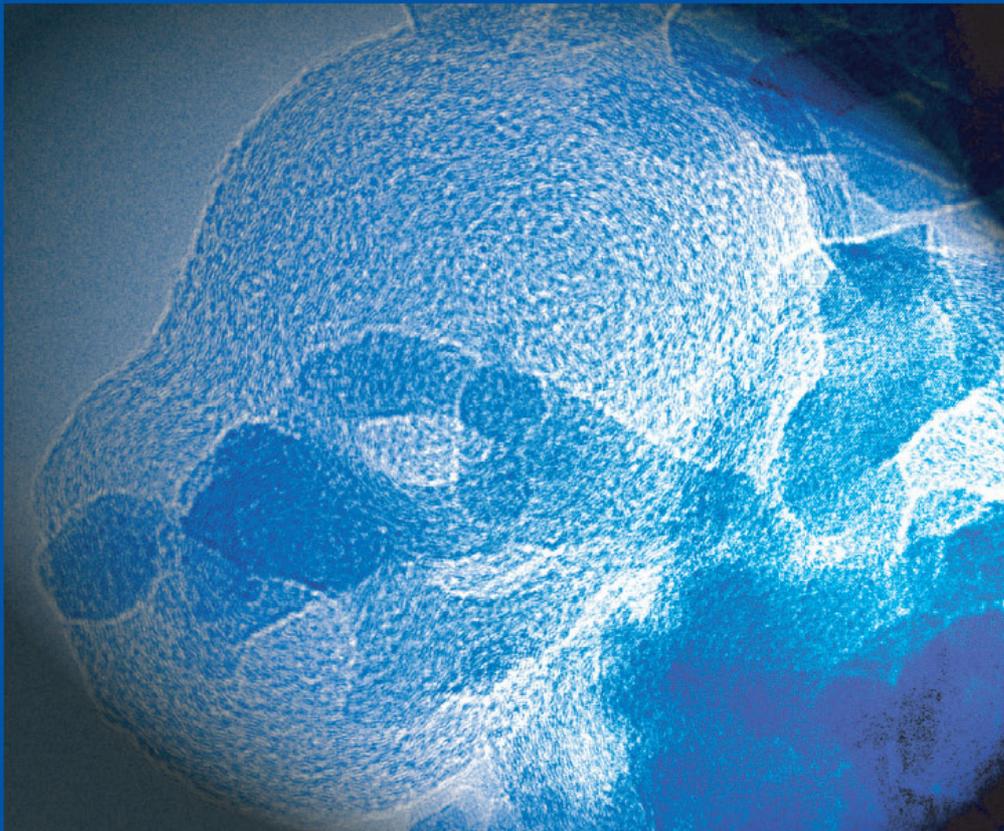
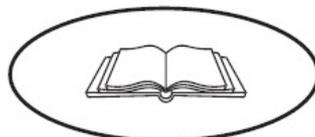


Dirk Reichert

Untersuchungen zur Reaktion  
von Stickstoffoxiden und Sauerstoff  
mit Ruß am Katalysator  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$



**WiKu**®



# Untersuchungen zur Reaktion von Stickstoffoxiden und Sauerstoff mit Ruß am Katalysator $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der

Universität Karlsruhe (TH)

vorgelegte

DISSERTATION

von

Diplom-Chemiker

Dirk Reichert

aus Schwäbisch-Hall

Dekan: Prof. Dr. Stefan Bräse

Referent: Prof. Dr.-Ing. Henning Bockhorn

Korreferent: Prof. Dr. Olaf Deutschmann

Tag der mündlichen Prüfung: 24.10.2007

## Bibliographische Informationen

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.  
Kurzsigel des Verlages: WiKu

**ISBN 978-3-86553-255-8**

**© 2008 Duisburg, Köln: WiKu-Verlag - Wissenschaftsverlag und Kulturedition  
*Wissenschaftsverlag Dr. Stein, Duisburg & Köln***

Der Inhalt wurde sorgfältig recherchiert, bleibt aber ohne Gewähr für Richtigkeit und Vollständigkeit. Alle Rechte, insbesondere das Recht der Vervielfältigung und Verbreitung sowie der Übersetzung, vorbehalten. Die Copyrightbestimmungen beziehen sich ebenfalls auf das WiKu-Logo. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (durch Fotokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Das WiKu-Logo ist ein beim Deutschen Marken- und Patentamt eingetragenes Warenzeichen und gesetzlich geschützt (Akz.: 303 53 255.6/16). Sofern in diesem Werk eingetragene Marken ohne die Bezeichnung ® erwähnt werden, kann daraus nicht geschlossen werden, dass diese zur Verwendung frei sind.

Printed in Germany

Für meine Eltern und für Ute.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juni 2003 bis September 2007 am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie der Universität Karlsruhe (TH).

Ich danke Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Bockhorn für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die Aufgabenstellung und die hilfreiche Unterstützung bei den Studien.

Ferner danke ich Herrn Dr. S. Kureti für seine stete Diskussionsbereitschaft und die wertvollen Anregungen.

Ich möchte mich auch bei meinen Kollegen für die interessanten fachlichen sowie außerfachlichen Gespräche, das nette Arbeitsklima und die sonstigen Hilfestellungen bedanken. Insbesondere gilt mein Dank den Herren Dr. M. Crocoll, Dr. T. Schröder, F. Schott, P. Balle und B. Geiger. Ferner bedanke ich mich bei Herrn H. Dörr für die Unterstützung bei der kinetischen Modellierung.

Des Weiteren gilt mein Dank den Herren H. Herberger und J. Finsterle für die tatkräftige Unterstützung bei Reparatur-, Aufbau- und Umbauarbeiten.

Hinsichtlich der elektronenmikroskopischen Aufnahmen bedanke ich mich bei den Herren Pfundstein, Zibat und Send vom Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe.

Danke auch an E.A.V., Iron Maiden, Queen et cetera zur Verkürzung der Lebensdauer meiner angeregten Zustände.

Schließlich will ich mich noch bei meinen Eltern und bei Ute für die mir entgegengebrachte Geduld bedanken.

Titelbild: HRTEM-Aufnahme der Mischung des nanoskaligen  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mit Ruß nach einem Rußumsatz von 70 % (vgl. Abbildung 5-35, S. 84).

