4.30 - zeigen allerdings einen unerwarteten Verlauf. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte aus der Änderung der NO-Konzentration mit der Zeit entlang eines horizontalen LIF-NO-Profiles. Wird die NO-Konzentration von 50 ppm auf 100 ppm verdoppelt, so lässt sich auch in etwa eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  beobachten. Analoges gilt bei der weiteren Erhöhung der NO-Konzentration auf 150 ppm. Ein solcher Zusammenhang besteht im Normalfall eigentlich bei einer Reaktion erster Ordnung, da in diesem Fall die Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional zur NO-Konzentration ist:

$$r = \frac{d[NO]}{dt} = k[NO], \quad (4-7)$$

### 4.3 Bestimmung kinetischer Parameter

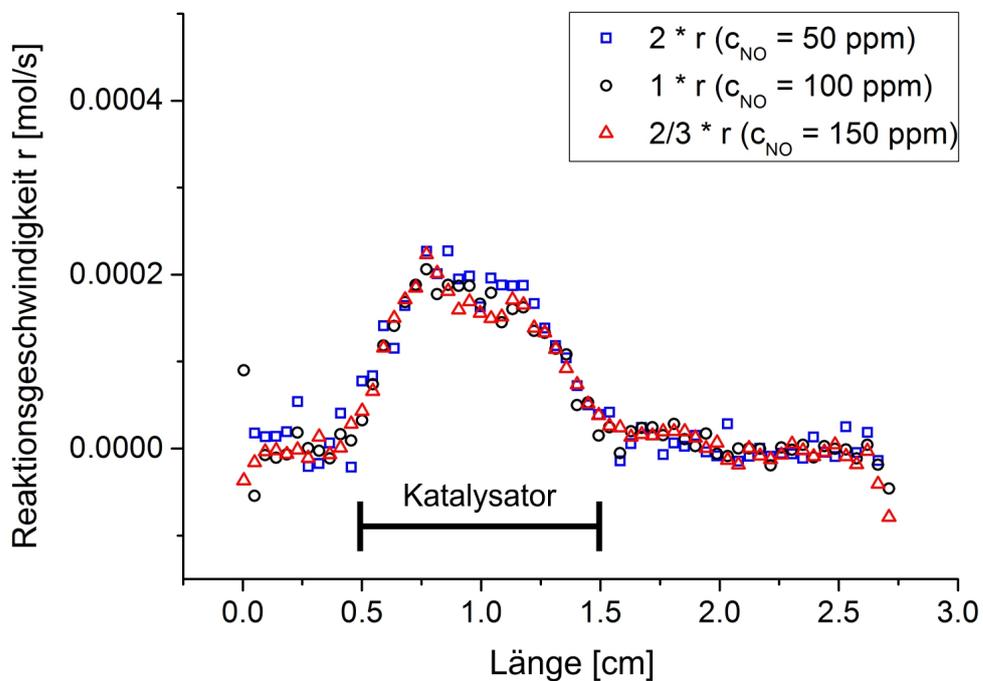
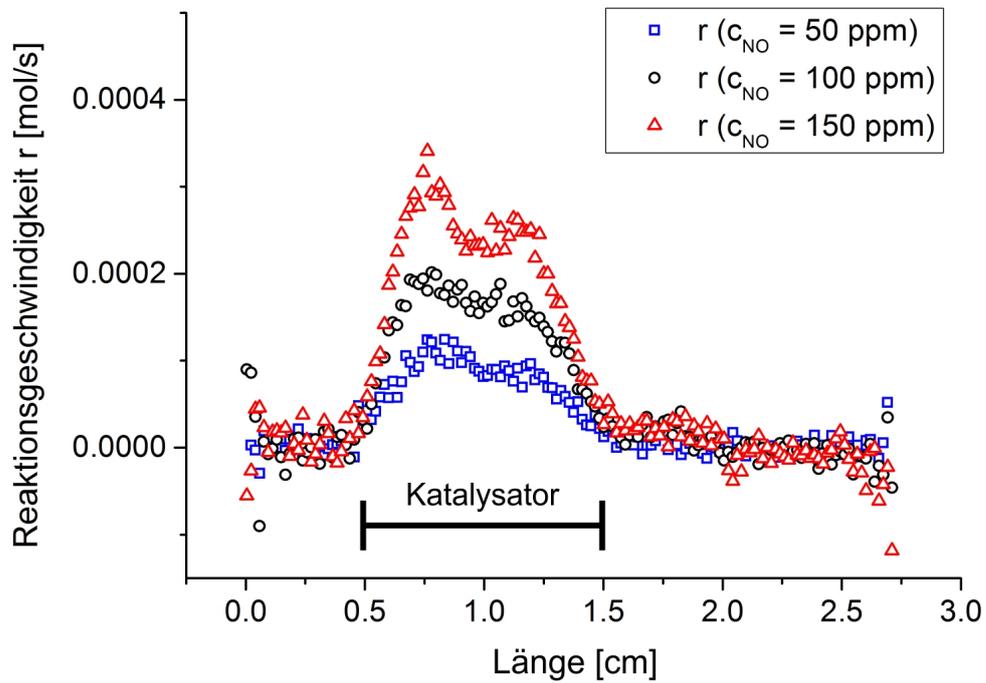


Abbildung 4.30: Reaktionsgeschwindigkeiten  $r = \frac{d[\text{NO}]}{dt}$  für unterschiedliche NO-Eingangskonzentrationen bei  $T = 673 \text{ K}$  und  $\dot{V} = 1 \text{ SLPM}$ .

## Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion

mit  $r$ : Reaktionsgeschwindigkeit,  $[NO]$ : NO Konzentration,  $k$ : Geschwindigkeitskonstante,  $t$ : Zeit.

Zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergien wurde zunächst der Gesamtmo-  
lenstrom  $\dot{N}_{NO}$  [mol/s] von NO über sämtliche Querschnitte entlang des Strömungskanals  
ermittelt. Der Molenstrom von NO wurde hierfür für jedes Höhenintervall  $\Delta h$  mit einem  
parabolischen Geschwindigkeitsprofil berechnet:

$$\dot{N}_{NO}(h) = c_{NO}(h) \cdot u(h) \cdot \Delta h \cdot b, \quad (4-8)$$

mit  $h$ : Höhenposition im Kanal;  $\dot{N}_{NO}(h)$ : Molenstrom von NO;  $c_{NO}(h)$ : NO-Konzentration  
bei der Höhe  $H$ ;  $u(h)$ : Geschwindigkeit bei der Höhe  $H$ ;  $\Delta h$ : Höhenintervall;  $b$ : Tiefe des  
Kanals.

Das Geschwindigkeitsprofil  $u(h)$  für eine ebene Kanalströmung ist gegeben durch [95]:

$$u(h) = 3/2 \cdot u_m \cdot \left[ 1 - \left( \frac{h}{H/2} \right)^2 \right]. \quad (4-9)$$

Hierbei ist  $u_m$  die mittlere Strömungsgeschwindigkeit und  $H$  die Höhe des Kanals.

Durch das Aufsummieren der einzelnen NO-Molenströme  $\dot{N}_{NO}(h)$  über die Höhenintervalle  
kann folglich der Gesamtmo-  
lenstrom durch die Querschnittsfläche an der jeweiligen Ka-  
talyseatorlänge bestimmt werden. Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte  
mittels der Integralmethode. Da sich aus Abbildung 4.30 eine Reaktionsordnung von eins  
ableiten lässt, werden die kinetischen Parameter über das integrierte Zeitgesetz einer Reak-  
tion erster Ordnung bestimmt:

$$\ln(\dot{N}_{NO}) = \ln(\dot{N}_{NO,0}) - kt. \quad (4-10)$$

Hier entspricht  $\dot{N}_{NO,0}$  dem NO-Anfangsmolenstrom;  $k$  der Geschwindigkeitskonstante und  
 $t$  der Zeit.

Eine plausible Erklärung für das in Abbildung 4.30 festgestellte Verhalten der Reaktionsge-  
schwindigkeit liefert die Annahme einer starken Transportlimitierung durch die beobachtete  
Konzentrationsgrenzschicht. Für den Fall einer Diffusionslimitierung ist die Diffusionsrate  
nach dem Fickschen Gesetz proportional zum Konzentrationsgradienten und verläuft somit  
nach erster Ordnung [96]. Eine starke Transporthemmung wirkt sich auch auf die experi-  
mentell bestimmbaren Aktivierungsenergien aus. Diese liegen für chemische Reaktionen

### 4.3 Bestimmung kinetischer Parameter

typischerweise zwischen 20 - 150 kJ/mol [45]. Im Fall einer vorliegenden inneren Transporthemmung durch Porendiffusion würde sich die messbare Aktivierungsenergie auf etwa die Hälfte des wahren Wertes reduzieren. Bei effektiven Aktivierungsenergien im Bereich von 5 - 10 kJ/mol kann von einer vollständigen äußeren Transportlimitierung ausgegangen werden [96].

Die Abbildung 4.31 zeigt oben den logarithmischen Verlauf von  $\dot{N}_{\text{NO}}$  sowie die lineare Regression über die Dauer der Konzentrationsabnahme. Über die mittlere Strömungsgeschwindigkeit lässt sich die Längenskala der NO-LIF-Bilder in eine Zeitskala umrechnen. Die aus der Steigung ermittelte Geschwindigkeitskonstante für die dargestellten Reaktionsbedingungen beträgt  $34.6 \text{ s}^{-1}$ . Oberhalb des Katalysators zeigt die NO-Konzentrationsabnahme einen linearen Verlauf für die angenommene Reaktion erster Ordnung. Auf der rechten Seite der Abbildung 4.31 wird die aus den Experimenten ermittelte, effektive Reaktionsgeschwindigkeit ( $d[\text{NO}]/dt$ ) und die mit  $k = 34.6 \text{ s}^{-1}$  berechnete Reaktionsgeschwindigkeit verglichen. Innerhalb des katalytischen Bereichs von ca. 0.75 cm bis 1.75 cm zeigen die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten eine gute Übereinstimmung. Die berechnete Reaktionsgeschwindigkeit zeigt vor und hinter dem Katalysator eine Reaktionsgeschwindigkeit  $> 0$  an, da zur Berechnung das  $k$  aus der reaktiven Zone verwendet wurde. Tatsächlich ist außerhalb der reaktiven Zone allerdings  $k = 0$  und folglich auch die Reaktionsgeschwindigkeit  $r = 0$ , so wie es auch aus den experimentellen Werten hervorgeht.

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  hängt von der Temperatur, der Aktivierungsenergie  $E_A$  und dem präexponentiellen Faktor (oder auch Frequenzfaktor)  $k_\infty$  ab. Diese Abhängigkeit lässt sich durch den Arrhenius-Ansatz beschreiben [43, 44]:

$$k(T) = k_\infty \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right). \quad (4-11)$$

Aus den bei unterschiedlichen Temperaturen experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k$  kann nun durch eine logarithmische Auftragung von  $\ln(k)$  gegen  $1/T$  die Aktivierungsenergie  $E_A$  bestimmt werden:

$$\ln k = \ln k_\infty - \frac{E_A}{RT}. \quad (4-12)$$

Die Abbildung 4.32 und 4.33 zeigen die logarithmische Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten gegen die inverse Temperatur  $1/T$  und die daraus resultierenden Aktivierungsenergien  $E_A$  für unterschiedliche NO-Eingangskonzentrationen und Volumen-

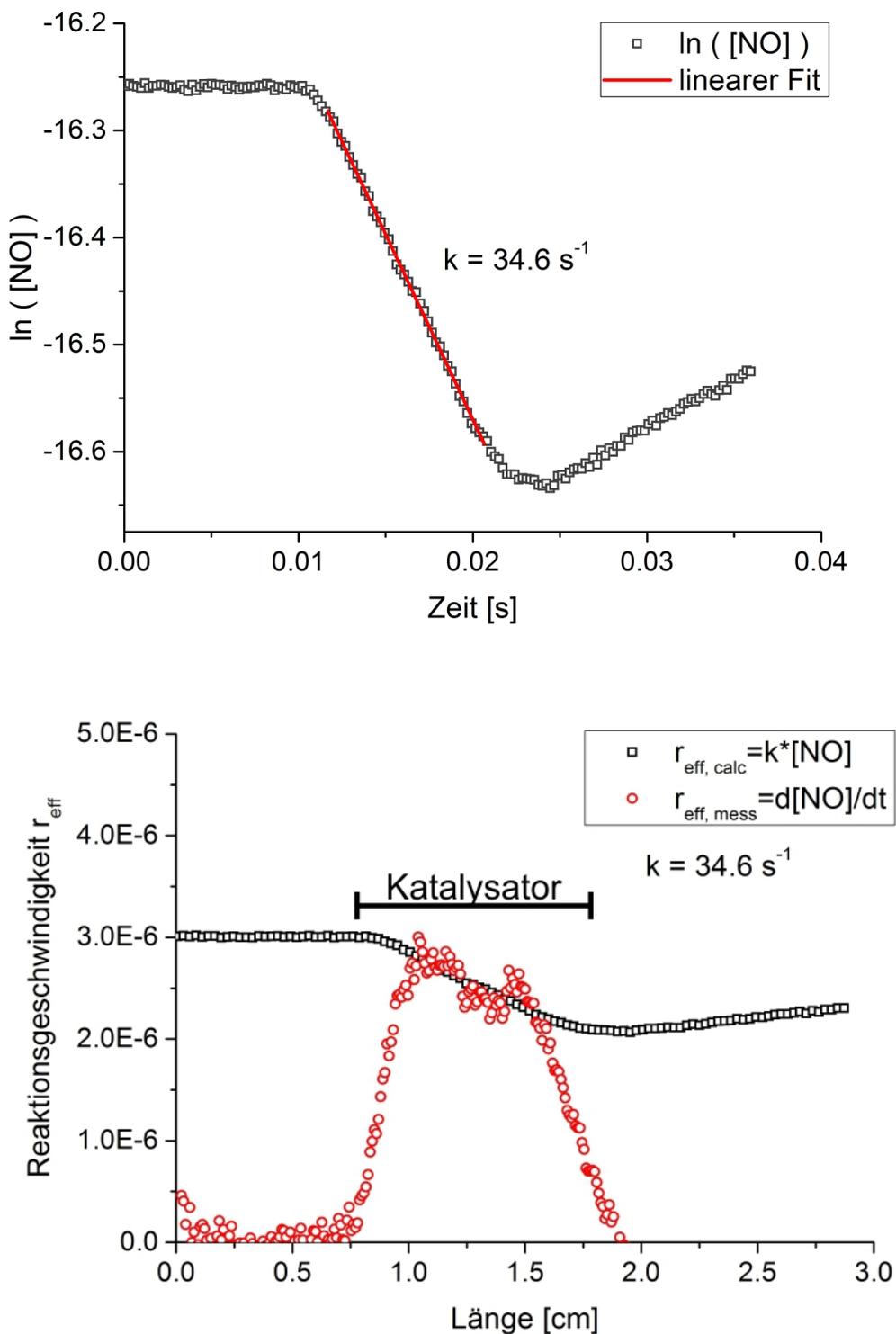
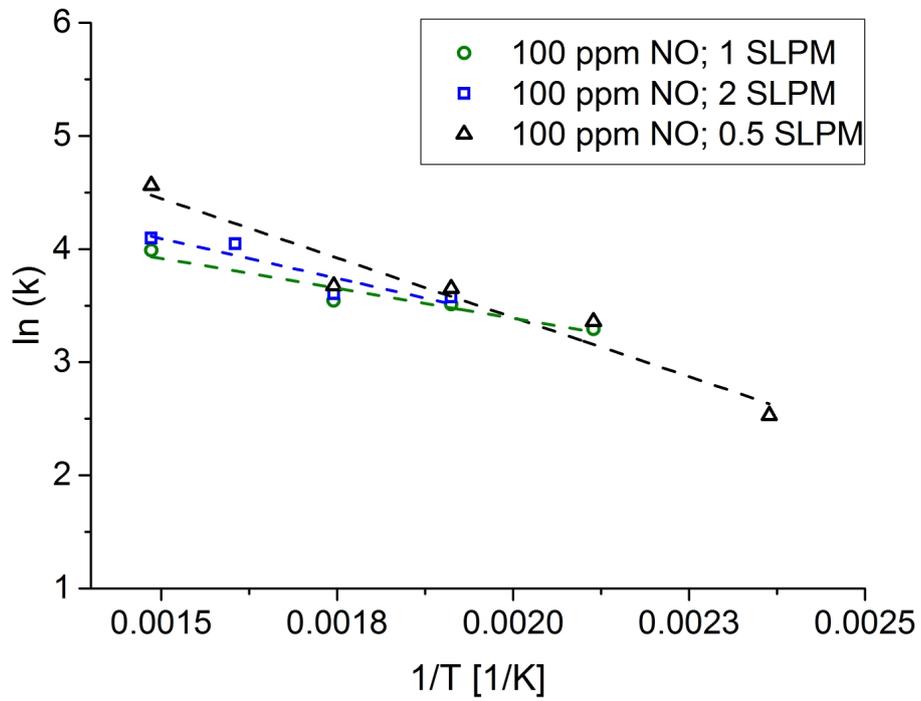


Abbildung 4.31: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante  $k$  (oben) und Vergleich der mit  $k$  berechneten und gemessenen effektiven Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{\text{eff}}$  (unten).  $c_{\text{NO}} = 100 \text{ ppm}$ ;  $T = 573 \text{ K}$ ;  $\dot{V} = 1 \text{ SLPM}$ .

### 4.3 Bestimmung kinetischer Parameter

ströme. In den Abbildungen 4.32 und 4.33 lässt sich für alle untersuchten Betriebspunkte ein sehr flacher Kurvenverlauf von  $\ln(k)$  beobachten. Eine Temperaturerhöhung zeigt nur einen sehr geringen Einfluss auf  $k$ . Die in Abbildung 4.33 b) dargestellten Aktivierungsenergien sind aufgrund dessen sehr niedrig und liegen im Bereich von 7 bis 20 kJ/mol. Die geringe Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur sowie die daraus abgeleiteten niedrigen Aktivierungsenergien lassen den Rückschluss zu, dass die Reaktion einer starken äußeren Transportlimitierung unterliegt. Diese Ergebnisse sind in einem guten Einklang zu den in-situ-beobachteten Konzentrationsgrenzschichten, die oberhalb des gesamten Katalysators stets Gradienten von der Bulkphase zur Katalysatoroberfläche aufweisen.

a)  $c_{\text{NO}} = 100 \text{ ppm}$



b)  $c_{\text{NO}} = 200 \text{ ppm}$

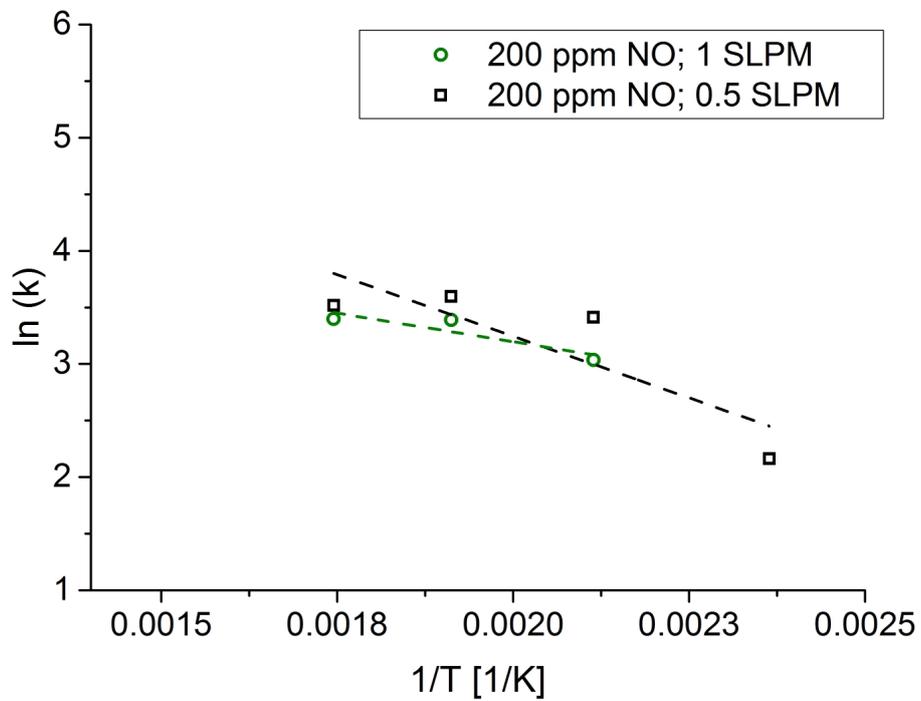
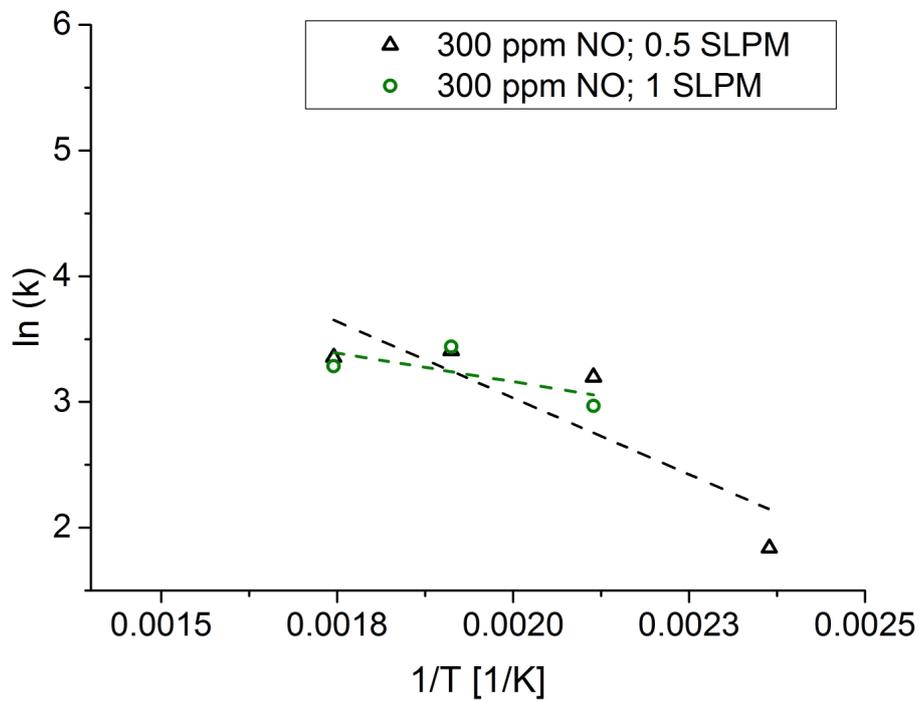


Abbildung 4.32: Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  aufgetragen gegen die inverse Temperatur.

