

# **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



Berichte aus der Chemie

**Alexander Zellner**

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

Shaker Verlag  
Aachen 2016

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie, Diss., 2015

Copyright Shaker Verlag 2016

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-4379-2

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen  
Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9  
Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

„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 . . . . .	46
3.3.1	NO Anregung . . . . .	46
3.3.2	NO-Detektion . . . . .	49

## 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-Profil</b>	<b>135</b>