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zum Verständnis der komplexen Reaktion von  $\text{NO}_x$  mit Ruß in Anwesenheit von  $\text{O}_2$  am Katalysator  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Die Reduktion von  $\text{NO}_x$  zu  $\text{N}_2$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}$  wurde als Nebenreaktion der Oxidation von Ruß identifiziert. Dabei werden an der Rußoberfläche sauerstoffhaltige Gruppen gebildet. Diese können als  $\text{CO}_x$  desorbieren, wodurch koordinativ ungesättigte und daher reaktive Kohlenstoffzentren entstehen. Allerdings trägt nur ein geringer Anteil dieser C-Zentren (zwischen 20 und 40 %) zur NO-Umsetzung bei. Bei NO-Exposition ohne  $\text{O}_2$  ist daher sowohl eine schnelle Bildung von  $\text{N}_2$  als auch eine Akkumulation von Stickstoff am Ruß zu erkennen. Es wird daher geschlossen, dass zur dissoziativen NO-Adsorption am Ruß eine bestimmte Oberflächenkonfiguration an reaktiven C-Zentren vorhanden sein muss, bei der mindestens zwei dieser Zentren in direkter räumlicher Nähe zueinander stehen. Dabei kann diese Oberflächensituation nicht allein durch die Ruß/NO-Reaktion, also ohne  $\text{O}_2$ , generiert werden. Zudem kann die molekulare Adsorption von NO zur Autoinhibierung beitragen, wenn dadurch die aktiven C-Zentren blockiert werden. In Anwesenheit von Sauerstoff werden dagegen ständig neue aktive Kohlenstoffzentren gebildet, so dass die NO-Umsetzung mit steigender Geschwindigkeit der Rußoxidation ebenfalls zunimmt.

Auf der Basis dieses Mechanismus wird ein kinetisches Modell für die Reaktion von Ruß,  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}_x$  erstellt. Die darin enthaltenen Parameter, wie die scheinbare Aktivierungsenergie der Ruß/ $\text{O}_2$ -Reaktion, die Oberflächenentwicklung des Rußes und die Menge der an der NO-Umsetzung beteiligten Zentren, werden experimentell in verschiedenen und voneinander unabhängigen Experimenten ermittelt. Durch Anpassungsrechnung werden die kinetischen Parameter der Rußoxidation bzw. der  $\text{NO}_x$ -Umsetzung in An- und Abwesenheit des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysators bestimmt ( $E_A(\text{Ruß}/\text{O}_2) = 115 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $E_A(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ruß}/\text{O}_2) = 20\dots 56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $A(\text{Ruß}/\text{O}_2) = 7\cdot 10^4 \text{ m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ;  $E_A(\text{Ruß}/\text{NO}) = E_A(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ruß}/\text{NO}) = 56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $A(\text{Ruß}/\text{NO}) = 61 \text{ m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ). Die Wirkung des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysators besteht dabei ausschließlich in der Beschleunigung der Ruß/ $\text{O}_2$ -Reaktion. Somit wird auch die Anzahl der aktiven C-Zentren für die NO-Umsetzung angehoben, so dass der Katalysator nicht direkt an der NO-Reduktion beteiligt ist. Das Eisenoxid überträgt an den Kontaktstellen Sauerstoff seiner äußersten Kristallschicht auf den Ruß. Simultan dazu adsorbiert Gasphasensauerstoff dissoziativ auf der Katalysatoroberfläche und migriert auf dieser, um die entstandenen Sauerstoff-Fehlstellen zu regenerieren.

Interessanterweise bleibt der Kontakt zwischen Katalysator und Ruß auch bis zu sehr hohen Rußumsatzgraden bestehen, so dass der O-Transfer über die Kontaktstellen kontinuierlich erfolgen kann. Im Hinblick auf die Abgasnachbehandlung von Diesel-Kraftfahrzeugen bewirkt der  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator sowohl eine Absenkung der zur effektiven Rußoxidation bzw. NO<sub>x</sub>-Reduktion notwendigen Temperatur als auch im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion eine Anhebung der Selektivität der erwünschten Reaktionsprodukte CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>.

## Abstract

This work contributes to the understanding of the complex reaction of NO<sub>x</sub> and soot in presence of O<sub>2</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. The reduction of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>O is identified to be a side reaction of soot oxidation, whereby oxygen containing soot surface groups are formed. These can desorb as CO<sub>x</sub>, generating coordinatively unsaturated, thus reactive carbon sites. Admittedly, only a small part of those sites (20 to 40 %) can reduce NO. In absence of oxygen the NO treatment leads to a rapid N<sub>2</sub> formation and N-accumulation on the soot. Thus it is considered that the dissociative NO adsorption requires a certain soot surface configuration of reactive carbon sites, i.e. at least two sites in close proximity. This configuration cannot be recovered by the sole NO reaction, i.e. in absence of O<sub>2</sub>. Furthermore, the molecular adsorption of NO leads to autoinhibition by blocking the active C-sites. On the contrary, in presence of O<sub>2</sub> active C-sites are constantly formed, causing a rise in NO reduction with ascending soot oxidation rate. On this basis a kinetic model of the reaction between soot, NO<sub>x</sub> and O<sub>2</sub> with and without  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst is established. The embodied parameters, e.g. apparent activation energy of soot/O<sub>2</sub> reaction, development of soot surface and number of the active C-sites, are determined experimentally by various and independent examinations. The kinetic data are then acquired by fit calculations (see above). The catalyst only enhances the soot/O<sub>2</sub> reaction and thereby the number of active C-sites is raised. Thus the catalyst does not directly contribute to NO reduction. The iron oxide delivers oxygen of its outer crystal layer over the contact points to the soot. Simultaneously gas phase oxygen adsorbs dissociatively on the catalyst surface and migrates to regenerate the surface oxygen voids. In this process the contact between catalyst and soot remains until high conversion levels are reached, thus facilitating continuous oxygen transfer.

Regarding exhaust aftertreatment the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst leads to both drop of the needed temperature for effective soot oxidation and NO<sub>x</sub> reduction and rise of the CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> selectivity compared to the non-catalysed reaction.