### 4.3 Bestimmung kinetischer Parameter

a)  $c_{\text{NO}} = 300 \text{ ppm}$



b) Aktivierungsenergien  $E_A$

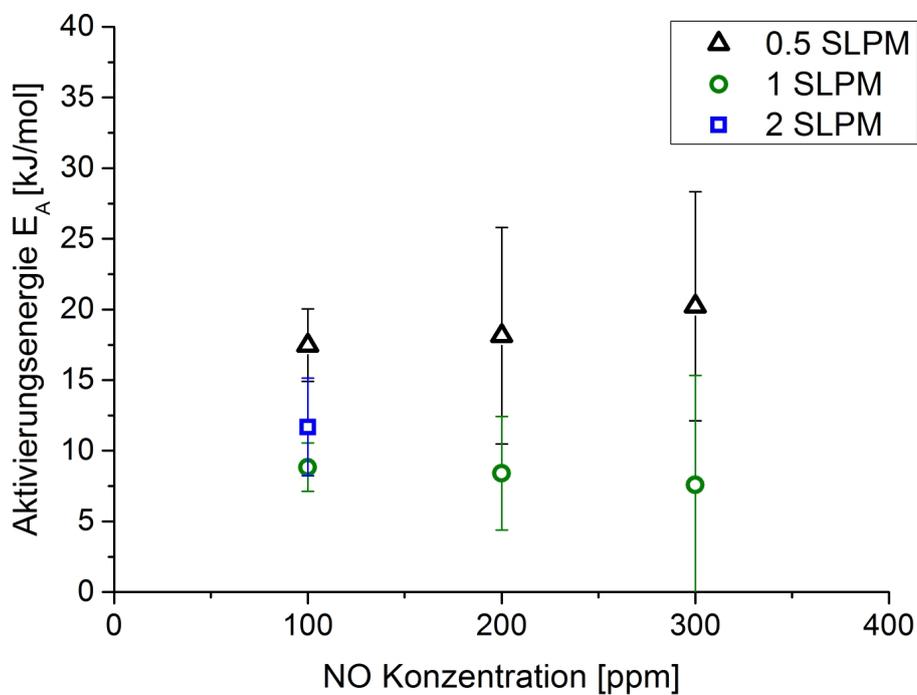


Abbildung 4.33: Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  aufgetragen gegen die inverse Temperatur a) und die abgeleiteten Aktivierungsenergien b).

## 4.4 Bestimmung der örtlichen Damköhler-Zahl zweiter Ordnung

Die Damköhler-Zahl zweiter Ordnung  $Da_{II}$  ist eine dimensionslose Kennzahl und ist allgemein definiert als [43]:

$$Da_{II} = \frac{kc^{n-1}}{\beta a}; \quad (4-13)$$

hierbei ist  $k$  die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion,  $c$  die Konzentration der reagierenden Spezies,  $n$  die Reaktionsordnung,  $\beta$  der Stoffübergangskoeffizient und  $a$  die spezifische Oberfläche oder Austauschfläche. Sie beschreibt das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit ohne Stoffübergangshemmung zur Reaktionsgeschwindigkeit mit maximaler Stoffübergangshemmung [43].

Unter Verwendung der in-situ-bestimmten NO-Konzentrationsprofile wird im folgenden Abschnitt zunächst die lokale Damköhler-Zahl zweiter Ordnung für die Reduktion von NO (100 ppm) mit H<sub>2</sub> (1000 ppm) bei 673 K und einem Volumenstrom von 2.0 SLPM bestimmt. Zur Beschreibung der Strömungsverhältnisse wurde das Katalysatorsystem vereinfacht als laminar parallel angeströmte Platte betrachtet [97]. Wie in den voran gegangenen Abschnitten gezeigt wurde, wird das untersuchte Reaktionssystem primär durch die Stoffübergangshemmung der Diffusion innerhalb der Konzentrationsgrenzschicht kontrolliert. Als Rand der Grenzschicht wurde die Isolinie der Konzentration  $c/c_{\max} = 0.95$  definiert. Das Ende der Konzentrationsgrenzschicht wird erreicht, sobald diese 95% der Bulkkonzentration beträgt. Die resultierende Grenzschicht ist in Abbildung 4.34 dargestellt. Zusätzlich wurde die theoretische Konzentrationsgrenzschicht nach Schlichting [98] berechnet und als Vergleich herangezogen. Hierfür wurde zunächst die Temperaturgrenzschichtdicke als Ansatz gewählt [98]:

$$\delta_T = \frac{x}{0.332 \sqrt[3]{Pr} \sqrt{Re_x}}, \quad (4-14)$$

mit  $\delta$ : Grenzschichtdicke;  $x$ : Abstand zur vorderen Plattenkante ;  $Pr$ : Prandtl-Zahl;  $Re_x$ : örtliche Reynolds-Zahl.

Nach der Analogie der Wärme- und Stoffübertragung ergibt sich über die Lewis-Zahl ( $Le = Sc/Pr$ ) die Dicke der Konzentrationsgrenzschicht zu [98]:

$$\delta_c = \frac{x}{0.332 \sqrt[3]{Sc/Le} \sqrt{Re_x}}, \quad (4-15)$$

#### 4.4 Bestimmung der örtlichen Damköhler-Zahl zweiter Ordnung

mit  $\delta$ : Grenzschichtdicke;  $x$ : Abstand zur vorderen Plattenkante ;  $Sc$ : Schmidt-Zahl;  $Re_x$ : örtliche Reynolds-Zahl.

Die Lewis-Zahl beschreibt das Verhältnis von Wärmeleitung zur Diffusion:

$$Le = \frac{\lambda}{D_i c_p \rho}, \quad (4-16)$$

mit  $\lambda$ : Wärmeleitfähigkeit;  $D_i$ : Diffusionskoeffizienten;  $c_p$ : spezifische Wärmekapazität;  $\rho$ : Dichte. Für das untersuchte System (bei  $T = 673$  K und  $p = 1.013$  bar) ist  $Le = 0.46$  (mit  $\lambda = 0.026$  W/(m · K);  $c_p = 1092.540$  J/(kg · K);  $\rho = 0.505$  kg/m<sup>3</sup> und  $D_i = 1.012$  cm<sup>2</sup>/s)

Die Dichte  $\rho$ , Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , Wärmekapazität  $c_p$  und die Viskosität  $\eta$  wurden jeweils mit den Werten von N<sub>2</sub> angenähert, da der N<sub>2</sub>-Anteil in der Gasmischung > 99 % ist [99].

Die Schmidt-Zahl  $Sc$  und die örtliche Reynolds-Zahl  $Re_x$  wurden wie folgt bestimmt [100]:

$$Sc = \frac{\eta}{\rho D_i} = 0.595, \quad (4-17)$$

$$Re_x = \frac{\rho v x}{\eta}. \quad (4-18)$$

Wie in Abbildung 4.34 dargestellt, zeigt die gemessene Konzentrationsgrenzschicht einen flacheren Verlauf als die berechnete. Im Kanalinneren eines Strömungskanals ist die mittlere Geschwindigkeit allerdings 1,5 fach höher als im Fall der parallel angeströmten Platte. Es liegt folglich ein stärkerer konvektiver Stofftransport vor und verursacht eine Abnahme der Konzentrationsgrenzschichtdicke. Der Katalysator erstreckt sich von ca. 0.5 - 1.5 cm. Die Bestimmung des lokalen Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_x$  für den Fall einer parallel laminar angeströmten Platte kann über die örtliche Reynolds-Zahl ( $Re_x$ ), die Schmidt-Zahl ( $Sc$ ) und den Diffusionskoeffizienten ( $D_i$ ) erfolgen [97]:

$$\beta_x = \frac{0.332 D_i}{x} \sqrt{Re_x} \sqrt[3]{Sc}. \quad (4-19)$$

Der Diffusionskoeffizient  $D_i$  für das NO/N<sub>2</sub>-Gasgemisch bei 673 K beträgt 1.012  $\frac{cm^2}{s}$  und wurde anhand der Fuller-Methode berechnet [101]:

$$D_i = \frac{0.00143 T^{1.75} (M(NO)^{-1} + M(N_2)^{-1})^{0.5}}{p \sqrt{2} \left( \Delta_{v(NO)}^{1/3} + \Delta_{v(N_2)}^{1/3} \right)^2}, \quad (4-20)$$

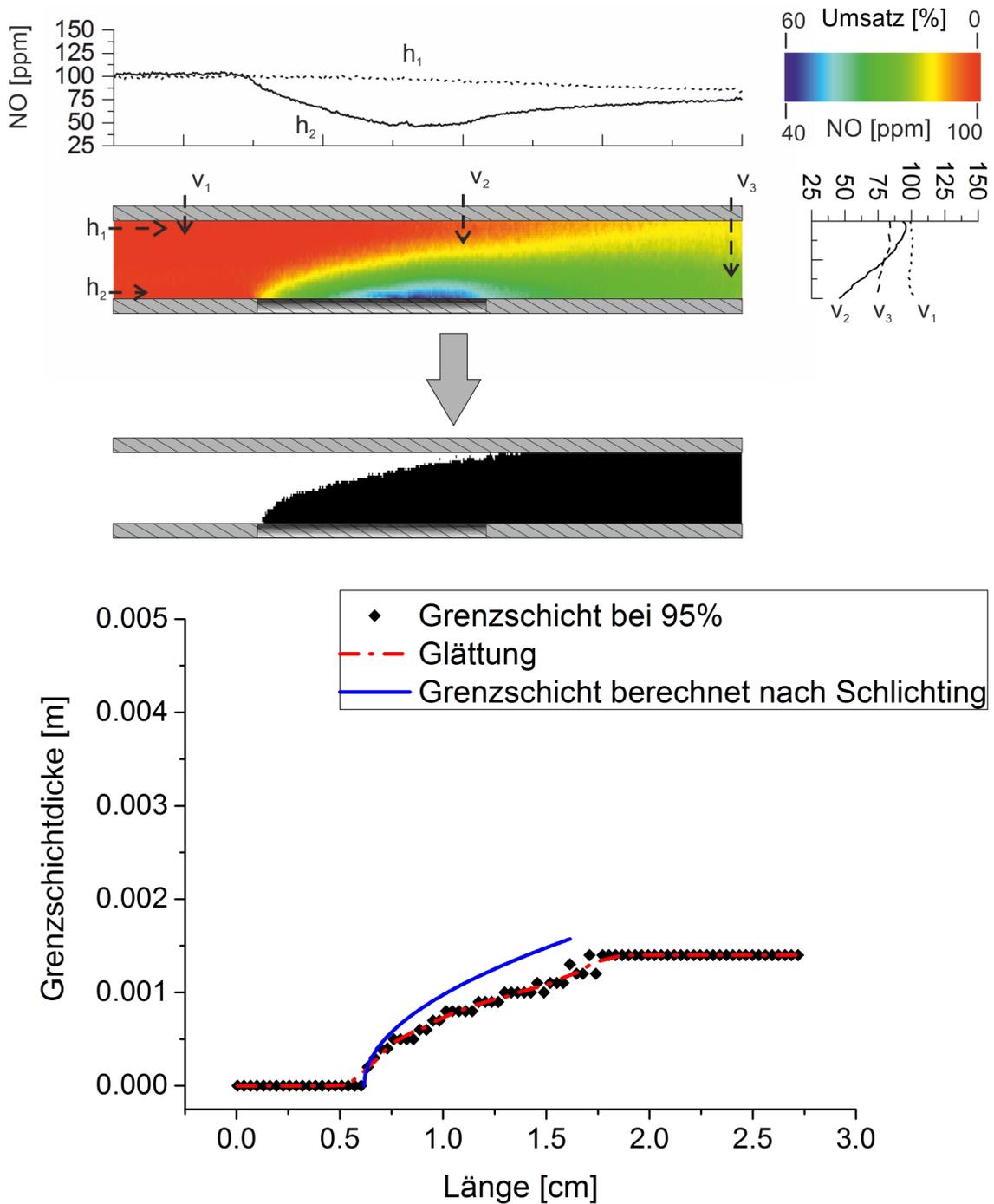


Abbildung 4.34: Abschätzung der Grenzschicht aus dem 2D-NO-Profil (oben) und die daraus bestimmte Grenzschichtdicke in Abhängigkeit der Kanallänge (unten) sowie die nach Schlichting berechnete Grenzschichtdicke (unten) [98].

#### 4.4 Bestimmung der örtlichen Damköhler-Zahl zweiter Ordnung

mit  $M(i)$ : molare Masse der Spezies  $i$ ;  $T$ : Temperatur;  $p$ : Druck;  $\Delta v(i)$ : Diffusionsvolumina der Spezies  $i$ . Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit bei  $\dot{V} = 1$  SLPM und  $T = 673$  K

Tabelle 4.3: Parameter zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten nach der Fullermethode [101].

$p$ [bar]	$M(\text{NO})$ [g/mol]	$M(\text{N}_2)$ [g/mol]	$\Delta v(\text{NO})$	$\Delta v(\text{N}_2)$
1.013	30	28	10.65	18.5

beträgt  $\bar{v} = 1.88 \frac{m}{s}$ . Über die Länge  $x$  der Katalysatorplatte von 0 - 0.01 m kann folglich die lokale Reynolds-Zahl und der lokale Stoffübergangskoeffizient bestimmt werden. Deren Verlauf ist in Abbildung 4.35 entlang der Katalysatorplatte dargestellt. Nach dem angenommenen Modell einer homogen angeströmten, unendlich ausgedehnten Platte nimmt die lokale Reynolds-Zahl erwartungsgemäß ab der Vorderkante des Katalysators zu und erreicht einen maximalen Wert von ca. 460. Der Verlauf des Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_x$  ist hyperbolisch und verdeutlicht die vorliegende Transporthemmung durch die Konzentrationsgrenzschicht, welche sich limitierend auf die Oberflächenreaktion auswirkt. Ausgehend von

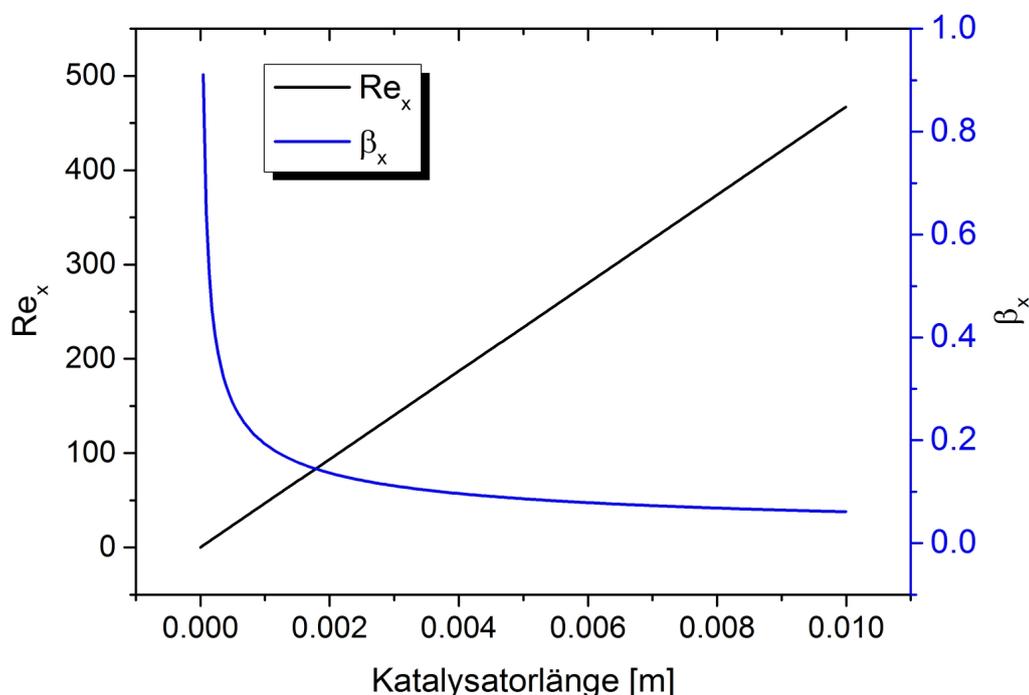


Abbildung 4.35: Verlauf der lokalen Reynolds-Zahl  $Re_x$  und des lokalen Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_x$  oberhalb der Katalysatorplatte.

## Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion

dem lokalen Stoffübergangskoeffizienten kann nun die Damköhler-Zahl zweiter Ordnung nach Gleichung (4-13) - unter Berücksichtigung der Konzentrationsgrenzschichtdicke - bestimmt werden.

Abbildung 4.36 veranschaulicht den Verlauf von  $Da_{II}$  in Abhängigkeit unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Für höhere  $k$ 's ist der Anstieg von  $Da_{II}$  entlang des Katalysators schneller als für kleinere  $k$ 's. Ab  $Da_{II} > 1$  kommt es innerhalb des Reaktionssystems zu einer Transporthemmung aufgrund der Stoffübertragung durch die Konzentrationsgrenzschicht. Bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten werden die Reaktanden an der Oberfläche wesentlich schneller verbraucht, was in der Konsequenz zu einer früher eintretenden Transportlimitierung führt. Für den Fall  $k = 60 \text{ s}^{-1}$  ist die Kinetik, über einen großen Bereich des Katalysators, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, da  $Da_{II}$  erst am Katalysatortende ca. 1 erreicht. Erwartungsgemäß tritt bei höheren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ein früherer Einfluss und eine frühere Dominanz des Stofftransports ein. Im Fall von  $k = 340 \text{ s}^{-1}$  wird die Damköhler-Zahl bereits nach den ersten zwei Millimetern des Katalysators  $> 1$  und steigt weiter monoton bis zum Ende des Katalysators an. Im hinteren Bereich der Reaktionszone liegt schließlich eine starke Transportlimitierung vor und die Damköhler-Zahl wird  $> 6$ . Um im Folgenden den Einfluss der Damköhler-Zahl auf die Geschwindigkeit der Reaktion einschätzen zu können, wird der sogenannte äußere Wirkungsgrad berechnet. Zwischen der Damköhler-Zahl und dem äußeren Wirkungsgrad  $\eta_{\text{ext}}$  einer Reaktion erster Ordnung gilt folgende Beziehung [43]:

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{r_{\text{eff}}}{r} = \frac{k_{\text{eff}}c[A]}{kc[A]} = \frac{1}{1 + Da_{II}} \quad (4-21)$$

Der Wirkungsgrad  $\eta_{\text{ext}}$  entspricht hierbei dem Quotienten der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{\text{eff}}$  zur Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  ohne Diffusionshemmung. Ausgehend von der lokalen Damköhler-Zahl lässt sich, wie in Abbildung 4.37 dargestellt, der Verlauf des äußeren Wirkungsgrades für verschiedene Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmen. Zu Beginn des Katalysators liegt der Wirkungsgrad bei 1, folglich liegt an dieser Position keine äußere Transportlimitierung vor. Mit wachsendem Abstand von der vorderen Kante des Katalysators sinkt der äußere Wirkungsgrad und die Reaktion erfährt eine zunehmende Hemmung durch den Stofftransport. Für steigende  $k$ 's nimmt die Transportlimitierung aufgrund der vergleichsweise langsameren Diffusion zur Oberfläche sukzessive zu. Zur Überprüfung der abgeleiteten Transportlimitierung, wie sie von der lokalen Damköhler-Zahl beziehungsweise dem externen Wirkungsgrad entlang des Katalysators vorausgesagt wird, wurde die

#### 4.4 Bestimmung der örtlichen Damköhler-Zahl zweiter Ordnung

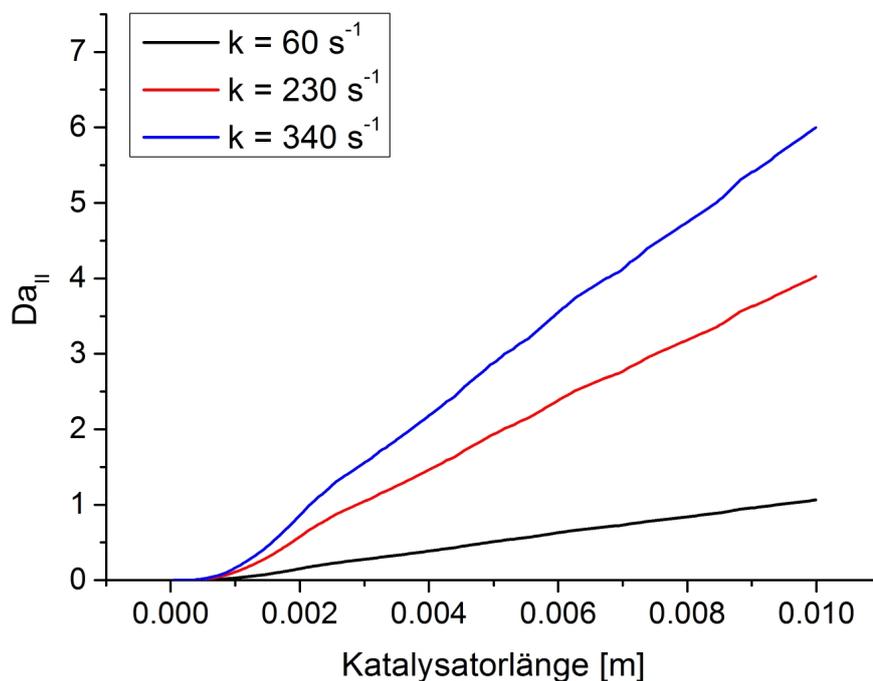


Abbildung 4.36: Abschätzung der lokalen Damköhler-Zahl zweiter Ordnung für verschiedene Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten durch die Konzentrationsgrenzschicht.

effektive Reaktionsgeschwindigkeit der NO-Reduktion bei  $\dot{V} = 1$  SLPM und  $T = 673$  K ermittelt.