## Inhaltsverzeichnis

<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>XII</b>
<b>INHALTSVERZEICHNIS .....</b>	<b>IX</b>
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2 AUFGABENSTELLUNG .....</b>	<b>5</b>
<b>3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN .....</b>	<b>6</b>
3.1 Betrachtungen zur Ruß/O <sub>2</sub> -Reaktion .....	6
3.1.1 Reaktion zwischen Ruß und O <sub>2</sub> .....	6
3.1.2 Katalysierte Ruß/O <sub>2</sub> -Reaktion .....	11
3.2 Betrachtungen zur Ruß/O <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub> -Reaktion .....	12
3.2.1 Ruß/NO-Reaktion in Abwesenheit eines Katalysators .....	12
3.2.2 Ruß/NO-Reaktion in Anwesenheit eines Katalysators .....	17
3.2.3 Ruß/O <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub> -Reaktion in Abwesenheit eines Katalysators.....	19
3.2.4 Ruß/O <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub> -Reaktion in Anwesenheit eines Katalysators.....	20
3.3 Kinetik der Rußoxidation .....	22
3.3.1 Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie .....	22
3.3.2 Aktivierungsenergie der Ruß/O <sub>2</sub> - und der Ruß/NO-Reaktion.....	24
3.3.3 Kinetische Modellierung der Ruß/O <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub> -Reaktion .....	25
3.3.4 Bestimmung der Desorptionsgeschwindigkeit der sauerstoffhaltigen Ruß- oberflächengruppen .....	26
3.4 Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen.....	28
<b>4 VERWENDETE LABORAPPARATUR UND MEßTECHNIKEN .....</b>	<b>29</b>
4.1 Aufbau der Laborapparatur für den Integralbetrieb und Analysenmethoden .	29
4.1.1 Temperaturprogrammierte Desorption.....	32
4.1.2 Temperaturprogrammierte Oxidation .....	33
4.1.3 Temperaturprogrammierte Reduktion .....	34
4.1.4 Carbotheme Reaktion.....	34
4.1.5 Transiente Versuchsführung .....	34
4.2 Aufbau des Kreislaufreaktors .....	35
4.3 DRIFT-Spektroskopie .....	37



---

5.7.2	Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergien.....	102
5.7.3	Ermittlung der Desorptionsgeschwindigkeit der Rußoberflächen- gruppen.....	104
<b>6</b>	<b>KINETISCHE MODELLIERUNG DER RUß/O<sub>2</sub>- UND DER RUß/NO-REAKTION .....</b>	<b>109</b>
6.1	Entwicklung der BET-Oberfläche des Rußes während der Oxidation .....	110
6.2	Kinetische Modellierung der Ruß/O <sub>2</sub> -Reaktion .....	112
6.3	Kinetische Modellierung der Ruß/NO-Reaktion.....	116
6.4	Kinetische Modellierung der katalysierten Ruß/O <sub>2</sub> - bzw. Ruß/NO-Reaktion.....	122
<b>7</b>	<b>DISKUSSION DER EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSE .....</b>	<b>126</b>
7.1	Oxidation des Rußes mittels O <sub>2</sub> .....	126
7.1.1	Sauerstoffadsorption am Ruß .....	126
7.1.2	Bildung der sauerstoffhaltigen Rußoberflächengruppen .....	128
7.1.3	Desorption der sauerstoffhaltigen Rußoberflächengruppen.....	130
7.2	Diskussion des Einflusses des Katalysators auf die Rußoxidation.....	133
7.2.1	Wirkung des α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysators bei der Temperatur- programmierten Oxidation .....	133
7.2.2	Entwicklung des Kontakts und der Wechselwirkung zwischen Katalysator und Ruß im Verlauf der Oxidation .....	134
7.2.3	Sauerstoffübertrag vom Katalysator auf den Ruß.....	136
7.3	Diskussion des Mechanismus der Ruß/O <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub> -Reaktion .....	139
7.3.1	Rußaktivierung mittels O <sub>2</sub> unter Ausbildung aktiver Zentren.....	140
7.3.2	Umsetzung des NO am Ruß .....	140
7.3.3	Einfluss des α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysators auf die Ruß/NO-Reaktion.....	148
7.4	Diskussion der ermittelten kinetischen Parameter.....	153
7.5	Anforderungen an ein effektives Katalysatorsystem.....	158
<b>8</b>	<b>AUSBLICK .....</b>	<b>159</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>160</b>
	<b>ANHANG .....</b>	<b>169</b>
A)	Definitionen.....	169
B)	Röntgendiffraktogramm von α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	170
C)	DRIFT-Spektren .....	171
D)	Thermogramme der verwendeten Ruße.....	172
E)	Im Kreislaufreaktor ermittelte CO <sub>x</sub> -Bildungsraten .....	172
F)	Fehlerfortpflanzung .....	173



## 1 Einleitung

Der Dieselmotor ist das effektivste Antriebsaggregat für Kraftfahrzeuge. Aufgrund dieser Effizienz, mit der eine Reduzierung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes und die Schonung der fossilen Ressourcen verbunden sind, gewinnt der Dieselmotor immer mehr an Bedeutung. So stieg der Anteil an Diesel-Pkw-Neuzulassungen in Westeuropa von 25 % (1998) auf knapp 50 % im Jahr 2005 [1]. Auch in den USA soll nach einer Marktanalyse der Anteil des Diesel-Pkw von ca. 4,5 Prozent im Jahr 2003 auf über 16 % im Jahr 2015 anwachsen [2]. Allerdings steht der höheren Effizienz des Dieselmotors die durch den Verbrennungsprozeß hervorgerufene Emission von Schadstoffen gegenüber. Bei der motorischen Verbrennung kohlenstoffbasierter Kraftstoffe entstehen gasförmige Schadstoffe, wie z.B. unverbrannte Kohlenwasserstoffe (engl. Hydrocarbons, HC), Kohlenstoffmonoxid (CO), Stickstoffoxide NO<sub>x</sub> (NO und NO<sub>2</sub>, kurz als NO<sub>x</sub> zusammengefasst) und Feststoffe wie Ruß und Asche, die mit PM (engl. Particulate Matter) bezeichnet werden. Dabei steht der Begriff PM10 für die emittierten Feststoffpartikel, die einen Durchmesser kleiner 10 µm aufweisen. Die vom Dieselmotor emittierten Rußpartikel besitzen Durchmesser zwischen 5 und 100 nm [3,4], sind damit lungengängig und können Atemwegs- und Krebserkrankungen auslösen [5]. Diese Wirkung geht von den Partikeln selbst und den daran adsorbierten Kohlenwasserstoffen (z.B. polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, PAK) aus [6]. Ferner stehen Rußaerosole im Verdacht, nach CO<sub>2</sub> als zweitstärkste Komponente zum Treibhauseffekt beizutragen [7]. Die Stickstoffoxide dagegen können für den menschlichen Organismus toxisch wirken. Zudem tragen sie zum Sauren Regen bei und sind maßgeblich an der Entstehung des Photo-Smogs beteiligt [8]. Der anthropogene Anteil der weltweiten NO<sub>x</sub>-Emission beträgt ungefähr 60 % und davon entfallen wiederum ca. 60 % auf den Automobilsektor [9]. Aus den genannten Gründen rücken die beiden Schadstoffe Ruß und NO<sub>x</sub> immer stärker in das Umweltbewusstsein. Dies drückt sich auch durch die gesetzliche Limitierung der Emission dieser Schadstoffe von Kraftfahrzeugen aus. So sind in Deutschland die durch die „Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft“ 1974 vorgeschriebenen Emissionsgrenzwerte im Jahr 1992 (Euro-I-Norm) durch die so genannten Euro-Normen abgelöst worden. Nach mehreren Stufen trat im Jahr 2005 die vorerst letzte Limitierung in Kraft (Euro-IV-Norm). Dadurch wurde

seit 1992 eine Minderung der Schadstoffemissionen (CO, HC, NO<sub>x</sub>, PM) um ungefähr 90 % erreicht [3]. Durch die Euro-V-Norm (ab 2009) sollen die Schadstoffemissionen nochmals drastisch reduziert werden. Zur Emissionszertifizierung wird das Kraftfahrzeug auf einem Rollenprüfstand einem charakteristischen Lastverhalten unterzogen. In der Europäischen Union kommt für Pkw beispielsweise der MVEG-Zyklus (engl. Motor Vehicle Emission Group) zum Einsatz.

Die gesetzlichen Vorgaben hinsichtlich der Emission von Dieselmotoren waren bis einschließlich der Euro-IV-Norm (2005) durch den Einsatz eines Oxidationskatalysators (engl. Diesel Oxidation Catalyst, DOC) und durch innermotorische Maßnahmen (z.B. Abgasrückführung) einzuhalten. Dabei werden DOC-Systeme bereits seit dem Jahr 1992 serienmäßig appliziert. An diesen platin- bzw. palladiumhaltigen Katalysatoren werden HC, CO und teilweise auch Ruß wirkungsvoll oxidiert. Die Einführung der Euro-V-Norm (2009) wird aber eine Minimierung der Ruß- und NO<sub>x</sub>-Emission erfordern, die nicht mehr allein durch motorseitige Maßnahmen zu erreichen ist. Aufgrund seines Verbrennungskonzepts emittiert der Dieselmotor sehr viel größere Mengen an Ruß als ein Otto-Motor. Die Emissionen an Ruß und NO<sub>x</sub> stehen über die so genannte Ruß/NO<sub>x</sub>-Schere im Verhältnis zueinander, das durch die Motorsteuerung einzustellen ist. Dabei geht eine Erhöhung der NO<sub>x</sub>-Emission mit der Erniedrigung des Rußausstoßes einher. Zur Einhaltung der Euro-IV-Norm werden die Dieselmotoren eher „NO<sub>x</sub>-optimiert“ eingestellt, woraus vergleichsweise hohe Rußemissionen resultieren, die jedoch durch nachgeschaltete Diesel-Partikelfilter (DPF) minimiert werden. Im Gegensatz dazu ist die NO<sub>x</sub>-Reduktion im dieselmotorischen Abgas aufgrund des hohen Sauerstoffgehalts problematisch. Allerdings wird die geplante Euro-V-Norm zusätzlich zu den DOC- und DPF-Systemen auch eine Stufe zur NO<sub>x</sub>-Entfernung erforderlich machen.

Während sich im Bereich des Otto-Motors die Technologie des Dreiwegekatalysators (engl. Three Way Catalyst, TWC) durchgesetzt hat, an dem CO und HC oxidiert und NO<sub>x</sub> reduziert wird, ist diese Technik für den Einsatz im Diesel-Kfz hinsichtlich der NO<sub>x</sub>-Reduktion nicht praktikabel. Die Voraussetzung für den Betrieb dieser TWC-Systeme ist, dass die Luftzahl  $\lambda^1$  immer nahe 1 eingeregelt wird, was jedoch beim

---

<sup>1</sup> Der Wert  $\lambda$  bezeichnet das Verhältnis der in den Verbrennungsraum eingeführten zu der für eine vollständige Verbrennung benötigten Luftmenge.

Dieselmotor aufgrund des unterschiedlichen Verbrennungskonzepts und dem damit verbundenen Sauerstoffüberschuss ( $\lambda \gg 1$ ) nicht möglich ist. Daher wurden in der jüngeren Vergangenheit zwei Technologien zur Serienreife entwickelt, nämlich die  $\text{NO}_x$ -Speicher-Katalysator-Technik (NSK) und die SCR-Technologie (engl. Selective Catalytic Reduction). Die hauptsächlich für mager betriebene Otto-Motoren entwickelte NSK-Technik ermöglicht eine diskontinuierliche  $\text{NO}_x$ -Entfernung [10]; in der mageren Betriebsphase ( $\lambda > 1$ ) wird  $\text{NO}_x$  an basischen Katalysator-Komponenten ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ) eingespeichert, um sie in einer kurzen Fettphase ( $\lambda < 1$ ) mittels  $\text{H}_2$ , HC und CO an einem Edelmetallkontakt zu reduzieren [11,12]. Hierfür ist allerdings eine aufwändige Motorsteuerung notwendig. Bei der SCR-Technologie werden dagegen die Stickstoffoxide kontinuierlich mit Hilfe eines Reduktionsmittels ( $\text{NH}_3$ , das durch Thermolyse und Hydrolyse von Harnstoff erhalten wird) an einem Katalysator reduziert [13]. Als Katalysator kommen vanadiumhaltige Katalysatoren (z.B.  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ) zum Einsatz. Nicht zuletzt aufgrund der Toxizität von Vanadium sind in jüngerer Zeit auch eisenbasierte Systeme entwickelt worden (z.B. Fe-ZSM5-Zeolith [14]). Diese besitzen bei ähnlicher Aktivität zudem auch eine höhere thermische Stabilität.