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante erfolgte hierfür über die Anfangssteigung an der Vorderkante des Katalysators aus einem horizontalem NO-Konzentrationsprofil in unmittelbarer Nähe zur Katalysatoroberfläche. Die unter diesen Bedingungen ermittelte Geschwindigkeitskonstante beträgt  $k = 340 \text{ s}^{-1}$ . Da sich die effektive Reaktionsgeschwindigkeit unter anderem in Abhängigkeit der äußeren Stofftransporteffekte ändert, sollte folglich der vorhergesagte Rückgang von  $r_{\text{eff}}$  entlang des Katalysators messbar sein. Hierfür können die berechneten Verläufe des Wirkungsgrades in Abbildung 4.38 mit der direkt gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit verglichen werden. Tatsächlich zeigt die effektive Reaktionsgeschwindigkeit eine ähnliche Abnahme entlang des Katalysators wie die der berechneten Wirkungsgrade. In der vorderen Hälfte des Katalysators wird der Verlauf der zunehmenden Transporthemmung mit einer sehr guten Übereinstimmung wiedergegeben. Im weiteren Verlauf zeigt die effektive Reaktionsgeschwindigkeit stärkere Schwankungen, nimmt

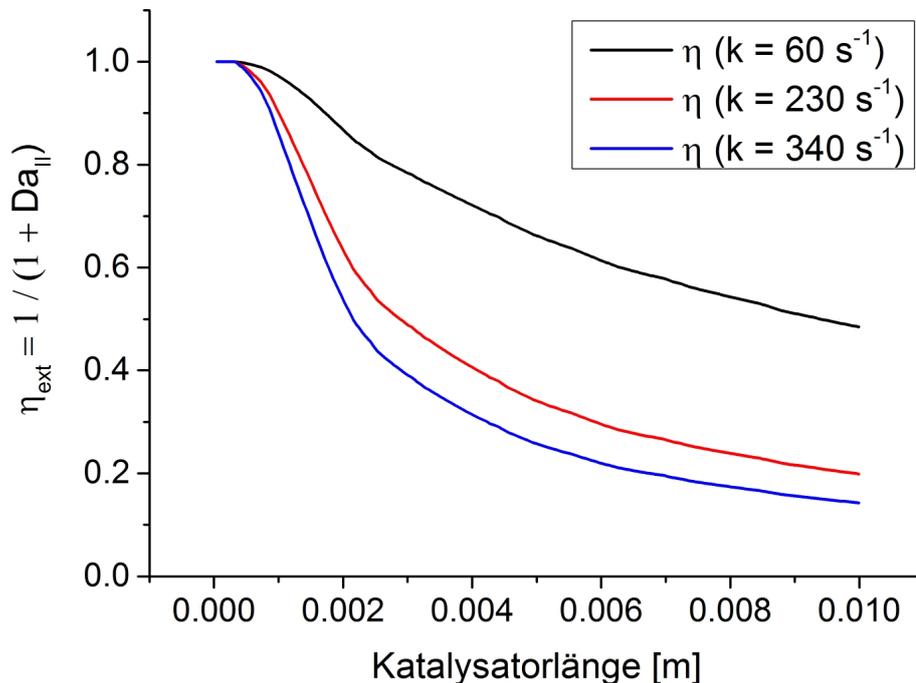


Abbildung 4.37: Verlauf des Wirkungsgrads  $\eta_{\text{ext}}$  für eine durch äußeren Stofftransport limitierte Reaktion erster Ordnung.

insgesamt aber trotzdem weiter ab. Obwohl nicht der gesamte Verlauf der experimentellen Daten quantitativ korrekt durch die abgeleiteten äußeren Wirkungsgrade beschrieben werden kann, so zeigt vor allem die Übereinstimmung in der vorderen Katalysatorhälfte, dass sich die abgeleitete lokale Damköhler-Zahl für das untersuchte Reaktionssystem in der richtigen Größenordnung befindet.

Mögliche Ursachen für die Schwankungen in der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit können bereits leichte Beschädigungen oder Inhomogenitäten des Washcoats sein oder auch eine ungleichmäßige Edelmetallverteilung über den Bereich von wenigen Mikro- bis Millimetern des Katalysators. Störfaktoren auf dieser Längenskala haben - im Gegensatz zu orts aufgelösten Messungen - bei Ex-situ-Untersuchungen ganzer Monolithen nur einen sehr geringen Einfluss auf die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten.

Ausgehend von den experimentell ermittelten Konzentrationsgrenzschichtdicken, wurde auf analoge Weise die lokale Damköhler-Zahl für drei weitere Fälle ( $c_{\text{NO}} = 100 \text{ ppm}$ ,  $T = 673 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 0.2 \text{ SLPM}$ ;  $c_{\text{NO}} = 100 \text{ ppm}$ ,  $T = 573 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 1 \text{ SLPM}$ ;  $c_{\text{NO}} = 100 \text{ ppm}$ ,  $T = 523 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 2 \text{ SLPM}$ ) ermittelt.

#### 4.4 Bestimmung der örtlichen Damköhler-Zahl zweiter Ordnung

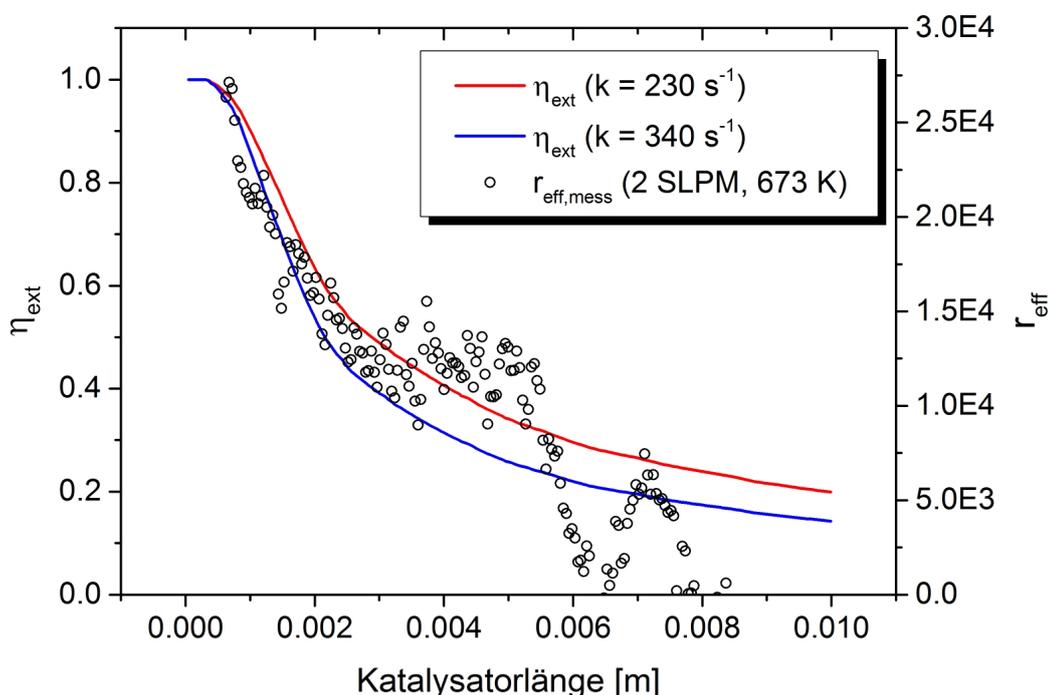


Abbildung 4.38: Vergleich des abgeschätzten Wirkungsgrades  $\eta_{\text{ext}}$  und der gemessenen effektiven Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{\text{eff}}$  entlang des Katalysators.  $c_{\text{NO}} = 100$  ppm;  $T = 673$  K;  $\dot{V} = 2$  SLPM.

Die Abbildungen 4.39 und 4.40 zeigen den Verlauf des berechneten Wirkungsgrads  $\eta_{\text{ext}}$  und der gemessenen effektiven Reaktionsgeschwindigkeit. Die Übereinstimmung im vorderen Bereich des Katalysators ist für alle untersuchten Fälle gut. Unter den Betriebsbedingungen von  $c_{\text{NO}} = 100$  ppm,  $T = 673$  K,  $\dot{V} = 0.2$  SLPM zeigen die berechneten und gemessenen Werte über die gesamte Katalysatorlänge eine sehr gute Übereinstimmung. Wie bereits aus den LIF-Bildern hervorgeht, erreicht die Konzentrationsgrenzschicht bei dem geringen Volumenstrom von 0.2 SLPM bereits nach den ersten Millimetern die Kanaldecke. Dadurch ist keine Bulkphase mehr im Kanal vorhanden. Dies führt zu einer schnelleren Verarmung der NO-Konzentration in der Grenzschicht und damit zu einer stärkeren Transportlimitierung. Die großen Damköhler-Zahlen für den untersuchten Fall von  $\dot{V} = 0.2$  SLPM verdeutlichen ebenfalls eine stark zunehmende Transportlimitierung. Die Abbildung 4.41 zeigt den Verlauf der örtlichen Damköhler-Zahlen und die davon abhängigen Wirkungsgrade in einer Übersicht für die vier untersuchten Fälle. Unter allen Betriebsbedingungen wird die Damköhler-Zahl  $> 1$  im Verlauf der Reaktion entlang des Katalysators.

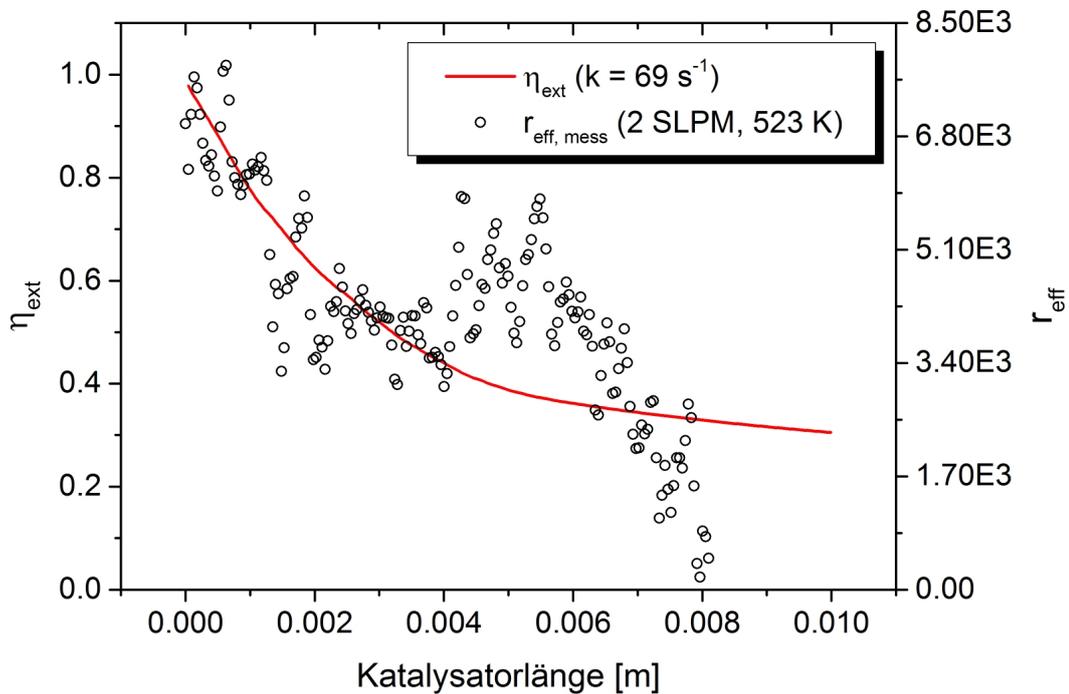


Abbildung 4.39: Vergleich des abgeschätzten Wirkungsgrades  $\eta_{\text{ext}}$  und der gemessenen effektiven Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{\text{eff}}$ .  $c_{\text{NO}} = 100 \text{ ppm}$ ;  $T = 523 \text{ K}$ ;  $\dot{V} = 2 \text{ SLPM}$ .

Vergleicht man die Damköhler-Zahlen beziehungsweise die Wirkungsgrade für die unterschiedlichen Volumenströme, zeigt sich, dass für kleine Volumenströme die Damköhler-Zahl entlang des Katalysators wesentlich schneller ansteigt als für größere Volumenströme. Da sich bei geringeren Volumenströmen eine größere Grenzschicht ausbildet, kann für diese Fälle auch eine höhere Transportlimitierung erwartet werden. Bei höheren Volumenströmen hingegen wird die Grenzschicht kleiner und die Hemmung durch den Stofftransport geringer. Die Profile der Damköhler-Zahlen und der Wirkungsgrade zeigen diesen Effekt einerseits entlang des Katalysators und andererseits an den Ausgangswerten am Ende des Katalysators. Der Einfluss der Temperatur zeigt sich beim Vergleich der Fälle  $T = 673 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 2 \text{ SLPM}$  und  $T = 523 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 2 \text{ SLPM}$ . Zu Beginn des Katalysators liegt bei erhöhter Temperatur aufgrund der schnelleren Diffusion zunächst eine geringere Transporthemmung vor. Demzufolge kann einerseits das NO schneller an der Oberflächenreaktion verbraucht werden und andererseits die Dicke der Konzentrationsgrenzschicht schneller wachsen. Stromabwärts führt dieser anfängliche Effekt allerdings zu einer erhöhten Transportlimitierung,

#### 4.4 Bestimmung der örtlichen Damköhler-Zahl zweiter Ordnung

so dass der Wirkungsgrad von  $T = 673 \text{ K}$  unter den Wirkungsgrad von  $T = 523 \text{ K}$  fällt. Die in diesem Kapitel bestimmten örtlichen Damköhler-Zahlen und äußeren Wirkungsgrade entlang des Katalysators zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten. Gleichmaßen sind die daraus ableitbaren Einflüsse auf die Transportlimitierung innerhalb des Kanals im Einverständnis mit den Beobachtungen aus den In-situ- und Ex-situ-Ergebnissen und tragen damit zu einem besseren und detaillierterem Verständnis des Reaktionssystems bei.

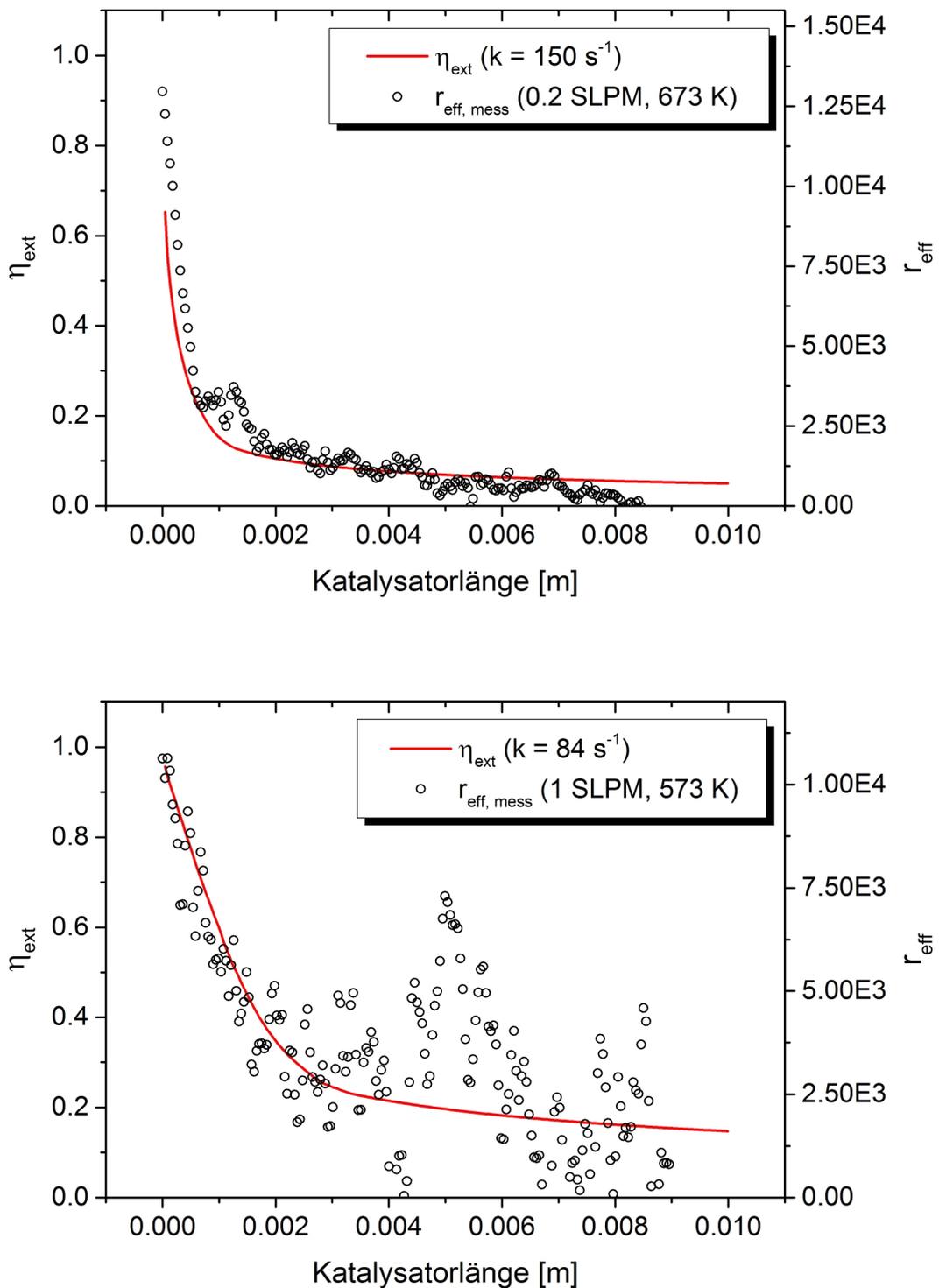


Abbildung 4.40: Vergleich des abgeschätzten Wirkungsgrades  $\eta_{\text{ext}}$  und der gemessenen effektiven Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{\text{eff}}$ .  $c_{\text{NO}} = 100 \text{ ppm}$ ;  $T = 673 \text{ K}$ ;  $\dot{V} = 0.2 \text{ SLPM}$  (oben) und  $c_{\text{NO}} = 100 \text{ ppm}$ ;  $T = 573 \text{ K}$ ;  $\dot{V} = 1 \text{ SLPM}$  (unten).