Zur Reduzierung des Rußausstoßes werden Diesel-Partikelfilter verwendet, an denen der Ruß mechanisch zurückgehalten wird [15,16]. Allerdings müssen die DPF-Systeme regeneriert werden, da der akkumulierte Ruß mit steigender Filterbeladung zu einem erhöhten Abgasgedruck führt. Eine kontinuierliche Regeneration wird bei der CRT-Technologie (engl. Continuously Regenerating Trap) erreicht, bei der der Ruß mittels  $\text{NO}_2$  (Spontanregeneration) unter  $\text{CO}_2$ - und NO-Bildung oxidiert wird [17]. Während bei Bussen und Nutzfahrzeugen das Ruß/ $\text{NO}_x$ -Massenstromverhältnis für die Anwendung dieser Technik ausreichend ist, muss beim Diesel-Pkw die Regeneration des DPF zusätzlich mittels motorischer Maßnahmen eingeleitet werden. Dafür ist es zum einen möglich, durch Kraftstoff-nacheinspritzung die Abgastemperatur auf etwa  $750^\circ\text{C}$  anzuheben, um so eine hohe Rußoxidationsrate zu erreichen. Ein katalytisch beschichteter Filter (z.B.  $\text{CeO}_2$ ) kann zudem die Zündtemperatur des Rußes herabsetzen [15,18]. Eine alternative Strategie verfolgt die innermotorische Rußoxidation mit Hilfe von kraftstoffgetragenen Katalysatoren (engl. Fuel Borne Catalyst, FBC) wie z.B. cerhaltigen Organen. Dabei scheidet sich der Ruß an den Katalysatorpartikeln ab und diese katalysieren die Rußoxidation bereits im Motorraum. In einem Filter werden die Katalysatorpartikel schließlich zurückgehalten [19].

Letztlich ermöglicht eine Kombination der vorgestellten Verfahren eine nahezu gleichzeitige Ruß- und NO<sub>x</sub>-Minderung. Hierunter zählt für den Pkw-Bereich z.B. das DPNR-Verfahren (engl. Diesel Particulate NO<sub>x</sub> Reduction), bei dem ein DPF mit einem NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysator versehen ist [20]. Bei Bussen und Nutzfahrzeugen wird dagegen die bereits serienreife SCRT-Technologie verwendet, bei der ein SCR-Katalysator einem CRT-Modul nachgeschaltet ist. Für Diesel-Pkw wird diese Technik erstmals von Daimler-Chrysler seit 2006 in den USA (2008 in Europa) angeboten [21].

Zur gleichzeitigen Entfernung von Ruß und NO<sub>x</sub> bietet sich prinzipiell auch die direkte Umsetzung der beiden Schadstoffe an einem Katalysator an. Bei dieser Methode werden Ruß und NO<sub>x</sub> an eisen- bzw. kupferhaltigen Katalysatoren unmittelbar zu N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> umgesetzt. Über den Mechanismus der NO<sub>x</sub>-Reduktion am Ruß und der Wirkungsweise des Katalysators ist allerdings nur sehr wenig bekannt. Um ein effektives Nachbehandlungssystem auf Grundlage dieser direkten Umsetzung entwickeln zu können, ist die Kenntnis des Reaktionsmechanismus unabdingbar.

## 2 Aufgabenstellung

Zur möglichen Anwendung des Konzepts der katalysierten direkten Umsetzung von Ruß und  $\text{NO}_x$  im Dieselabgas soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Mechanismus der Reaktion der beiden Schadstoffe an einem  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Modellkatalysator aufgeklärt werden. Hierbei ist ein Diesel-Modellruß zu verwenden. Die für die  $\text{NO}_x$ -Reduktion aktiven Zentren des Rußes und die Rolle des Sauerstoffs dabei sollen identifiziert werden. Ferner soll der Einfluss des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysators auf das Produktspektrum der Ruß/ $\text{O}_2$ / $\text{NO}_x$ -Reaktion ermittelt werden. Hinsichtlich der Aufklärung der Wirkungsweise des Katalysators ist die Kenntnis des Kontakts von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und Ruß sowie dessen Entwicklung im Verlauf der Oxidation von großer Bedeutung. Des Weiteren soll die Wirkungsweise des Katalysators als Sauerstoffüberträger untersucht werden. Ferner sollen mit Hilfe eines gradientenfreien Kreislaufreaktors die formale Kinetik (scheinbare Aktivierungsenergie) der Ruß/ $\text{O}_2$ -Reaktion in An- und Abwesenheit des Katalysators ermittelt werden. Durch Kombination dieser Daten mit dem Mechanismus soll ein kinetisches Modell erstellt werden. Schließlich sollen auf Basis der ermittelten Ergebnisse die Anforderungen an ein Katalysatorsystem identifiziert werden, mit dem hohe  $\text{NO}_x$ - und Rußumsätze im Dieselabgas zu erwarten sind.

### 3 Theoretische Grundlagen

Bei der Reaktion von Stickstoffoxiden und Sauerstoff mit Ruß unter dieseltypischen Bedingungen ist die Rußoxidation mittels  $O_2$  deutlich bevorzugt [22]. Zur Differenzierung wird daher im Folgenden zunächst auf die Ruß/ $O_2$ -, dann die Ruß/ $NO_x$ - und schließlich auf die Ruß/ $O_2/NO_x$ -Reaktion eingegangen. Dabei wird jeweils auch der Einfluss des Katalysators behandelt.

#### 3.1 Betrachtungen zur Ruß/ $O_2$ -Reaktion

##### 3.1.1 Reaktion zwischen Ruß und $O_2$

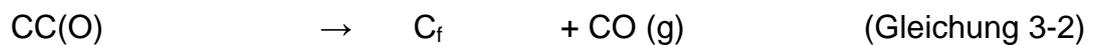
Es ist allgemein anerkannt, dass die Rußoxidation unabhängig von der Art des eingesetzten Oxidationsmittels durch zwei prinzipielle Reaktionsschritte zu beschreiben ist. Der erste Schritt beinhaltet den Angriff des reaktiven O-Überträgers unter Ausbildung von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen (engl. Surface Oxygen Compounds, SOC) auf dem Ruß, wie etwa Carbonyl- oder Carboxyl-Funktionen. Als Oxidationsmittel können z.B. radikalische O- bzw. OH-Spezies oder Gase wie  $NO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2O$ ,  $H_2O$  und  $CO_2$  wirken. Dabei geschieht der oxidative Angriff vornehmlich an reaktiven Kohlenstoff-Zentren, wie z.B. Ecken- oder Kanten-Atomen. Die so entstandenen Oberflächenfunktionen können in einem weiteren Schritt zerfallen und als CO bzw.  $CO_2$  desorbieren, oder aber sie verbleiben inhibierend an der Oberfläche. Ein Mechanismus hierzu wurde von Moulijn und Kapteijn entwickelt [23-26]. Allerdings wird in der Literatur die ebenfalls stattfindende Reaktion des Oxidationsmittels mit der C-H-Bindung des kohlenstoffhaltigen Materials meist vernachlässigt.

Bei der Oxidation von Ruß mittels  $O_2$  werden mindestens zwei sauerstoffhaltige Gruppen bzw. Komplexe unterschiedlicher Reaktivität an der Rußoberfläche gebildet, die zur Bildung von CO und  $CO_2$  führen. Hierbei reagiert ein freies, reaktives Kohlenstoff-Zentrum ( $C_f$ ), das zu einem unreaktiven Kohlenstoffatom der Rußoberfläche (C) benachbart ist, mit  $O_2$  zu einem relativ stabilen  $CC(O)$ -Oberflächenkomplex gemäß Gleichung 3-1. Die Aktivierungsenergie hinsichtlich dieser

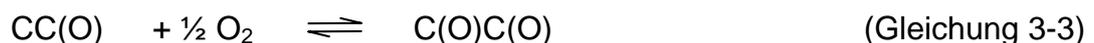
dissoziativen Chemisorption nimmt dabei mit steigendem Bedeckungsgrad der sauerstoffhaltigen Oberflächenkomplexe von 3 bis etwa 70 kJ/mol zu [27,28]. Dabei ist auch die Diffusion eines Sauerstoffatoms ( $D \approx 5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) auf der Oberfläche des kohlenstoffhaltigen Materials zu einem reaktiven Zentrum  $C_f$  möglich [29].



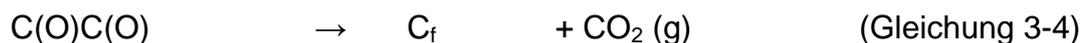
Die CC(O)-Spezies liegt beispielsweise in Form eines Semichinons, Carbonyls oder Ethers vor und kann nur desorbieren, wenn die Bindungen zu den benachbarten C-Atomen aufgebrochen werden (Gleichung 3-2).



Durch die weitere Reaktion mit O<sub>2</sub> kann dieser CC(O)-Komplex unter Oxidation des benachbarten Kohlenstoffatoms aktiviert werden (Gleichung 3-3).



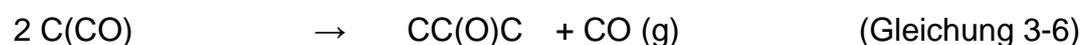
Dabei entsteht eine sauerstoffreiche Spezies C(O)C(O), die beispielsweise ein O-Atom in der Ebene und eines senkrecht dazu besitzen kann. Auf diese Weise können z.B. Lacton- bzw. Carbonsäuregruppen entstehen, die thermisch CO<sub>2</sub> freisetzen können (Gleichung 3-4).



Auf der anderen Seite kann der mit C(O)C(O) bezeichnete Komplex im Verbund mit den angrenzenden Kohlenstoffatomen der Oberfläche auch als (OC)CC(CO) bzw. 2 C(CO) (z.B. 1,2-Diketon) betrachtet werden, das thermisch sehr labil ist und rasch unter CO-Bildung zerfallen kann (Gleichung 3-5).



Ferner können diese Oberflächenkomplexe auch unter Freisetzung von CO und stabileren Spezies reagieren (Gleichung 3-6).



Im Temperaturbereich von 500 bis ca. 1000°C geben Moulijn et al. Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{\text{des}}$ ) für den Zerfall der beiden unterschiedlich stabilen sauerstoffhaltigen Oberflächenkomplexe an einer Aktivkohle (Norit RX) an; mit  $k_{\text{des}}(\text{C}(\text{CO})) = 0,3 \text{ s}^{-1}$  zerfallen die C(CO)-Funktionen sehr viel schneller, als die stabilen CC(O)-Gruppen ( $k_{\text{des}}(\text{CC}(\text{O})) = 0,015 \text{ s}^{-1}$ ) [25].

Schließlich können neben den erwähnten Oberflächenkomplexen auch noch andere sauerstoffhaltige Spezies, wie z.B. Carbonsäureanhydride, Chinone, Phenole bzw. Ketene entstehen [30-32]. Da diese funktionellen Gruppen unterschiedliche thermische Stabilitäten besitzen, existiert eine Verteilung der Aktivierungsenergien der Desorption. So postuliert die Gruppe um Du eine Gauß-Verteilung bzgl. der CO-Desorption um 292 kJ/mol [33]. Auf der anderen Seite entdeckt Vonarb ein Ansteigen der Aktivierungsenergie mit sinkendem Bedeckungsgrad der Oberflächenkomplexe [29]. Hinsichtlich der Desorption von CO wird ein Wert von  $350 + 20 \cdot (1 - \Theta_{\text{CO}})$  bzw. CO<sub>2</sub> von  $210 + 80 \cdot (1 - \Theta_{\text{CO}_2})$  kJ/mol angegeben. Dabei bezeichnet  $\Theta_{\text{CO}}$  bzw.  $\Theta_{\text{CO}_2}$  den Bedeckungsgrad der Komplexe, die CO bzw. CO<sub>2</sub> freisetzen. In beiden Fällen beträgt der präexponentielle Faktor  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Ferner ordnen Haydar et al. definierte Aktivierungsenergien der Desorption den sauerstoffhaltigen Oberflächenkomplexen zu [34]. Dabei liegen die Werte hinsichtlich der CO-Desorption zwischen 110 und 390 bzw. 110 und 320 kJ/mol im Fall der Bildung von CO<sub>2</sub>, wobei der präexponentielle Faktor  $10^{11} \text{ s}^{-1}$  bzw. in Bezug auf CO<sub>2</sub> zwischen  $10^{11}$  und  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  liegt.