#### 4.4 Bestimmung der örtlichen Damköhler-Zahl zweiter Ordnung

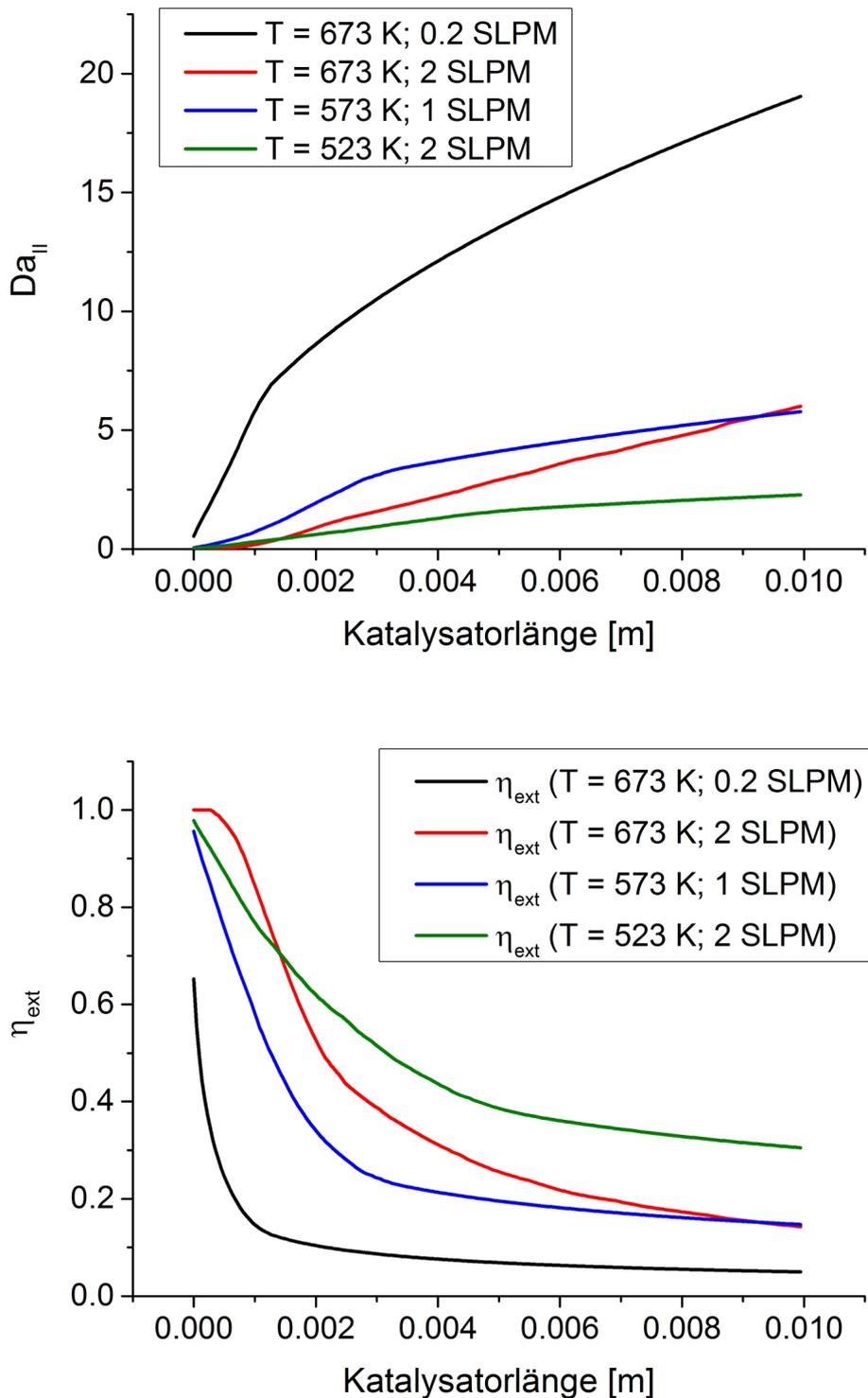


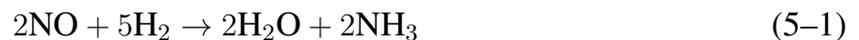
Abbildung 4.41: Verlauf der Damköhler-Zahl zweiter Ordnung (oben) und des Wirkungsgrads  $\eta_{ext}$  (unten) für die untersuchten Reaktionsbedingungen.



# Kapitel 5

## Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird erstmals die heterogen katalysierte Reduktion von NO mittels der optischen und nicht-invasiven Messmethode der planaren laserinduzierten Fluoreszenz untersucht.



Hierfür wurde ein optisch zugänglicher Laborreaktor entworfen, der es ermöglicht, unter realitätsnahen Bedingungen zweidimensional aufgelöste Messungen der NO-Konzentration durchzuführen. Die Reaktorgeometrie orientiert sich an der eines monolithischen Wabenkatalysators und bildet exemplarisch einen einzelnen, ebenen Rechteckkanal mit einer katalytisch aktiven Bodenplatte ab. Nach entsprechender Vorbehandlung ist eine einfache Einbettung und Untersuchung unterschiedlicher kommerzieller Wabenkatalysatoren in dem Reaktor durchführbar.

Zur Auswertung und Quantifizierung der LIF-Signale wird eine eigens entwickelte Methode präsentiert. Diese konnte auf das untersuchte Reaktionssystem erfolgreich angewendet werden und ließ sich mit unabhängigen Ex-situ-Ergebnissen bestätigen.

Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen zeigen den quantitativen Verlauf der zweidimensional aufgelösten NO-Konzentrationsprofile oberhalb eines Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators. Die Einflüsse der Temperatur, Gaszusammensetzung und Strömungsgeschwindigkeit auf den Umsatz werden für die Ex-situ- und In-situ-Messungen dargestellt, verglichen und diskutiert. Über den gesamten untersuchten Betriebsparameterbereich sind die In-situ- und Ex-situ-Ergebnisse in guter Übereinstimmung.

Durch die Aufnahme des zeitlichen Verlaufs einer NO-Sprungfunktion in den Reaktor mittels LIF wird die Verweilzeitverteilung innerhalb des Strömungskanal bestimmt. Die abgeleiteten Bodensteinzahlen und axialen Dispersionskoeffizienten beschreiben das Verweil-

## *Kapitel 5 Zusammenfassung und Ausblick*

zeitverhalten eines laminar durchströmten Rohrs mit einer vernachlässigbaren axiale Rückvermischung. Ebenso zeigen die In-situ-Messungen keine Rückvermischungseffekte in den NO-Profilen und bestätigen damit die Verweilzeituntersuchung.

Ausgehend von den In-situ-NO-Konzentrationsprofilen werden die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien für das Reaktionssystem bestimmt. Die gemessenen Aktivierungsenergien von 7 bis 20 kJ/mol sowie die in den LIF-Messungen erkennbaren Konzentrationsgrenzschichten oberhalb des Katalysators deuten auf eine dominierende äußere Stofftransportlimitierung für die untersuchten Betriebsparameter hin.

Zur näheren Untersuchung der äußeren Stofftransportlimitierung des Reaktionssystems wird - unter Verwendung einer in-situ-gemessenen Konzentrationsgrenzschicht - der Verlauf der örtlichen Damköhler-Zahl zweiter Ordnung bestimmt. Die aus der Damköhler-Zahl abgeleitete Abnahme der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit entlang der Katalysatorlänge wird durch die experimentell gemessene Reaktionsgeschwindigkeit bestätigt.

Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse liefern einen neuen Beitrag zu experimentell zur Verfügung stehenden Daten der Reduktion von NO mit H<sub>2</sub> über Platinkatalysatoren. Angesichts der Tatsache, dass moderne numerische Simulationen vermehrt zweidimensional und dreidimensional aufgelöste Konzentrationsprofile aus dem Reaktorinneren liefern, werden experimentelle Daten mit einer räumlichen Auflösung zur Validierung und Entwicklung solcher Modelle benötigt. In der Regeln sind gewöhnliche Ex-situ-Studien hierfür ungeeignet, da sich aus ihnen nur integrale Informationen aus den Reaktionssystemen ziehen lassen. Invasive In-situ-Studien wie beispielsweise die Sondentechnik ermöglichen zwar eine eindimensionale Auflösung, und damit detailliertere experimentelle Daten zur Modellvalidierung, aber die Einflüsse der Messung auf die Reaktion müssen berücksichtigt werden um falsche Rückschlüsse zu vermeiden. PLIF ermöglicht eine nichtinvasive Messung absoluter Konzentrationen mit einer zweidimensionalen Auflösung und eignet sich damit zu einer belastbaren Überprüfung von detaillierten Gesamtmodellen unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen Kinetik und Stofftransport.

Ausgehend von den präsentierten Ergebnissen ergeben sich mehrere Ansatzpunkte für zukünftige Arbeitsschritte. Für das bestehende Reaktionssystem bieten sich Untersuchungen bei niedrigeren Temperaturen und kleineren Umsätzen an, in denen eine kinetische Reaktionskontrolle vorliegt. Die austauschbare Katalysatorscheibe innerhalb des Reaktionskanals ermöglicht es, weitere Katalysatorsysteme unter ähnlichen Betriebsbedingungen zu unter-

suchen, ohne dass Veränderungen am experimentellen Aufbau vorgenommen werden müssen. Rhodium- und Palladium-Katalysatoren würden sich bezüglich der Thematik der NO-Reduktion anbieten, da diese neben Platin zu den am meisten verwendeten Übergangsmetallen in der Abgasnachbehandlung gehören. Der Einfluss weiterer Gasphasenspezies aus dem Abgasstrang ( $O_2$ , CO,  $CO_2$ ) auf die NO-Konzentrationsprofile sollte ebenfalls untersucht werden, um näher an eine realistische Gasphasenzusammensetzung der motorischen Verbrennung zu gelangen.

Durch die räumliche Auflösung der Gasphase oberhalb einer katalytischen Oberfläche bieten sich insbesondere Untersuchungen von katalysierten Gasphasenreaktionen an. Durch den Tausch des Laserfarbstoffes ist das vorhandene Lasersystem dazu in der Lage weitere Moleküle wie OH und CH anzuregen. Bei der Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen spielen ebendiese OH- und CH-Radikale eine wichtige Rolle in den Reaktionsmechanismen. Aufgrund der Reaktivität und Kurzlebigkeit dieser Moleküle ist eine Detektion mit gängigen Ex-situ-Methoden nicht möglich. Bei hohen Temperaturen ist die OH-Konzentrationen groß genug ( $\sim 10^{-3}$ ) um zweidimensional aufgelöste PLIF-Messungen innerhalb solcher Systeme durchzuführen. Diese können neue Einblicke in die Zusammensetzung und Kinetik der ablaufenden Gasphasenreaktionen innerhalb kleiner Strömungskanäle liefern.



## Literaturverzeichnis

- [1] K. Straif, A. Cohen, and J. Samet, eds., *Air pollution and cancer*. International Agency for Research on Cancer, WHO Press, 2013.
- [2] Umweltbundesamt, <https://www.umweltbundesamt.de/daten/luftbelastung/luftschadstoff-emissionen-in-deutschland>, Oktober 2015.
- [3] O. Deutschmann and J.-D. Grundwaldt, “Abgasnachbehandlung in mobilen Systemen: Stand der Technik, Herausforderungen und Perspektiven,” *Chemie Ingenieur Technik*, 2013.
- [4] *Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des europäischen Parlaments und des Rates*.
- [5] P. K. Sekhar, E. L. Brosha, R. Mukundan, W. Li, M. A. Nelson, P. Palanisamy, and F. H. Garzon, “Application of commercial automotive sensor manufacturing methods for NO<sub>x</sub>/NH<sub>3</sub> mixed potential sensors for on-board emissions control,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 144, no. 1, pp. 112 – 119, 2010.
- [6] G. P. Merker, *Grundlagen Verbrennungsmotoren : Funktionsweise, Simulation, Messtechnik*. ATZ/MTZ-FachbuchSpringerLink : Bücher, Wiesbaden: Springer Vieweg, 7., vollst. überarb. Aufl. 2014 ed., 2014.
- [7] O. Deutschmann, ed., *Modeling and simulation of heterogeneous catalytic reactions: from the molecular process to the technical system*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
- [8] A. Groß, “Ab Initio Molecular Dynamics Simulations of the Adsorption of H<sub>2</sub> on Palladium Surfaces,” *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 7, pp. 1374–1381, 2010.
- [9] G. D. Wehinger, T. Eppinger, and M. Kraume, “Evaluating Catalytic Fixed-Bed Reactors for Dry Reforming of Methane with Detailed CFD,” *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 87, no. 6, pp. 734–745, 2015.

- [10] N. Mladenov, J. Koop, S. Tischer, and O. Deutschmann, "Modeling of transport and chemistry in channel flows of automotive catalytic converters," *Chemical Engineering Science*, vol. 65, no. 2, pp. 812 – 826, 2010.
- [11] H. Topsøe, "Developments in operando studies and in situ characterization of heterogeneous catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 216, no. 1–2, pp. 155 – 164, 2003. 40th Anniversary Commemorative Issue.
- [12] F. Zaera, "New advances in the use of infrared absorption spectroscopy for the characterization of heterogeneous catalytic reactions," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, pp. 7624–7663, 2014.
- [13] M. Cavers, J. Davidson, I. Harkness, L. Rees, and G. McDougall, "Spectroscopic Identification of the Active Site for CO Oxidation on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Concentration Modulation in situ DRIFTS," *Journal of Catalysis*, vol. 188, no. 2, pp. 426 – 430, 1999.
- [14] A. Urakawa, N. Maeda, and A. Baiker, "Space- and Time-Resolved Combined DRIFT and Raman Spectroscopy: Monitoring Dynamic Surface and Bulk Processes during NO<sub>x</sub> Storage Reduction," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 48, pp. 9256–9259, 2008.
- [15] C. Daniel, M.-O. Clarté, S.-P. Teh, O. Thinon, H. Provendier, A. V. Veen, B. Beccard, Y. Schuurman, and C. Mirodatos, "Spatially resolved catalysis in microstructured reactors by IR spectroscopy: CO oxidation over mono- and bifunctional Pt catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 272, no. 1, pp. 55 – 64, 2010.
- [16] A. Boubnov, A. Gänzler, S. Conrad, M. Casapu, and J.-D. Grunwaldt, "Oscillatory CO Oxidation Over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Studied by In situ XAS and DRIFTS," *Topics in Catalysis*, vol. 56, no. 1-8, pp. 333–338, 2013.
- [17] A. M. Gänzler, M. Casapu, A. Boubnov, O. Müller, S. Conrad, H. Lichtenberg, R. Frahm, and J.-D. Grunwaldt, "Operando spatially and time-resolved X-ray absorption spectroscopy and infrared thermography during oscillatory CO oxidation," *Journal of Catalysis*, vol. 328, pp. 216 – 224, 2015.

- [18] K. Hauff, U. Tuttlies, G. Eigenberger, and U. Nieken, "A global description of DOC kinetics for catalysts with different platinum loadings and aging status," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 100, no. 1–2, pp. 10 – 18, 2010.
- [19] K. Aftab, J. Mandur, H. Budman, N. W. Currier, A. Yezerets, and W. S. Epling, "Spatially-Resolved Calorimetry: Using IR Thermography to Measure Temperature and Trapped NO<sub>x</sub> Distributions on a NO<sub>x</sub> Adsorber Catalyst," *Catalysis Letters*, vol. 125, no. 3-4, pp. 229–235, 2008.
- [20] O. Shakir, A. Yezerets, N. W. Currier, and W. S. Epling, "Spatially resolving concentration and temperature gradients during the oxidation of propylene on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Applied Catalysis A: General*, vol. 365, no. 2, pp. 301 – 308, 2009.
- [21] J. Sa, D. L. A. Fernandes, F. Aiouache, A. Goguet, C. Hardacre, D. Lundie, W. Naeem, W. P. Partridge, and C. Stere, "SpaciMS: spatial and temporal operando resolution of reactions within catalytic monoliths," *Analyst*, vol. 135, pp. 2260–2272, 2010.
- [22] R. Horn, O. Korup, M. Geske, U. Zavyalova, I. Oprea, and R. Schlögl, "Reactor for in situ measurements of spatially resolved kinetic data in heterogeneous catalysis," *Review of Scientific Instruments*, vol. 81, no. 6, pp. –, 2010.
- [23] A. Donazzi, D. Livio, M. Maestri, A. Beretta, G. Groppi, E. Tronconi, and P. Forzatti, "Synergy of Homogeneous and Heterogeneous Chemistry Probed by In-Situ Spatially Resolved Measurements of Temperature and Composition," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 17, pp. 3943–3946, 2011.
- [24] O. Korup, S. Mavlyankariev, M. Geske, C. F. Goldsmith, and R. Horn, "Measurement and analysis of spatial reactor profiles in high temperature catalysis research," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 50, no. 10, pp. 998 – 1009, 2011.
- [25] D. Livio, C. Diehm, A. Donazzi, A. Beretta, and O. Deutschmann, "Catalytic partial oxidation of ethanol over Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Spatially resolved temperature and concentration profiles," *Appl. Catal., A*, vol. 467, pp. 530–541, 2013.
- [26] W. P. Partridge, J. M. E. Storey, S. A. Lewis, G. L. D. R. W. Smithwick, M. J. Cunningham, N. V. Currier, and T. M. Yonushonis, "Time-Resolved Measurements

- of Emission Transients By Mass Spectrometry,” *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, vol. 109, p. 2992, 2000.
- [27] J.-Y. Luo, X. Hou, P. Wijayakoon, S. J. Schmieg, W. Li, and W. S. Epling, “Spatially resolving SCR reactions over a Fe/zeolite catalyst,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 102, no. 1–2, pp. 110 – 119, 2011.
- [28] M. Hettel, C. Diehm, B. Torkashvand, and O. Deutschmann, “Critical evaluation of in situ probe techniques for catalytic honeycomb monoliths,” *Catal. Today*, vol. 216, no. 0, pp. 2–10, 2013.
- [29] U. Dogwiler, J. Mantzaras, P. Benz, B. Kaeppli, R. Bombach, and A. Arnold, “Homogeneous Ignition of Methane-Air Mixtures over Platinum: Comparison of Measurements and Detailed Numerical Predictions,” *Proceedings Combustion Institute*, vol. 27, pp. 2275–2282, 1998.
- [30] M. Reinke, J. Mantzaras, R. Schaeren, R. Bombach, W. Kreutner, and A. Inauen, “Homogeneous ignition in high-pressure combustion of methane/air over platinum: Comparison of measurements and detailed numerical predictions,” *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 29, pp. 1021–1029, 2002.
- [31] O. Deutschmann, L. Maier, U. Riedel, A. Stroemman, and R. Dibble, “Hydrogen assisted catalytic combustion of methane on platinum,” *Catalysis Today*, vol. 59, no. 1–2, pp. 141 – 150, 2000.
- [32] C. Appel, J. Mantzaras, R. Schaeren, R. Bombach, A. Inauen, B. Kaeppli, B. Hemmerling, and A. Stampanoni, “An experimental and numerical investigation of homogeneous ignition in catalytically stabilized combustion of hydrogen/air mixtures over platinum,” *Combustion and Flame*, vol. 128, no. 4, pp. 340 – 368, 2002.
- [33] C. Appel, J. Mantzaras, R. Schaeren, R. Bombach, B. Kaeppli, and A. Inauen, “An experimental and numerical investigation of turbulent catalytically stabilized channel flow combustion of hydrogen/air mixtures over platinum,” *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 29, no. 1, pp. 1031 – 1038, 2002. Proceedings of the Combustion Institute.
- [34] M. Reinke, J. Mantzaras, R. Schaeren, R. Bombach, A. Inauen, and S. Schenker, “High-pressure catalytic combustion of methane over platinum: In situ experiments

- and detailed numerical predictions,” *Combustion and Flame*, vol. 136, no. 1–2, pp. 217 – 240, 2004.
- [35] A. Schneider, J. Mantzaras, R. Bombach, S. Schenker, N. Tylli, and P. Jansohn, “Laser induced fluorescence of formaldehyde and Raman measurements of major species during partial catalytic oxidation of methane with large H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> dilution at pressures up to 10 bar ,” *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 31, no. 2, pp. 1973 – 1981, 2007.
- [36] M. Schultze, J. Mantzaras, F. Grygier, and R. Bombach, “Hetero-/homogeneous combustion of syngas mixtures over platinum at fuel-rich stoichiometries and pressures up to 14 bar,” *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 35, no. 2, pp. 2223 – 2231, 2015.
- [37] J. Zetterberg, S. Blomberg, J. Gustafson, Z. W. Sun, Z. S. Li, E. Lundgren, and M. Aldén, “An in situ set up for the detection of CO<sub>2</sub> from catalytic CO oxidation by using planar laser-induced fluorescence,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 83, no. 5, pp. –, 2012.
- [38] J. Ulpts, W. Dreher, M. Klink, and J. Thöming, “NMR imaging of gas phase hydrogenation in a packed bed flow reactor,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 502, pp. 340 – 349, 2015.
- [39] A. C. Eckbreth, *Laser diagnostics for combustion temperature and species*, vol. 3 of *Combustion science and technology*. Amsterdam: Gordon & Breach, 2nd ed., 1996.
- [40] P. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 2 ed., 2005.
- [41] G. Wedler and H.-J. Freund, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Wiley-VCH, 6 ed., 2012.
- [42] H. Haken and H. Wolf, *Atom- und Quantenphysik*. Berlin: Springer-Verlag, 1990.
- [43] M. Baerns, *Technische Chemie*. Wiley-VCH, 2013.
- [44] G. Emig and E. Klemm, *Technische Chemie*. Springer-Verlag, 2005.
- [45] A. Behr, *Einführung in die Technische Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag, 2010.