Eine detaillierte mikrokinetische Beschreibung der Rußoxidation, die auf Elementarschritten beruht, ist allerdings aufgrund der Komplexität des Reaktionsnetzwerks bislang nicht zugänglich [35]. Dagegen ist aber ein formalkinetischer Ansatz der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Anzahl der reaktiven Kohlenstoffzentren denkbar [24]. Diese zunächst einfache Beschreibung kann dennoch durch die Änderung von Textur bzw. Vergrößerung und Öffnung von Mikroporen oder der Existenz anderer sauerstoffhaltiger Oberflächenfunktionen sowie deren Produktinhibierung relativ komplex sein. Somit scheint die Reaktivität oftmals vom Rußumsatzgrad bzw. der Anzahl der Zentren  $C_f$  abhängig zu sein, die in erster Näherung in einer linearen Abhängigkeit zur Oberfläche steht (Gleichung 3-7). Diese ist ihrerseits wieder eine Funktion des Rußumsatzgrads.

$$n(C_f) = \lambda \cdot S(X) \quad \text{(Gleichung 3-7)}$$

$n(C_f)$  = Stoffmenge der reaktiven, freien Kohlenstoffzentren [mol]

$\lambda$  = Oberflächenkonzentration der reaktiven Zentren des Rußes [mol/m<sup>2</sup>]

$S(X)$  = absolute Oberfläche beim Rußumsatz  $X$  [m<sup>2</sup>]

$X$  = Umsatzgrad des Rußes,  $X \leq 1$  [-]

Die Oberfläche  $S$  ist mit Hilfe der N<sub>2</sub>-Physisorption (BET-Oberfläche) zugänglich. Durch Gleichung 3-7 ist formal auch dem Konzept der reaktiven Oberfläche (RSA, engl. Reactive Surface Area) Rechnung getragen, das besagt, dass die an der Reaktion teilnehmende nicht gleich der messbaren BET-Oberfläche sein muss. Zur Beschreibung der Entwicklung der Oberfläche als Funktion des Rußumsatzes existieren nun verschiedene Ansätze [36]. Bei diesen wird jeweils die so genannte Oberflächenentwicklung  $S/S_0$  empirisch auf der Annahme von Modellen bzw. Parametern, die zu Beginn der Oxidation messbar sind, zugänglich. Dabei bezieht sich  $S_0$  auf die zu Beginn der Reaktion vorhandene absolute BET-Oberfläche. Ein einfacher und oftmals verwendeter Zusammenhang ist der „n-ter Ordnung“ (Gleichung 3-8).

$$\frac{S}{S_0} = (1 - X)^n \quad \text{(Gleichung 3-8)}$$

Bei diesem Ansatz ( $n > 0$ ) nimmt somit die Oberfläche mit steigendem Umsatzgrad ab. Im Fall von  $n = 2/3$  entwickelt sich  $S$  nach dem sog. „Shrinking Core“ Modell, bei dem mit zunehmendem Rußumsatz der Durchmesser der Partikel abnimmt. Das Auftreten eines eventuellen Maximums der Oberfläche mit fortschreitendem Rußumsatzgrad kann allerdings durch Gleichung 3-8 nicht wiedergegeben werden. In diesem Fall muss auch die Porenstruktur des Rußes und deren Entwicklung berücksichtigt werden. Beim Ansatz von Bhatia und Perlmutter wird die Öffnung von Poren mit statistischer Verteilung des Durchmessers (engl. „Random Pore Size Distribution“) herangezogen (Gleichung 3-9) [37].

$$\frac{S}{S_0} = (1-X) \cdot \sqrt{1-\alpha \cdot \ln(1-X)} \quad (\text{Gleichung 3-9})$$

Hierbei beschreibt der Strukturfaktor  $\alpha$  die Porenstruktur zu Beginn der Reaktion, indem die anfängliche Porenlänge und Porosität zum Quadrat der Oberfläche ( $S_0$ ) ins Verhältnis gesetzt wird. Mit  $\alpha = 0$  reduziert sich der Ausdruck in Gleichung 3-9 zu einer Geraden mit negativer Steigung. Für  $0 < \alpha < 2$  sinkt die Oberfläche monoton und für  $\alpha > 2$  durchläuft die Oberfläche in Abhängigkeit vom Umsatz ein Maximum. In der Literatur sind Werte bis  $\alpha = 16$  berichtet [36]. Dabei geht keine Aussage über das Verhalten des mittleren Partikeldurchmessers ein.

Ein weiteres Modell, mit dessen Hilfe die Entwicklung der Oberfläche beschrieben werden kann, ist das von Reyes und Jensen [38,39]. Dabei wird die Öffnung, Vergrößerung und Koaleszens von Poren in Abhängigkeit von der zu Beginn vorhandenen Porosität ( $\varepsilon_0$ ) betrachtet (Gleichung 3-10).

$$\frac{S}{S_0} = (1-X) \cdot \left( 1 + X \frac{1-\varepsilon_0}{\varepsilon_0} \right) \quad (\text{Gleichung 3-10})$$

Die Arbeitsgruppe um Ishiguro beschreibt die Veränderung der Oberfläche eines realen Dieselrußes im Verlauf der Oxidation, wobei sich der Partikeldurchmesser kaum ändert, die BET-Oberfläche dagegen aber stark anwächst [40]. Dieses Verhalten führt also zu einer Erhöhung der Porosität mit steigendem Rußumsatz, da die Rußpartikel innerlich ausgehöhlt werden und steht somit im Gegensatz zum Modell des abnehmenden Kerns. Diese Entwicklung wird z.B. von Jung et al. bei der Oxidation von Ethin-Ruß beobachtet, bei dem sich der Durchmesser der Partikel mit steigendem Umsatzgrad verringert [35,41]; eine Aussage über die Entwicklung der BET-Oberfläche wird hier allerdings nicht getroffen. Neef et al. ermitteln im Fall eines Printex-U Rußes ein Verhalten nach dem Modell des abnehmenden Kerns [24]. Allerdings räumen die Autoren auch ein, dass die Oxidation nicht nur an der Oberfläche sondern im ganzen Partikel stattfindet.

Neben der Veränderung der Rußoberfläche ist es schließlich auch möglich, dass sich z.B. die Morphologie des Rußes umwandelt. So beschreiben Ishiguro et al. ein Anwachsen des graphitischen Anteils des Rußes im Verlauf der Oxidation [40]. Dieses Verhalten kann eine Veränderung der Reaktivität bewirken.