## Literaturverzeichnis

- [46] P. W. Atkins and J. de Paula, *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, 4 ed., 2006.
- [47] Georg Thieme Verlag KG, *Römpf Online*, 2015.
- [48] A. Russell and W. S. Epling, “Diesel Oxidation Catalysts,” *Catalysis Reviews*, vol. 53, no. 4, pp. 337–423, 2011.
- [49] A. Winkler, D. Ferri, and M. Aguirre, “The influence of chemical and thermal aging on the catalytic activity of a monolithic diesel oxidation catalyst,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 93, no. 1–2, pp. 177 – 184, 2009.
- [50] N. M. Mladenov, *Modellierung von Autoabgaskatalysatoren*. PhD thesis, Karlsruher Institut für Technologie, 2009.
- [51] M. Votsmeier, T. Kreuzer, J. Gieshoff, and G. Lepperhoff, *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry: Automobile Exhaust Control*, pp. 407 – 424. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [52] A. Ishikawa, S. Komai, A. Satsuma, T. Hattori, and Y. Murakami, “Solid superacid as the support of a platinum catalyst for low-temperature catalytic combustion,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 110, no. 1, pp. 61 – 66, 1994.
- [53] Y. Yazawa, H. Yoshida, and T. Hattori, “The support effect on platinum catalyst under oxidizing atmosphere: improvement in the oxidation-resistance of platinum by the electrophilic property of support materials,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 237, no. 1–2, pp. 139 – 148, 2002.
- [54] Y. Yazawa, H. Yoshida, S. ichi Komai, and T. Hattori, “The additive effect on propane combustion over platinum catalyst: control of the oxidation-resistance of platinum by the electronegativity of additives,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 233, no. 1–2, pp. 113 – 124, 2002.
- [55] D. Chan, S. Tischer, J. Heck, C. Diehm, and O. Deutschmann, “Correlation between catalytic activity and catalytic surface area of a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DOC: An experimental and microkinetic modeling study,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 156–157, pp. 153 – 165, 2014.

- [56] P. Gélin, L. Urfels, M. Primet, and E. Tena, "Complete oxidation of methane at low temperature over pt and pd catalysts for the abatement of lean-burn natural gas fuelled vehicles emissions: influence of water and sulphur containing compounds," *Catalysis Today*, vol. 83, no. 1–4, pp. 45 – 57, 2003. 5th International Workshop on Catalytic Combustion.
- [57] L. Olsson and E. Fridell, "The influence of Pt oxide formation and Pt dispersion on the reactions  $\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$  over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Journal of Catalysis*, vol. 210, no. 2, pp. 340 – 353, 2002.
- [58] R. Farrauto, M. Hobson, T. Kennelly, and E. Waterman, "Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane," *Applied Catalysis A: General*, vol. 81, no. 2, pp. 227 – 237, 1992.
- [59] K. Kohse-Höinghaus, "Laser techniques for the quantitative detection of reactive intermediates in combustion systems," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 20, no. 3, pp. 203–279, 1994.
- [60] S. Lee, J. Luque, J. Reppel, A. Brown, and D. R. Crosley, "Rotational energy transfer in NO ( $A^2 \Sigma^+$ ,  $v'=0$ ) by N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> at room temperature," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 121, no. 3, pp. 1373–1382, 2004.
- [61] J. B. Nee, C. Y. Juan, J. Y. Hsu, J. C. Yang, and W. J. Chen, "The electronic quenching rates of NO( $A^2 \Sigma^+$ ,  $v'=0-2$ )," *Chemical Physics*, vol. 300, no. 1-3, pp. 85–92, 2004.
- [62] T. B. Settersten, B. D. Patterson, and J. A. Gray, "Temperature-and species-dependent quenching of NO ( $A^2 \Sigma^+$   $v'=0$ ) probed by two-photon laser-induced fluorescence using a picosecond laser," *Journal of Chemical Physics*, vol. 124, no. 23, 2006.
- [63] M. C. Drake and J. W. Ratcliffe, "High temperature quenching cross sections for nitric oxide laser induced fluorescence measurements," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 5, pp. 3850–3865, 1993.
- [64] M. R. Furlanetto, J. W. Thoman, J. A. Gray, P. H. Paul, and J. L. Durant, "Nearresonant electronic energy transfer in the electronic quenching of NO  $A^2 \Sigma^+$  by hydrocarbons and ammonia," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 101, no. 12, pp. 10452–10457, 1994.

- [65] J. W. Thoman, J. A. Gray, J. L. Durant, and P. H. Paul, "Collisional electronic quenching of NO ( $A^2 \Sigma^+$  by N<sub>2</sub> from 300 to 4500 K," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 97, no. 11, pp. 8156–8163, 1992.
- [66] K. Cammann, *Instrumentelle Analytische Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag, 2001.
- [67] J. W. Daily, "Laser induced fluorescence spectroscopy in flames," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 23, no. 2, pp. 133 – 199, 1997.
- [68] A. Chang, M. DiRosa, and R. Hanson, "Temperature dependence of collision broadening and shift in the NO A  $\leftarrow$  X (0, 0) band in the presence of argon and nitrogen," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 47, no. 5, pp. 375 – 390, 1992.
- [69] LaVision GmbH, *Product-Manual Collimator Optics*, 2014.
- [70] QSIL, *Datenblatt Quarzglas ilmasil<sup>®</sup> PN*, 2011.
- [71] R. Horn, K. A. Williams, N. J. Degenstein, A. Bitsch-Larsen, D. Dalle Nogare, S. A. Tupy, and L. D. Schmidt, "Methane catalytic partial oxidation on autothermal rh and pt foam catalysts: Oxidation and reforming zones, transport effects, and approach to thermodynamic equilibrium," *J. Catal.*, vol. 249, no. 2, pp. 380–393, 2007.
- [72] A. Donazzi, D. Livio, M. Maestri, A. Beretta, G. Groppi, E. Tronconi, and P. Forzatti, "Synergy of homogeneous and heterogeneous chemistry probed by in situ spatially resolved measurements of temperature and composition," *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 50, no. 17, pp. 3943–3946, 2011.
- [73] C. Antinori, *Catalytic Reforming of Fuels Over Noble Metal-Coated Honeycomb Monoliths: Capillary-Based In-Situ Sampling Technique*. PhD thesis, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [74] J. Luque and D. Crosley, "Lifbase: Database and spectral simulation program (version 1.5)," *SRI International Report MP 99-009*, 1999.
- [75] A. Zellner, R. Suntz, and O. Deutschmann, "In-situ-Untersuchungen katalytischer NO-Reduktion in einem optisch zugänglichen Strömungskanal," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 86, no. 4, pp. 538–543, 2014.

- [76] LaVision GmbH, *Product-Manual Imager3 & ImagerQE*, 2008.
- [77] LaVision GmbH, *Product-Manual Intensified Relay Optics - IRO*, 2009.
- [78] J. Hoffmann, ed., *Taschenbuch der Messtechnik*. Fachbuchverlag Leipzig im Carl-Hanser-Verlag, 2002.
- [79] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Instrumentelle Analytik : Grundlagen - Geräte - Anwendungen*. Lehrbuch, Berlin: Springer Spektrum, 6., vollst. überarb. erw. Aufl. / hrsg. von reinhard nießner ed., 2013.
- [80] O. Stern and M. Volmer, “Über die Abklingungszeit der Fluoreszenz,” *Physikalische Zeitschrift*, vol. 20, pp. 183–188, 1919.
- [81] P. Paul, J. Gray, J. Durant, J.L., and J. Thoman, J.W., “A model for temperature-dependent collisional quenching of  $\text{NO } A^2 \Sigma^+$ ,” *Applied Physics B*, vol. 57, no. 4, pp. 249–259, 1993.
- [82] O. Deutschmann, S. Tischer, C. Correa, D. Chatterjee, S. Kleditzsch, V. Janardhanan, N. Mladenov, H. D. Minh, H. Karadeniz, and M. Hettel, *DETCHEM Software package, 2.5 ed.*, [www.detchem.com](http://www.detchem.com), Karlsruhe, 2014.
- [83] J. Luque and D. R. Crosley, “Radiative and predissociative rates for  $\text{NO}(A^2 \Sigma^+ v=0-5)$  and  $(D^2 \Sigma^+ v=0-3)$ ,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 21, pp. 9411–9416, 2000.
- [84] A. Zellner, R. Suntz, and O. Deutschmann, “Two-dimensional spatial resolution of concentration profiles in catalytic reactors by planar laser-induced fluorescence: No reduction over diesel oxidation catalysts,” *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 54, 2015.
- [85] R. D. Clayton, M. P. Harold, and V. Balakotaiah, “Selective catalytic reduction of NO by  $\text{H}_2$  in  $\text{O}_2$  on Pt/BaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  monolith  $\text{NO}_x$  storage catalysts,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 81, no. 3–4, pp. 161 – 181, 2008.
- [86] J. Xu, R. Clayton, V. Balakotaiah, and M. P. Harold, “Experimental and microkinetic modeling of steady-state NO reduction by  $\text{H}_2$  on Pt/BaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  monolith catalysts,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 77, no. 3–4, pp. 395 – 408, 2008.

- [87] F. Can, X. Courtois, S. Royer, G. Blanchard, S. Rousseau, and D. Duprez, "An overview of the production and use of ammonia in NSR + SCR coupled system for  $\text{NO}_x$  reduction from lean exhaust gas," *Catalysis Today*, vol. 197, no. 1, pp. 144 – 154, 2012. Special Issue dedicated to Professor Pio Forzatti on the occasion of his 65th birthday.
- [88] A. S. Kota, D. Luss, and V. Balakotaiah, "Micro-kinetics of  $\text{NO}_x$  storage and reduction with  $\text{H}_2/\text{CO}/\text{C}_3\text{H}_6$  on Pt/BaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  monolith catalysts," *Chemical Engineering Journal*, vol. 262, pp. 541 – 551, 2015.
- [89] D. D. Hibbitts, R. Jiménez, M. Yoshimura, B. Weiss, and E. Iglesia, "Catalytic NO activation and  $\text{NO}-\text{H}_2$  reaction pathways," *Journal of Catalysis*, vol. 319, pp. 95 – 109, 2014.
- [90] F. Dhainaut, S. Pietrzyk, and P. Granger, "Kinetics of the  $\text{NO}/\text{H}_2$  reaction on Pt/ $\text{LaCoO}_3$ : A combined theoretical and experimental study," *Journal of Catalysis*, vol. 258, no. 2, pp. 296 – 305, 2008.
- [91] F. Dhainaut, S. Pietrzyk, and P. Granger, "Kinetics of the  $\text{NO} + \text{H}_2$  reaction over supported noble metal based catalysts: Support effect on their adsorption properties," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 70, no. 1–4, pp. 100 – 110, 2007.
- [92] H. S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Pearson Education, Inc., 2009.
- [93] H. G. Stenger and J. S. Hepburn, "NO reduction by  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -supported Rhodium, Palladium, and Platinum. 1. intrinsic activities and selectivities," *Energy & Fuels*, vol. 1, pp. 412 – 416, 1987.
- [94] F. Dhainaut, S. Pietrzyk, and P. Granger, "Kinetic investigation of the {NO} reduction by { $\text{H}_2$ } over noble metal based catalysts," *Catalysis Today*, vol. 119, no. 1–4, pp. 94 – 99, 2007. Air Pollution Abatement Catalysis (APAC) Symposium.
- [95] F. P. Incropera and D. P. Dewitt, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. John Wiley & Sons, 4th ed., 1996.

- [96] R. Dittmeyer and G. Emig, *Handbook of Heterogeneous Catalysis: Simultaneous Heat and Mass Transfer and Chemical Reaction*, pp. 1727 – 1784. Wiley-VCH, 2nd ed., 2008.
- [97] M. Baerns, H. Hofmann, and A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik: Band 1*. Thieme Verlag, 1999.
- [98] H. Schlichting and K. Gersten, *Grenzschicht-Theorie*. Springer-Verlag, 2006.
- [99] E. Lemmon, M. McLinden, and D. Friend, *Thermophysical Properties of Fluid Systems*, in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, 2015.
- [100] J. Zierep and K. Bühler, *Grundzüge der Strömungslehre: Grundlagen, Statik und Dynamik der Fluide*. Springer Vieweg, 11 ed., 2014.
- [101] VDI e.V., *VDI-Wärmeatlas*. Springer Vieweg, 11 ed., 2013.



## Abkürzungsverzeichnis

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
BBO	$\beta$ -Bariumborat
CATHLEN	Catalysis at High temperature Laser Environment
CCD	Charge-coupled Device
CFD	computational fluid dynamics
CPOX	katalytische Partialoxidation
DOC	Dieseloxidationskatalysator
DRIFTS	diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy
EXAFS	extended x-ray absorption fine structure
FCU	Frequenzy Conversion Unit
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
IRO	Intensified Relay Optics
LIF	laserinduzierte Fluoreszenz
MFC	Massflowcontroller
Nd:YAG-Laser	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser
NMR	nuclear magnetic resonance
PLIF	planare laserinduzierte Fluoreszenz
RET	rotational energy transfer
rt	Raumtemperatur
SCR	Selektive katalytische Reduktion
SHG	second harmonic generation
SLPM	standard liter per minute
VET	vibrational energy transfer
VOC	flüchtige Kohlenwasserstoffe
XAS	x-ray absorption spectroscopy

<b>Symbol</b>	<b>Bedeutung</b>
$A$	Fläche
$A_{21}$	Einsteinkoeffizient für spontane Emission
$\beta$	Stoffübergangskoeffizient
$B_{12}$	Einsteinkoeffizienten für Absorption
$B_{21}$	Einsteinkoeffizienten für stimulierte Emission
$b_{12}$	Übergangsrate für Absorption
$b_{21}$	Übergangsrate für stimulierte Emission
$B_o$	Bodensteinzahl
$c$	Lichtgeschwindigkeit
$C$	allgemeine Konstante
$c_i$	Konzentration der Spezies $i$
$D_{ax}$	axialer Dispersionskoeffizient
$D_i$	Diffusionskoeffizient
$Da_{II}$	Damköhler-Zahl zweiter Ordnung
$E$	Energie
$E_A$	Aktivierungsenergie
$F$	Fluoreszenzsignal
$h$	Planksches Wirkungsquantum
$\eta$	dynamische Viskosität
$\eta_{ext}$	äußerer Wirkungsgrad
$\Theta$	Bedeckungsgrad
$I$	Intensität
$J$	Rotationsquantenzahl
$k$	Geschwindigkeitskonstante
$k_{Q_i}$	Ratenkoeffizient für Quenching der Spezies $i$
$k_B$	Boltzmannkonstante
$l$	Länge
$Le$	Lewis-Zahl
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda$	Luftzahl
$N$	Teilchenzahl
$\dot{N}$	Molenstrom
$n_i$	Teilchendichte

<b>Symbol</b>	<b>Bedeutung</b>
$p$	Druck
$Pe_{ax}$	axiale Pecletzahl
$Pr$	Prandtl-Zahl
$Q_{21}$	Quenchingrate
$[Q_i]$	Konzentration der quenchenden Spezies i
$R$	Gaskonstante
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit
$\rho$	Dichte
$Re$	Reynolds-Zahl
$Sc$	Schmidt-Zahl
$\sigma$	Wirkungsquerschnitt
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
$\tau$	Lebensdauer
$\tau$	hydrodynamische Verweilzeit
$v$	Geschwindigkeit
$\nu$	Frequenz
$\nu$	Vibrationsquantenzahl
$\Delta\nu_{1/2}$	Halbwertsbreite
$V_R$	Reaktorvolumen
$\dot{V}$	Volumenstrom
$\Omega$	Raumwinkel



# Anhang A

## LIF-Profile

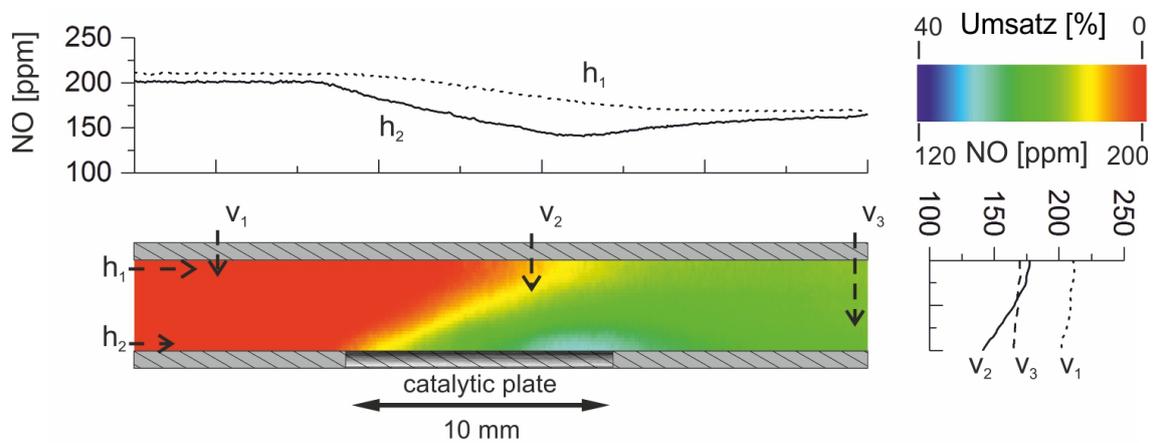


Abbildung A.1:  $c_{\text{NO}} = 200 \text{ ppm}$ ,  $T = 423 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 0.5 \text{ SLPM}$ .

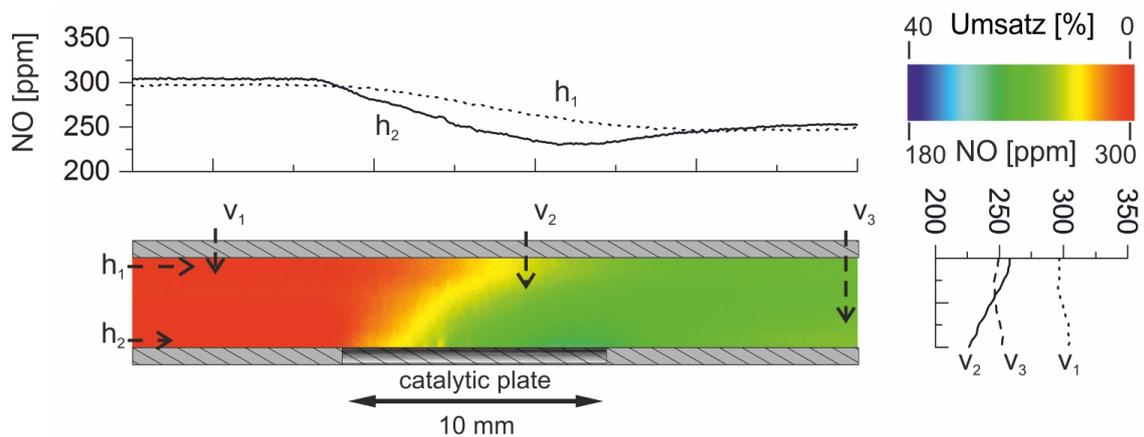
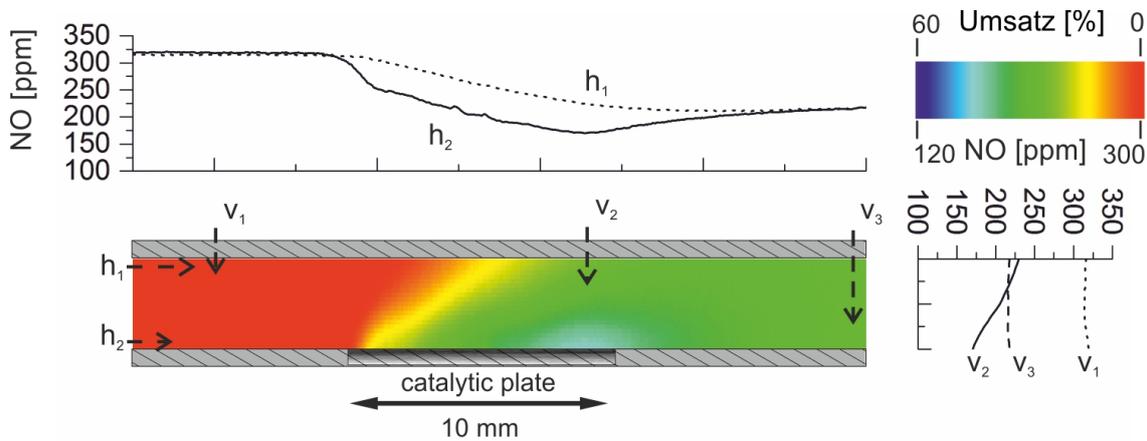
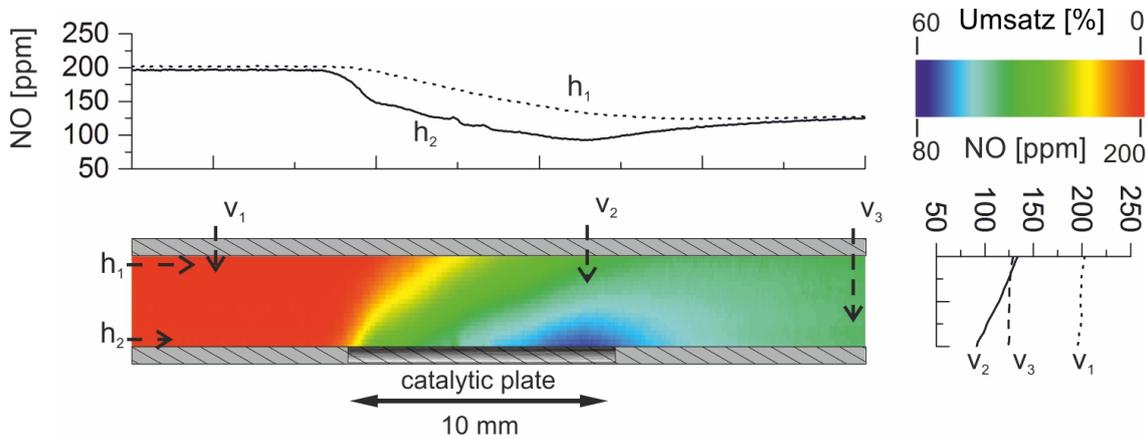
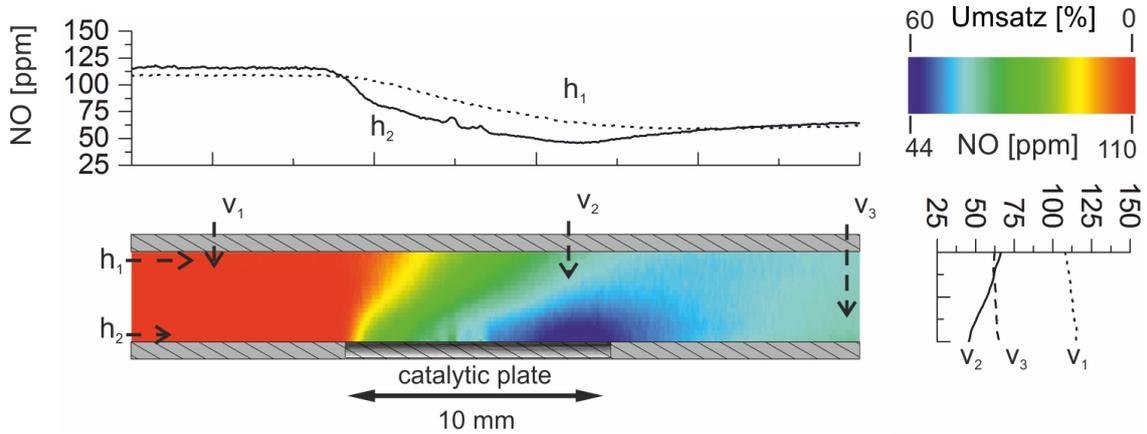


Abbildung A.2:  $c_{\text{NO}} = 300 \text{ ppm}$ ,  $T = 423 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 0.5 \text{ SLPM}$ .

Anhang A LIF-Profile



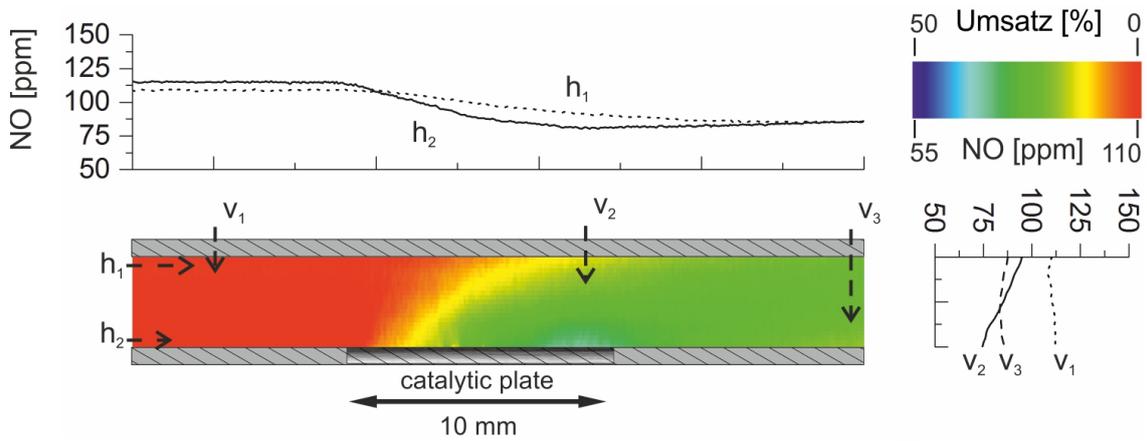


Abbildung A.6:  $c_{\text{NO}} = 100 \text{ ppm}$ ,  $T = 473 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 1.0 \text{ SLPM}$ .

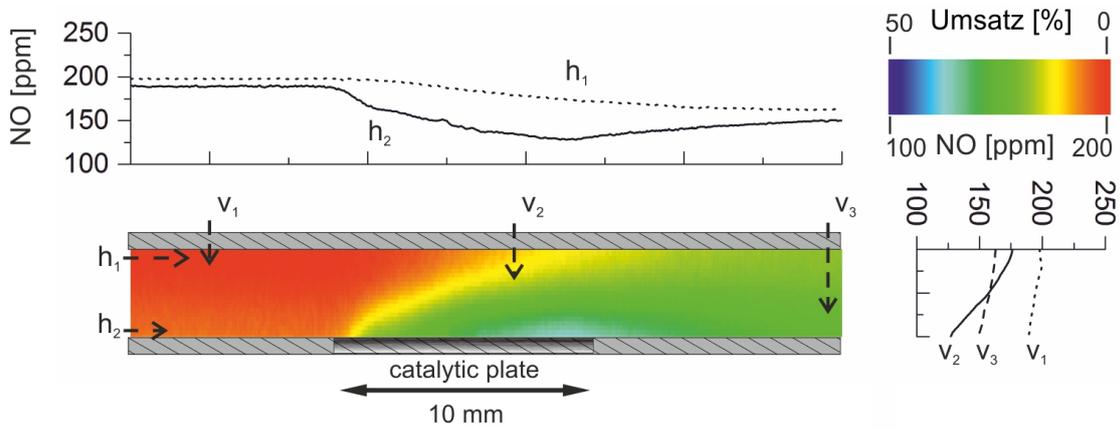


Abbildung A.7:  $c_{\text{NO}} = 200 \text{ ppm}$ ,  $T = 473 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 1.0 \text{ SLPM}$ .

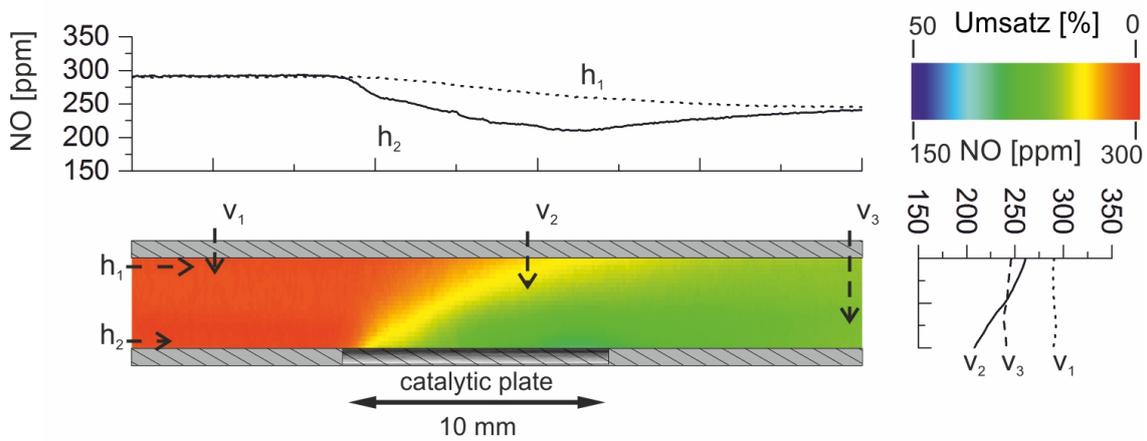


Abbildung A.8:  $c_{\text{NO}} = 300 \text{ ppm}$ ,  $T = 473 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 1.0 \text{ SLPM}$ .

Anhang A LIF-Profile

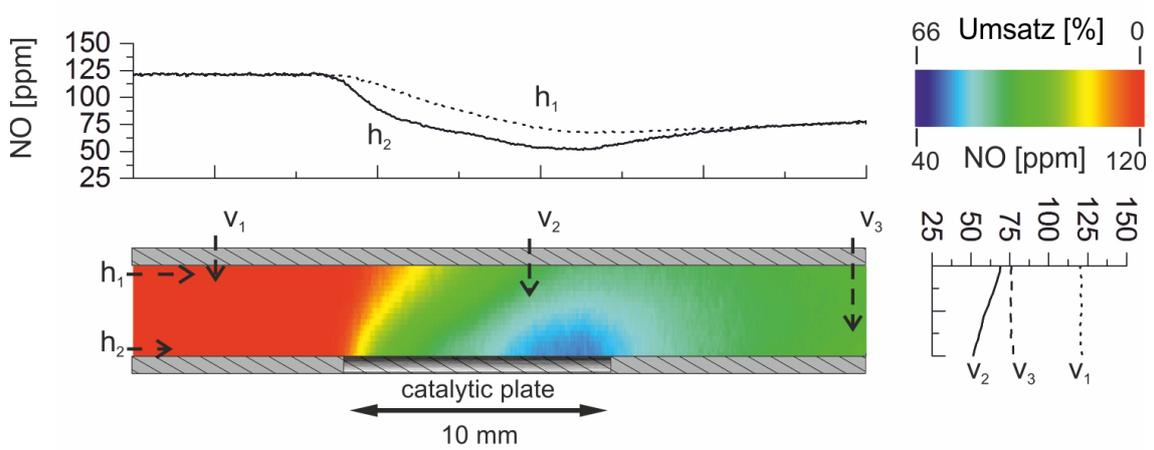


Abbildung A.9:  $c_{\text{NO}} = 100 \text{ ppm}$ ,  $T = 523 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 0.5 \text{ SLPM}$ .

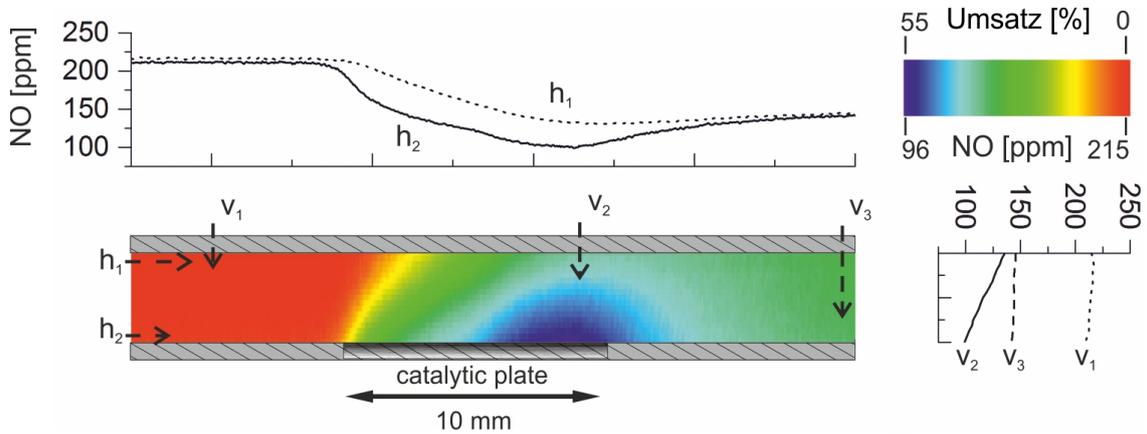


Abbildung A.10:  $c_{\text{NO}} = 200 \text{ ppm}$ ,  $T = 523 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 0.5 \text{ SLPM}$ .

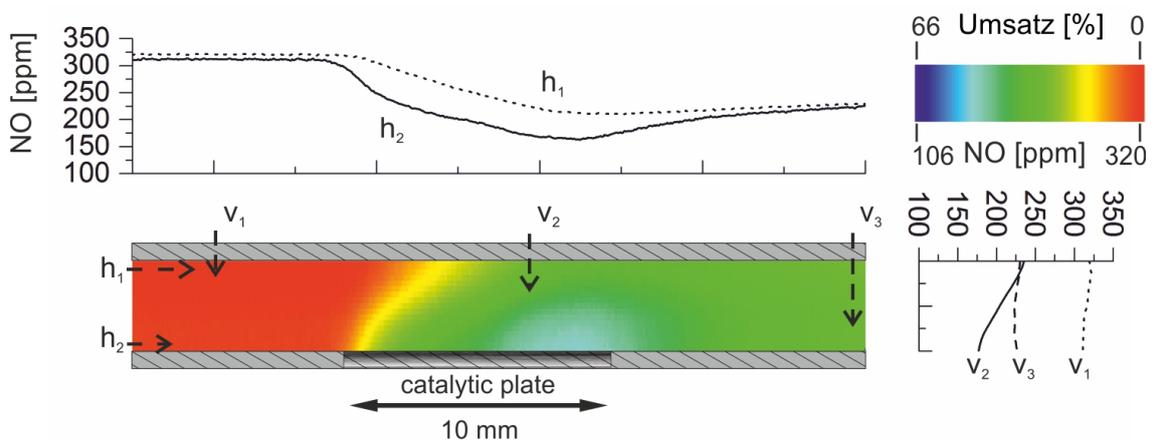


Abbildung A.11:  $c_{\text{NO}} = 300 \text{ ppm}$ ,  $T = 523 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 0.5 \text{ SLPM}$ .

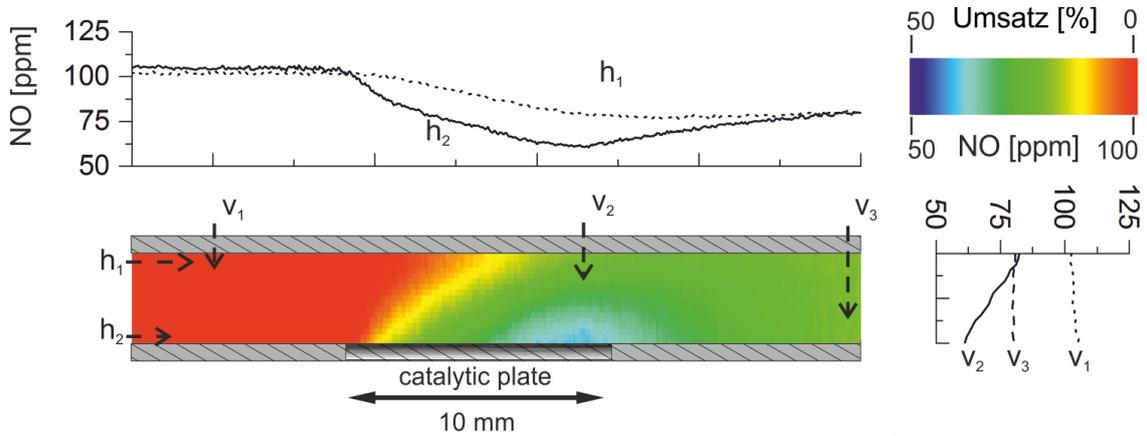


Abbildung A.12:  $c_{\text{NO}} = 100 \text{ ppm}$ ,  $T = 523 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 1.0 \text{ SLPM}$ .

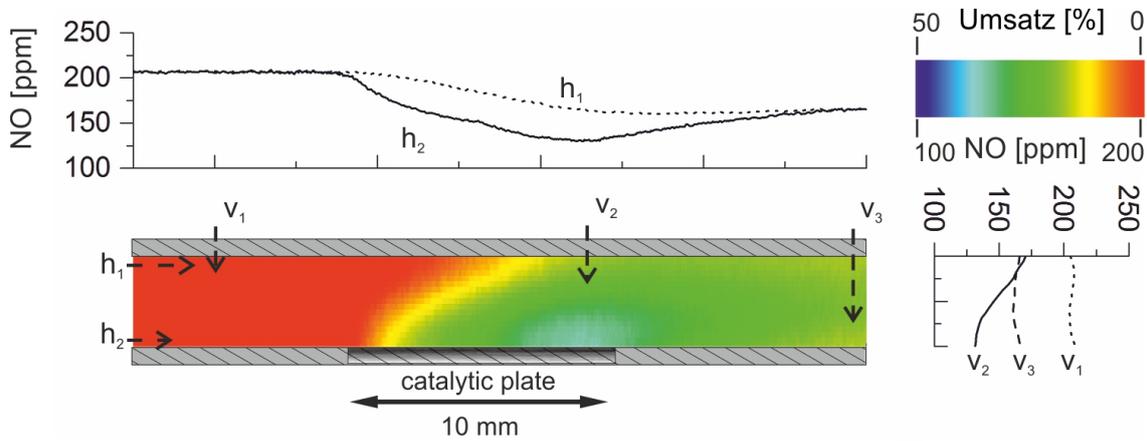


Abbildung A.13:  $c_{\text{NO}} = 200 \text{ ppm}$ ,  $T = 523 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 1.0 \text{ SLPM}$ .

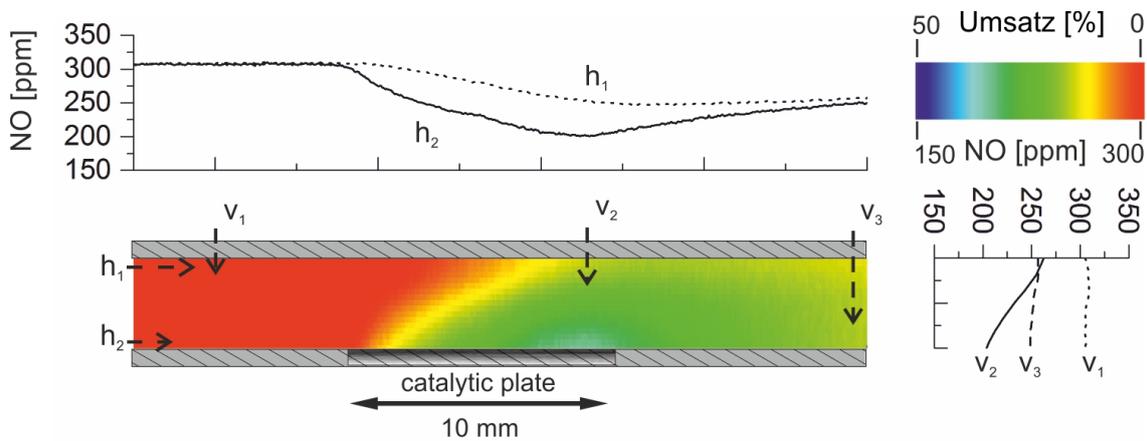


Abbildung A.14:  $c_{\text{NO}} = 300 \text{ ppm}$ ,  $T = 523 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 1.0 \text{ SLPM}$ .

Anhang A LIF-Profile

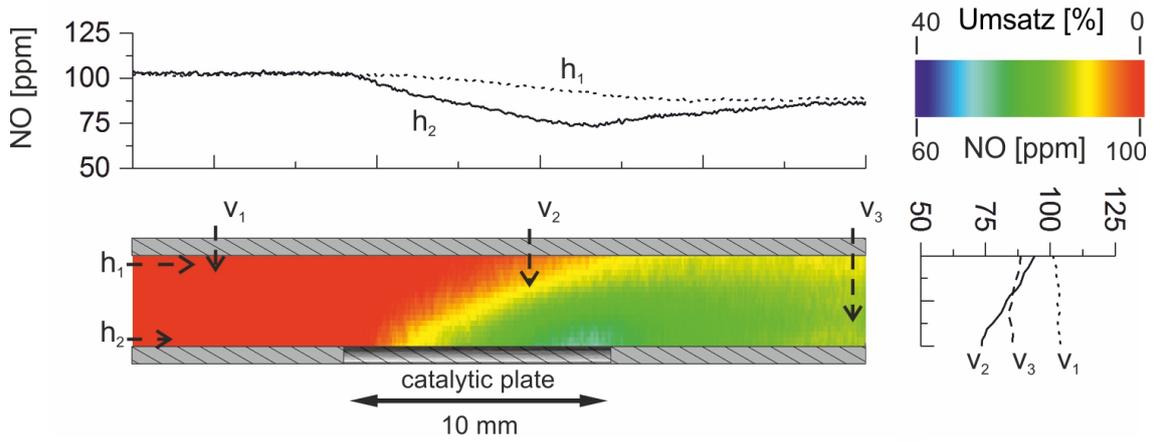


Abbildung A.15:  $c_{\text{NO}} = 100 \text{ ppm}$ ,  $T = 523 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 2.0 \text{ SLPM}$ .

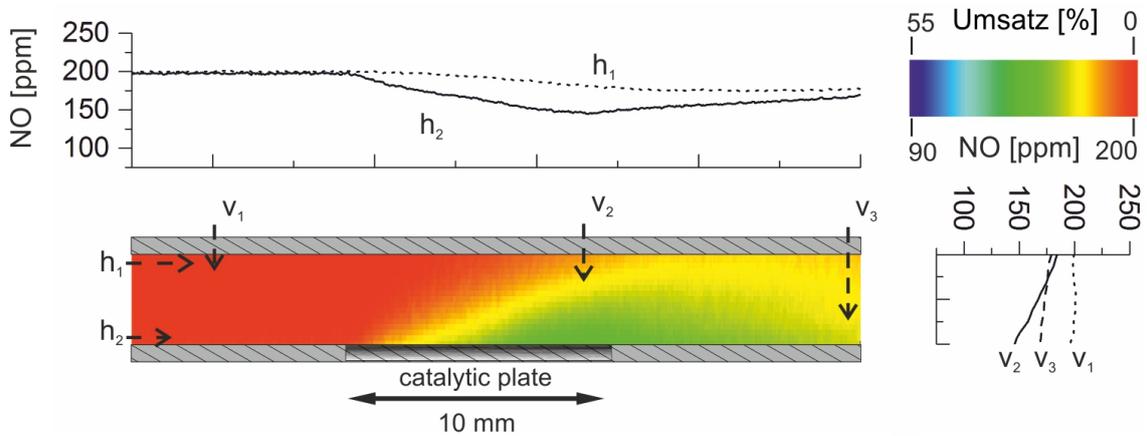


Abbildung A.16:  $c_{\text{NO}} = 200 \text{ ppm}$ ,  $T = 523 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 2.0 \text{ SLPM}$ .

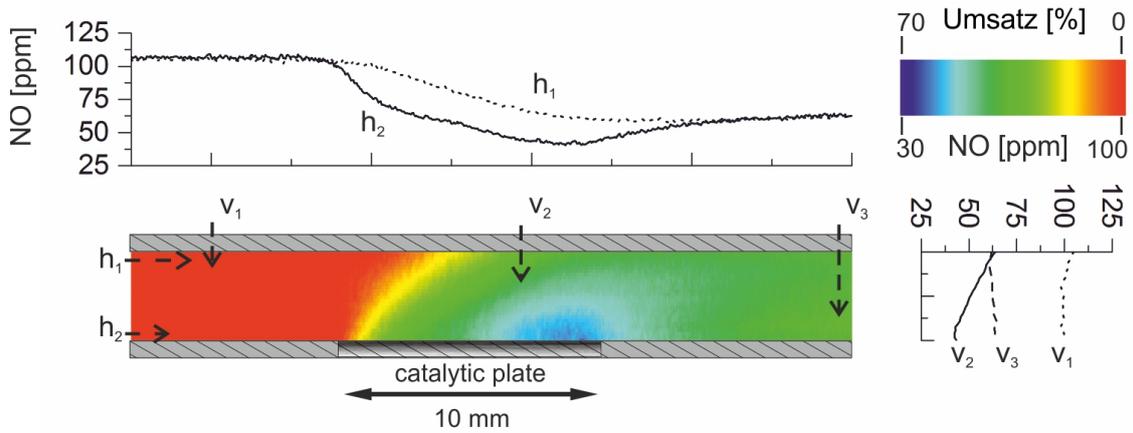


Abbildung A.17:  $c_{\text{NO}} = 100 \text{ ppm}$ ,  $T = 573 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 0.5 \text{ SLPM}$ .

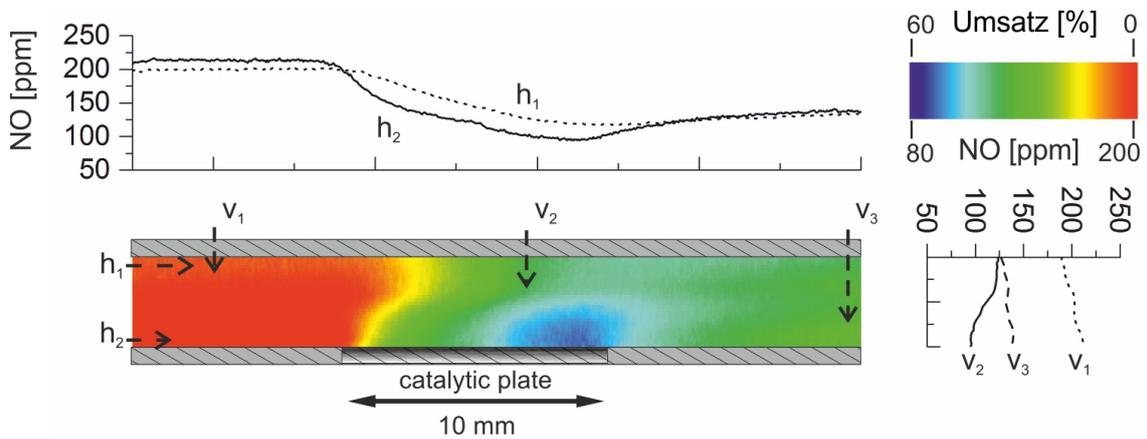


Abbildung A.18:  $c_{\text{NO}} = 200 \text{ ppm}$ ,  $T = 573 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 0.5 \text{ SLPM}$ .

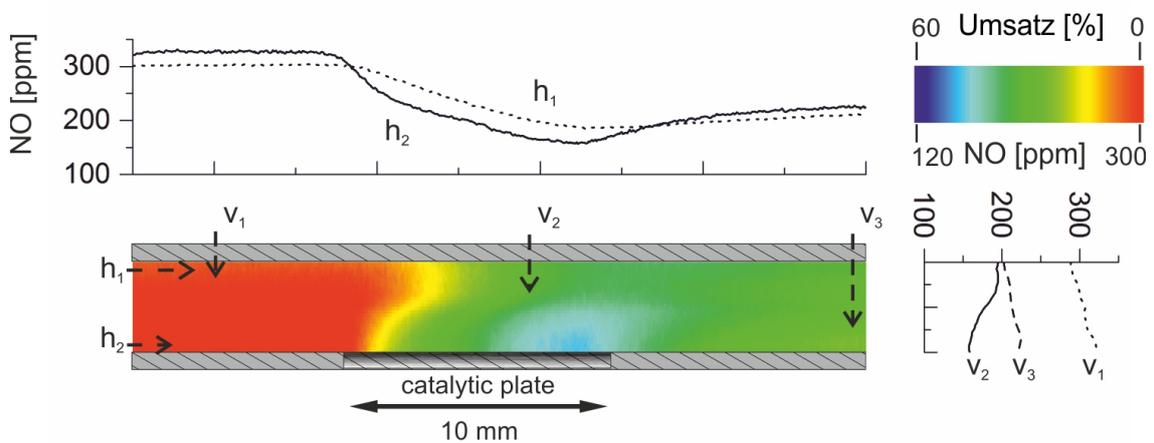


Abbildung A.19:  $c_{\text{NO}} = 300 \text{ ppm}$ ,  $T = 573 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 0.5 \text{ SLPM}$ .

Anhang A LIF-Profile

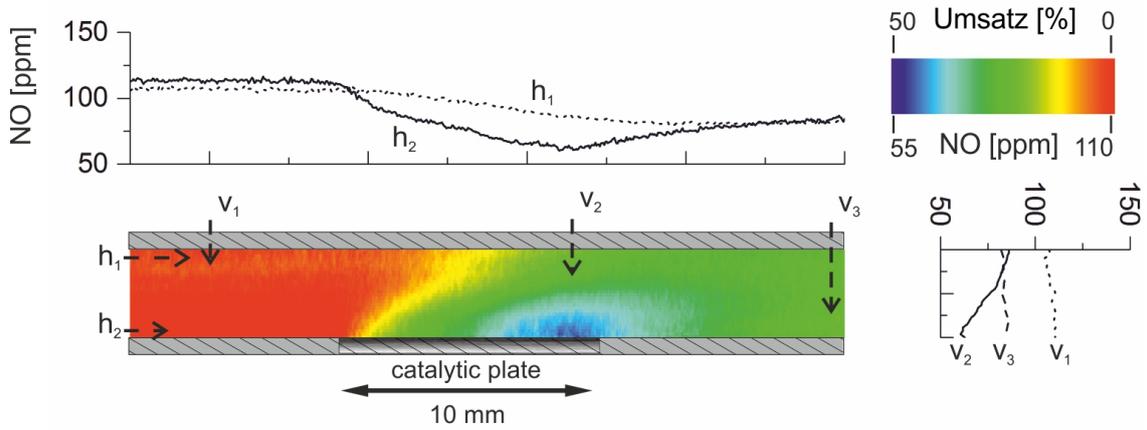


Abbildung A.20:  $c_{\text{NO}} = 100 \text{ ppm}$ ,  $T = 573 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 1.0 \text{ SLPM}$ .

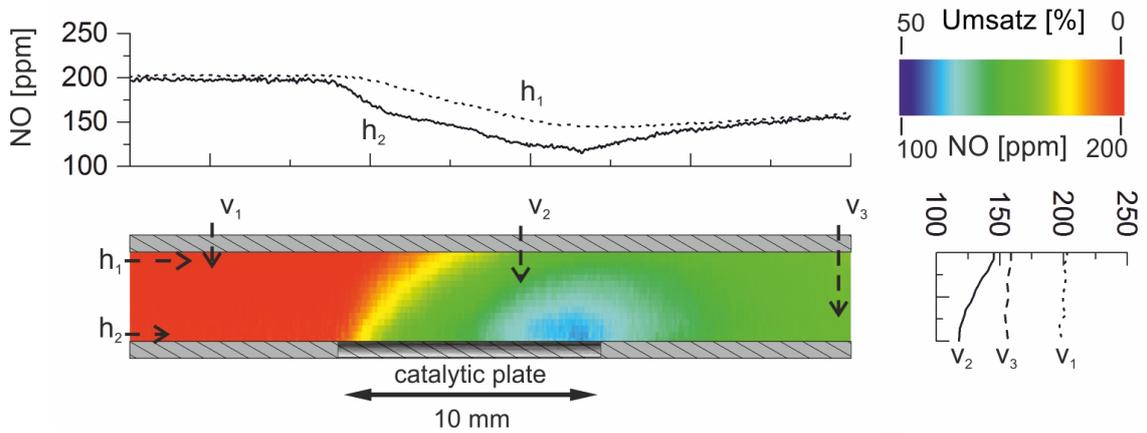


Abbildung A.21:  $c_{\text{NO}} = 200 \text{ ppm}$ ,  $T = 573 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 1.0 \text{ SLPM}$ .

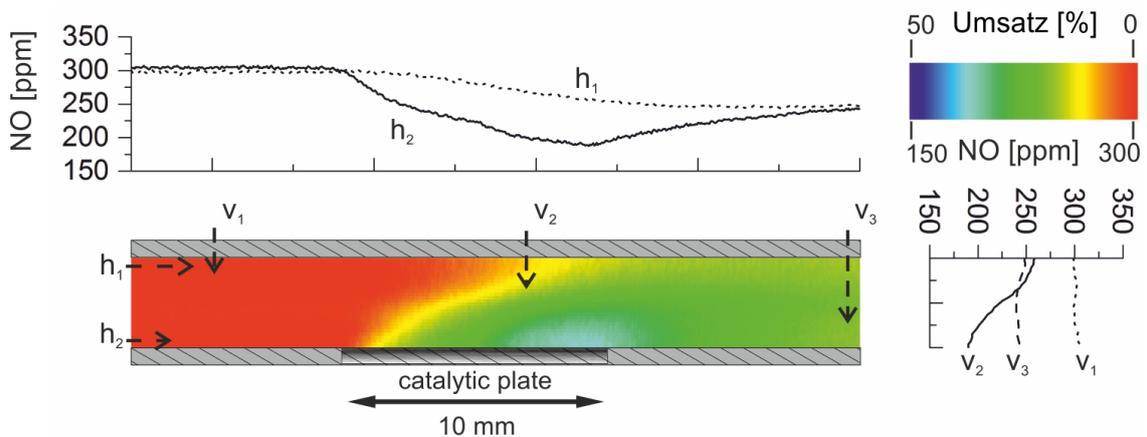


Abbildung A.22:  $c_{\text{NO}} = 300 \text{ ppm}$ ,  $T = 573 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 1.0 \text{ SLPM}$ .

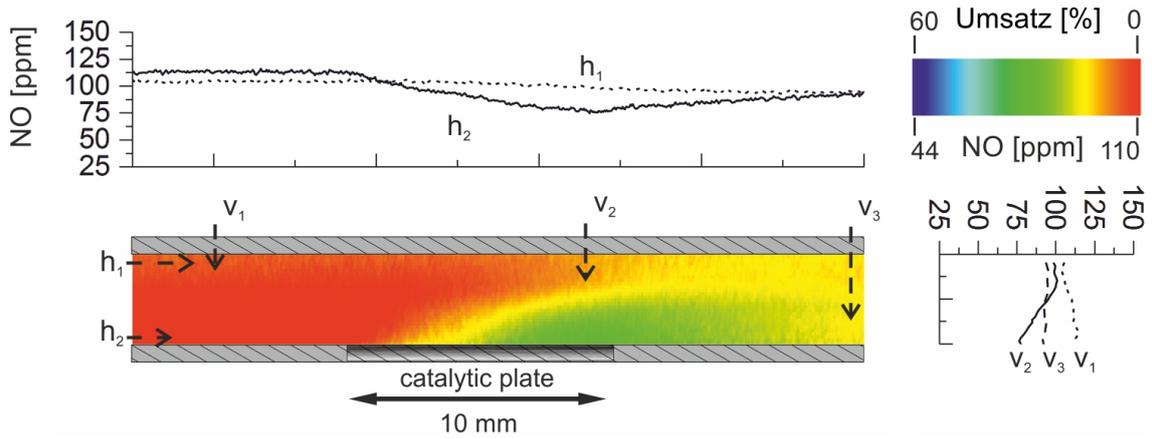


Abbildung A.23:  $c_{\text{NO}} = 100 \text{ ppm}$ ,  $T = 573 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 2.0 \text{ SLPM}$ .

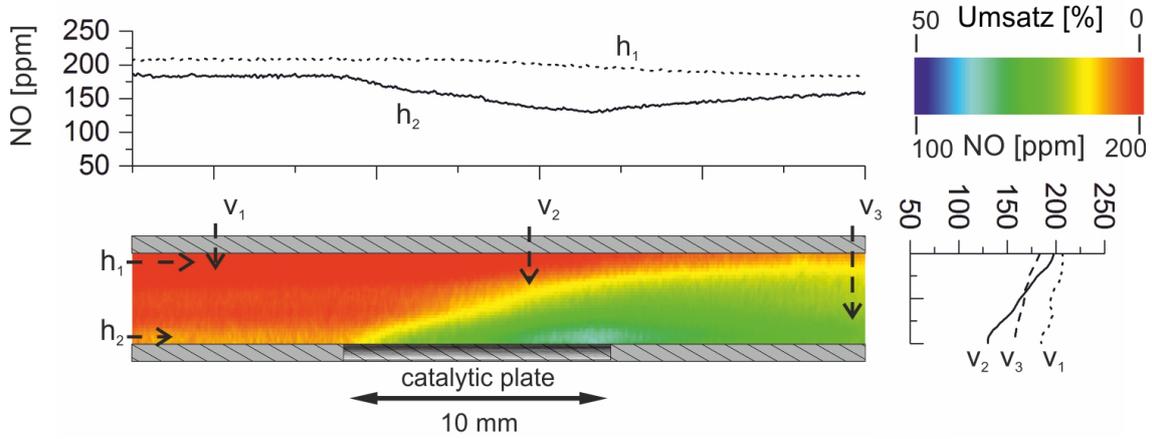


Abbildung A.24:  $c_{\text{NO}} = 200 \text{ ppm}$ ,  $T = 573 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 2.0 \text{ SLPM}$ .

Anhang A LIF-Profile

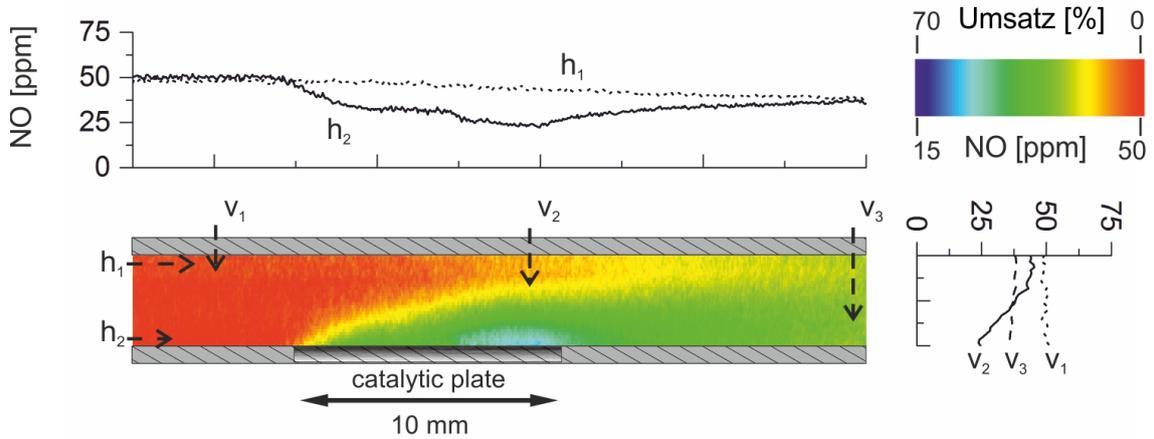


Abbildung A.25:  $c_{\text{NO}} = 50 \text{ ppm}$ ,  $T = 623 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 2.0 \text{ SLPM}$ .

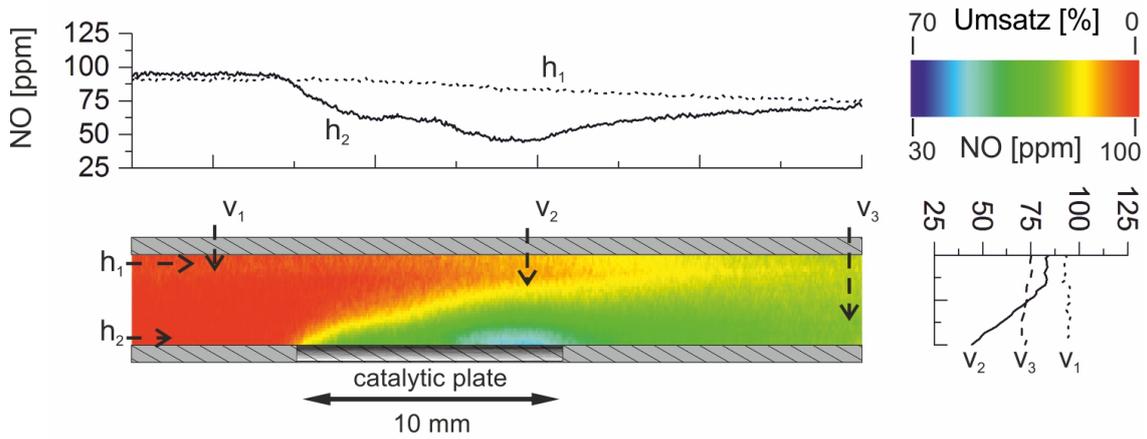


Abbildung A.26:  $c_{\text{NO}} = 100 \text{ ppm}$ ,  $T = 623 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 2.0 \text{ SLPM}$ .

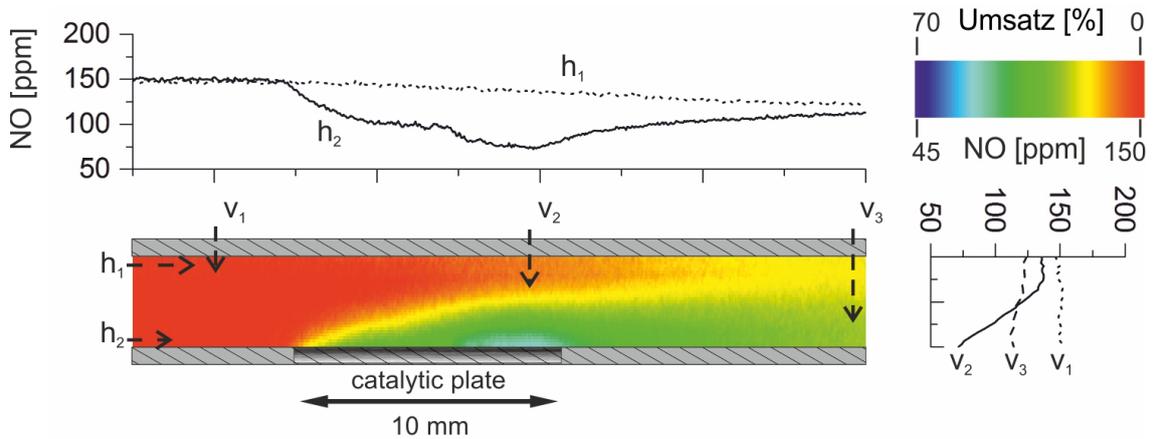


Abbildung A.27:  $c_{\text{NO}} = 150 \text{ ppm}$ ,  $T = 623 \text{ K}$ ,  $\dot{V} = 2.0 \text{ SLPM}$ .

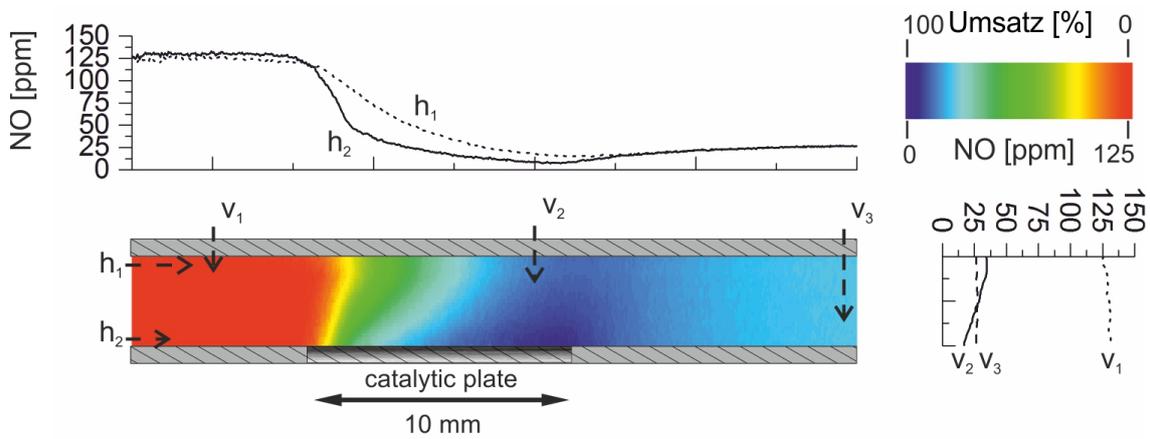


Abbildung A.28:  $c_{\text{NO}} = 100$  ppm,  $T = 673$  K,  $\dot{V} = 0.2$  SLPM.

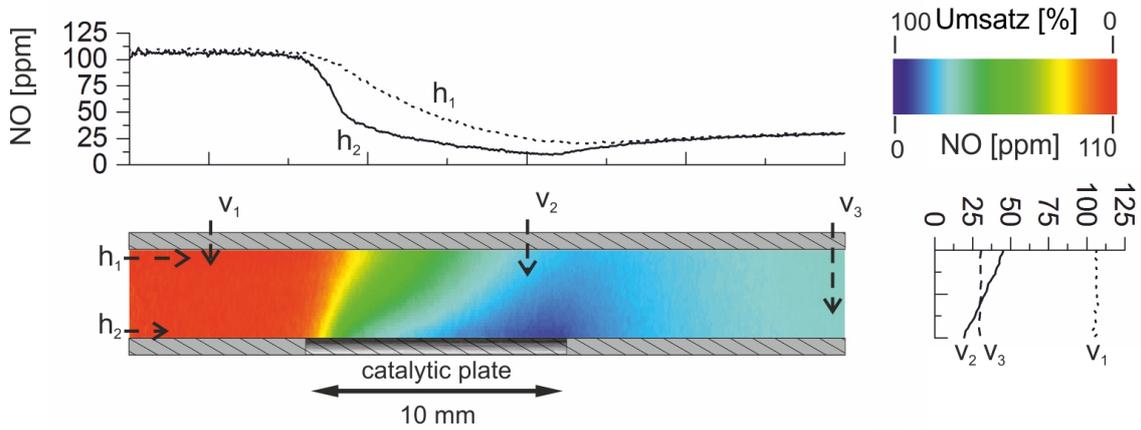


Abbildung A.29:  $c_{\text{NO}} = 100$  ppm,  $T = 673$  K,  $\dot{V} = 0.3$  SLPM.

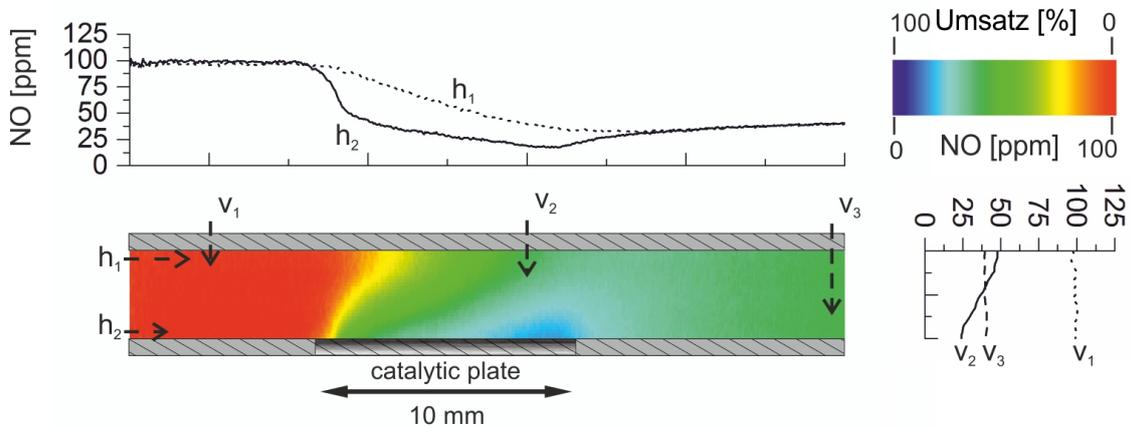


Abbildung A.30:  $c_{\text{NO}} = 100$  ppm,  $T = 673$  K,  $\dot{V} = 0.5$  SLPM.

Anhang A LIF-Profile

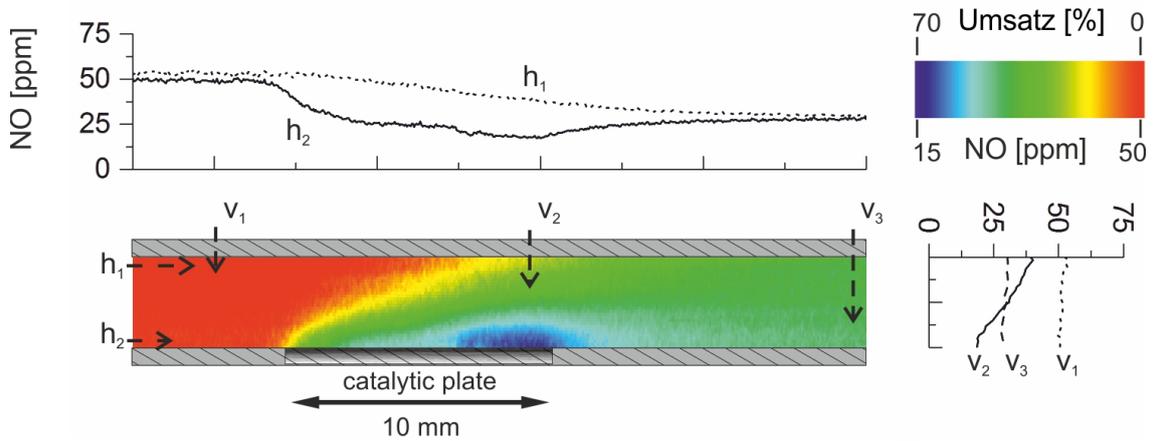


Abbildung A.31:  $c_{NO} = 50$  ppm,  $T = 673$  K,  $\dot{V} = 1.0$  SLPM.

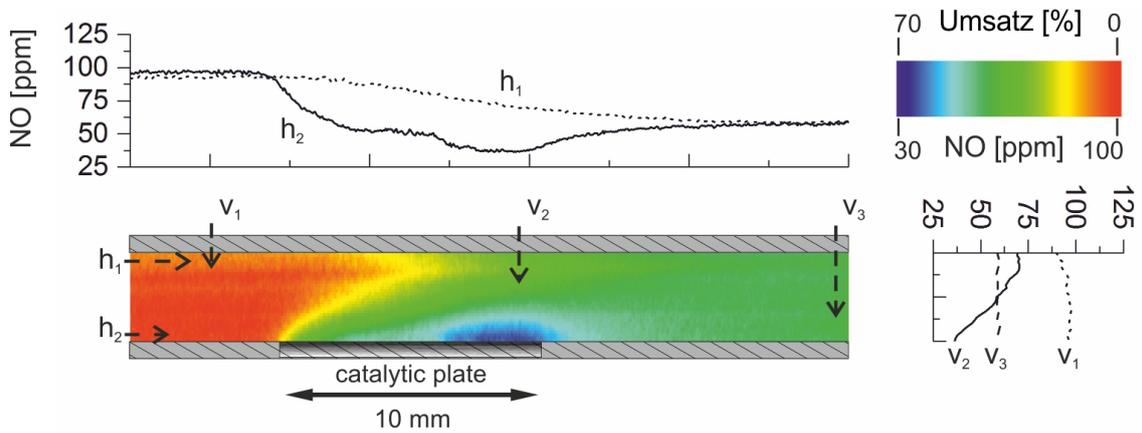


Abbildung A.32:  $c_{NO} = 100$  ppm,  $T = 673$  K,  $\dot{V} = 1.0$  SLPM.

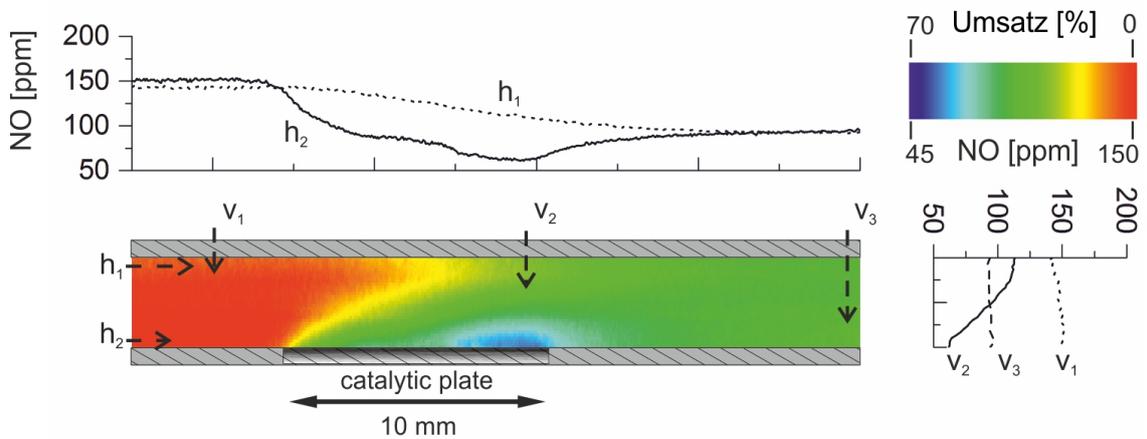
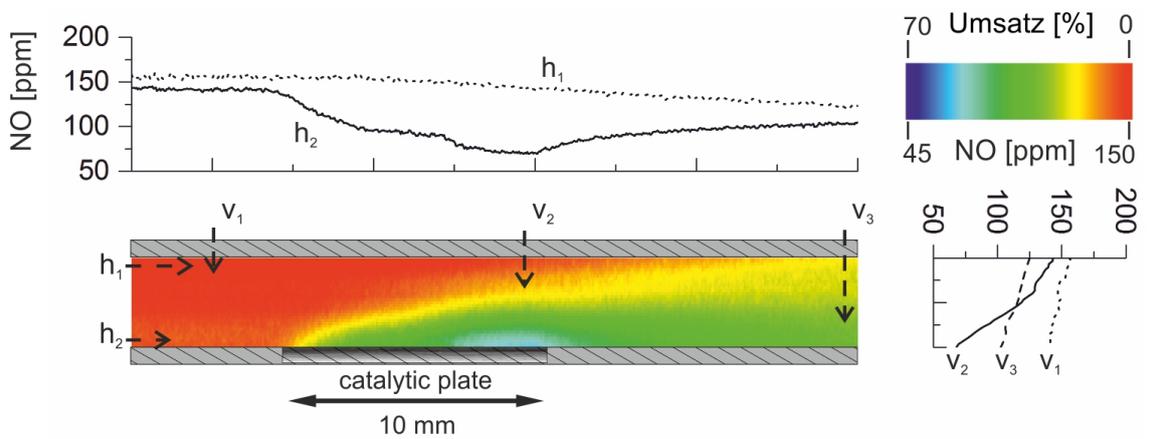
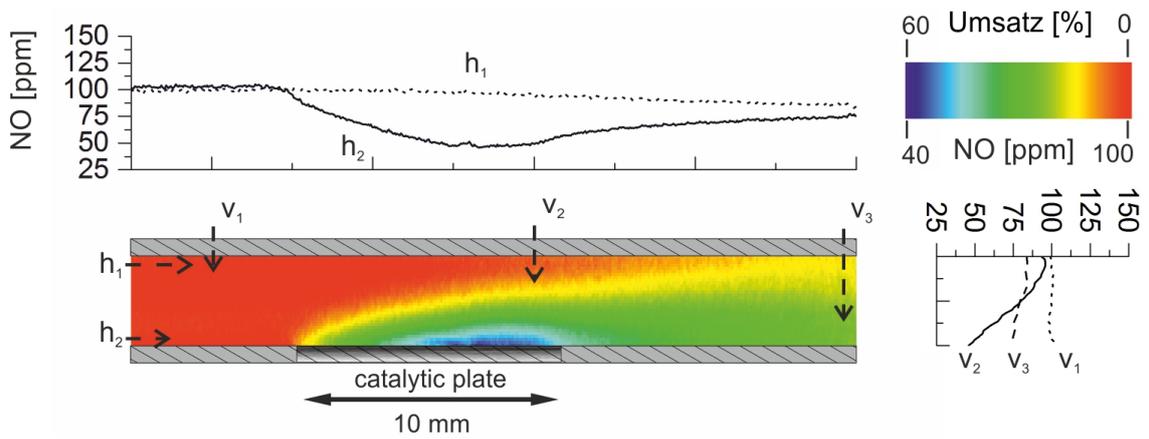
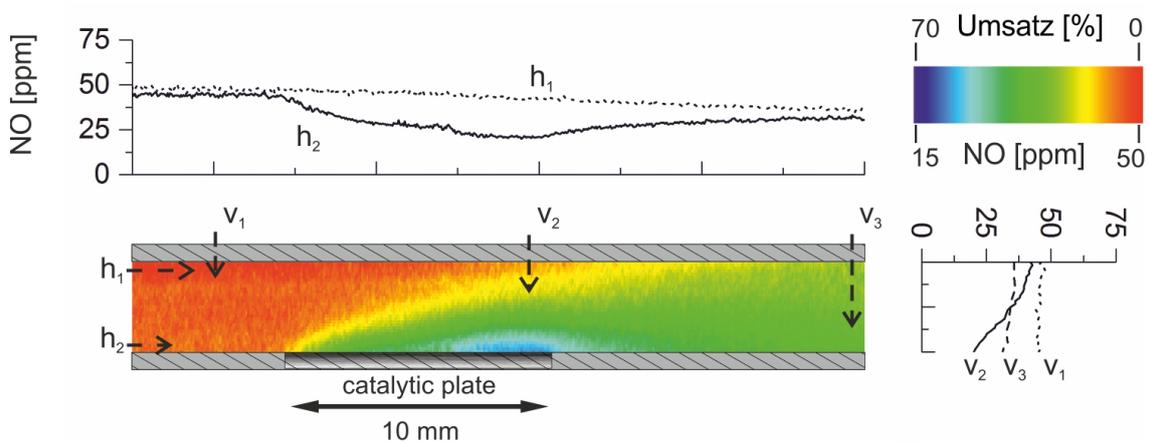


Abbildung A.33:  $c_{NO} = 150$  ppm,  $T = 673$  K,  $\dot{V} = 1.0$  SLPM.





## Danksagung

Für das Gelingen dieser Arbeit möchte ich mich insbesondere bedanken bei:

Prof. Dr. Olaf Deutschmann für die interessante Aufgabenstellung sowie Unterstützung und Förderung. Insbesondere danke ich Ihnen für das entgegengebrachte Vertrauen und die Freiheiten, die Sie mir bei der Planung und Durchführung der Arbeit ließen.

Prof. Dr. Rainer Suntz danke ich für die vielen fruchtbaren Diskussionen und die hervorragende fachliche Betreuung beim Umgang mit spektroskopischen Laseranwendungen sowie für die Übernahme des Korreferats.

Meinem Kollegen und Freund Julian Bär danke ich für die unvergessliche gemeinsame Zeit und wünsche ihm alles erdenklich Gute für seine Zukunft.

Dr.-Ing. Matthias Hettel danke ich für die vielen hilfreichen und lehrreichen Diskussionen und seine Unterstützung zur Bestimmung der lokalen Damköhler-Zahl.

Ich bedanke mich bei allen technischen Mitarbeitern und Beteiligten der Werkstatt des IT-CP, insbesondere bei Alexander Jaks und Sven Lichtenberg.

Prof. Joannis Mantzaras danke ich für die Möglichkeit, seine Arbeitsgruppe zu besuchen sowie für den freundlichen und sehr angenehmen Aufenthalt am Paul Scherer Institut.

Ein besonderer Dank geht an die Kollegen der Kaffeerrunde, mit denen ich die letzten 4 Jahre gemeinsam verbringen durfte und die mir in jeder Situation stets mit vollem Einsatz geholfen haben. Giovanni, Hans-Jörg, Harald, Klaus, Kurt, Martin M., Martin R., Pascal, Peter, Viktor danke für die schöne Zeit.

Meiner Familie danke ich für ihre Unterstützung während meines Studiums und der Promotion. Von ganzem Herzen danke ich im Besonderen meiner Frau Meike für ihre Hilfe, Ausdauer und Aufmerksamkeit. Ohne Dich hätte ich schon damals die Anmeldung zum Vordiplom verschlafen. Danke für alles.



# **Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Karlsruhe, den 4. November 2015



# Publikationen

## Publikationen:

- [1] A. Zellner, R. Suntz, O. Deutschmann, „Two-dimensional spatial resolution of concentration profiles in catalytic reactors by planar laser-induced fluorescence: NO reduction over diesel oxidation catalysts“, *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 54, **2015**.
- [2] K. Herrera Delgado, H. Stotz, L. Maier, S. Tischer, A. Zellner, O. Deutschmann. „Surface Reaction Kinetics of Steam- and CO<sub>2</sub>-Reforming as well as Oxidation of Methane over Nickel-based Catalysts“, *Catalysts*, vol. 5, pp. 871-904, **2015**
- [3] A. Zellner, R. Suntz, O. Deutschmann, „In-situ-Untersuchungen katalytischer NO-Reduktion in einem optisch zugänglichen Strömungskanal“, *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 86, no. 4, pp. 538–543, **2014**.

## Vorträge:

- [1] A. Zellner, R. Suntz, O. Deutschmann, „In-situ investigations of catalytic NO reduction via planar laser-induced fluorescence“  
*48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker* in Weimar 2015.
- [2] A. Zellner, R. Suntz, O. Deutschmann, „In-situ investigations of catalytic NO-reduction via planar laser-induced fluorescence inside an optically accessible flow reactor“  
*Jahrestreffen Reaktionstechnik* in Würzburg 2014.

## Posterbeiträge:

- [1] A. Zellner, R. Suntz, O. Deutschmann, „In-situ investigations of interaction of surface kinetics with transport processes over catalytic surfaces: NO reduction observed by planar laser-induced fluorescence“  
*European Symposium on Chemical Reaction Engineering (ESCRE)* in Fürstenfeldbruck 2015.
- [2] A. Zellner, R. Suntz, O. Deutschmann, „In-situ investigations of catalytic NO reduction via planar laser-induced fluorescence“  
*9<sup>th</sup> Mediterranean Combustion Symposium (MCS)* in Rhodos 2015.
- [3] A. Zellner, R. Suntz, O. Deutschmann, „In-situ investigations of interaction of surface kinetics with transport processes over catalytic surfaces: NO reduction observed by planar laser induced fluorescence“  
*24<sup>th</sup> North American Meeting (NAM) of the Catalysis Society* in Pittsburgh 2015.
- [4] A. Zellner, R. Suntz, O. Deutschmann, „In-situ investigations of the interaction of surface kinetics with transport processes over catalytic surfaces by planar laser-induced fluorescence“  
*European Combustion Meeting (ECM)* in Budapest 2015.
- [5] A. Zellner, R. Suntz, O. Deutschmann, „In-Situ Investigations of Catalytic Gas-Phase Reactions Inside an Optically Accessible Channel Reactor“  
*Jahrestreffen Reaktionstechnik* in Würzburg 2013.
- [6] A. Zellner, R. Suntz, O. Deutschmann, „Oxidation of H<sub>2</sub> - NO mixtures over platinum catalysts“  
*45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker* in Weimar 2012

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Alexander Zellner
Geburtsdatum	16.11.1986
Geburtsort	Karlsruhe
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	verheiratet

## Berufliche Erfahrungen

seit 11/2011      **Wissenschaftlicher Mitarbeiter (Doktorand)**  
Arbeitsgruppe Prof. Dr. O. Deutschmann  
Institut für Katalyseforschung und –Technologie  
(IKFT)  
am Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

05/2009 – 09/2010      **Hilfswissenschaftler**  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

- Relationship Management (05/2009 – 08/2010)
- Tutor im Bereich Organische Chemie (10 – 09/2010)

10/2008 – 3/2009      **Flexibler Mitarbeiter**  
Daimler AG in Ettlingen

## **Bildungsweg**

- seit 11/2011      **Promotion**  
Arbeitsgruppe Prof. Dr. O. Deutschmann  
Institut für Katalysatorforschung und -Technologie  
(IKFT)  
am Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
- 04/2007 – 10/2011    **Chemiestudium** am KIT  
Abschluss: Diplom Chemiker
- 04/2006                **Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife** (Abitur)  
Pamina-Schulzentrum, Herxheim