### 3.1.2 Katalysierte Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion

Die Anwesenheit eines Katalysators bei der Rußoxidation erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit und führt somit dazu, dass sie bei geringerer Temperatur stattfinden kann. Als allgemein anerkannt gilt, dass der Katalysator bei der Rußoxidation als Überträger von (aktiviertem) Sauerstoff fungiert [26,42,43]. So kann in Anlehnung an den Mars-van-Krevelen-Mechanismus Sauerstoff auf dem Katalysator dissoziativ unter Bildung von aktivierten Sauerstoffteilchen ( $O_{\text{surf}}$ ) adsorbieren [44]. Diese sind auf der Oberfläche mobil und können über die Kontaktstelle auf den Ruß diffundieren. Auf der anderen Seite ist auch ein so genannter „Spill-Over“-Prozess möglich, bei dem molekularer Sauerstoff auf dem Katalysator adsorbiert, als solcher auf den Ruß übertragen wird und erst auf dem Ruß dissoziiert [45]. Schließlich wird auch über einen Reduktions-/Oxidationsmechanismus berichtet, bei dem Sauerstoff des oxidischen Katalysatorkristalls auf den Ruß unter lokaler Reduktion übertragen wird [45]. Im weiteren Verlauf wird der Katalysator durch den Gasphasensauerstoff reoxidiert.

Um Aussagen über den Mechanismus der katalysierten Oxidation von Ruß treffen zu können, ist der Kontakt bzw. die Wechselwirkung zwischen Ruß und Katalysator von zentraler Bedeutung. Hierbei müssen zwei grundsätzlich verschiedene Katalysatorarten unterschieden werden. Zum einen ist es einigen Katalysatoren möglich, auf der Rußoberfläche zu migrieren (engl. „Wetting“) und dadurch immer wieder neue Kontaktpunkte auszubilden. Hierunter zählen z.B. Alkali-, Erdalkali-Metalle und einige Übergangsmetalloxide mit niedrigem Schmelzpunkt (V, Mo, Cu) [42,46]. Hinsichtlich des Kontakts berichten Moulijn und Mitarbeiter auf der Grundlage von Molekül-Orbital-Berechnungen, dass eine Bindung über Sauerstoff zum Katalysator (K) möglich ist (z.B. K-O-C) [25,26]. Durch diese Wechselwirkung wird der Sauerstoffangriff an den benachbarten C-C-Bindungen erleichtert. Der Sauerstoff kann dann als aktiviertes O-Atom bzw. -Ion vom Katalysator auf den Ruß übertragen werden. Des Weiteren kann auch an größeren Aggregaten bzw. Clustern des Katalysators auf der Rußoberfläche das Oxidationsmittel dissoziieren und Sauerstoff auf den Ruß übergehen [26].

Auf der anderen Seite existieren nicht-mobile Katalysatoren, wie z.B. CeO<sub>2</sub> oder auch  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [42,47]. Im Fall des Eisenoxids ist über den Kontakt zum Ruß relativ wenig bekannt. Die Gruppe um Mul kann z.B. mittels Infrarot-Spektroskopie keine Anzeichen für eine Fe-O-C-Wechselwirkung finden [45]. Hinsichtlich der Wirkungsweise des  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators bei der Rußoxidation wird von dieser

Gruppe ein modifizierter Mars-van-Krevelen-Mechanismus vorgeschlagen [48,49]. Dabei werden die Sauerstoffatome bzw. -ionen des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Kristalls von der Oberfläche des Katalysators auf den Ruß übertragen und durch die Sauerstoffatome der äußersten Kristallschicht ersetzt. Gleichzeitig wird an der Katalysatoroberfläche Gasphasensauerstoff dissoziativ adsorbiert und die dabei entstehenden Sauerstoffatome in diese Kristallschicht eingebaut. Dies ist aber nur in Anwesenheit von Gasphasensauerstoff zu bemerken, da dieser die Sauerstoffatome der Katalysatoroberfläche aktivieren muss. Der Mechanismus des Sauerstoffübertrags verläuft im Fall von  $\text{CeO}_2$  (Sauerstoffspeicher) auf andere Weise. Hierbei wird der Katalysator in einem ersten Schritt durch den Gasphasensauerstoff oxidiert und kann dann aktive Sauerstoffatome bzw. -ionen auf den Ruß übertragen [47,50].

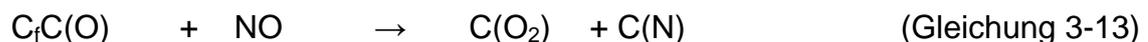
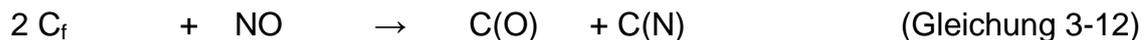
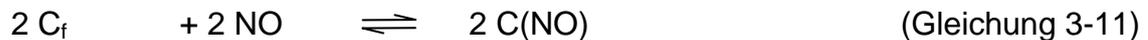
### **3.2 Betrachtungen zur Ruß/ $\text{O}_2$ / $\text{NO}_x$ -Reaktion**

Es existiert eine Vielzahl an Veröffentlichungen, die sich mit der Reaktion von  $\text{NO}_x$  und Rußaerosolen bei geringem Druck und tiefer Temperatur beschäftigen. Aber erst in den 1990er Jahren erlangte die Ruß/ $\text{NO}_x$ -Reaktion als Möglichkeit zur Minderung der Schadstoffemission bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen unter Umgebungsdruck und hoher Temperatur Aufmerksamkeit. Im Folgenden wird der Begriff Kohlenstoff für die jeweils untersuchte Art an kohlenstoffhaltigem Material (z.B. Ruß, Kohle oder Graphit) verwendet. In einem ersten Abschnitt wird die Reaktion von  $\text{NO}$  mit Kohlenstoff ohne Beteiligung von  $\text{O}_2$  und ohne Katalysator betrachtet. Im weiteren Verlauf wird der Einfluss von  $\text{O}_2$  und des Katalysators beleuchtet.

#### **3.2.1 Ruß/ $\text{NO}$ -Reaktion in Abwesenheit eines Katalysators**

Im Hinblick auf den Mechanismus der Reaktion von  $\text{NO}$  mit Ruß ohne Sauerstoff schlagen Teng et al. neben der molekularen Adsorption (Gleichung 3-11) bei einer Temperatur unterhalb etwa  $200^\circ\text{C}$  zwei parallel ablaufende Reaktionen vor [51]. Zum einen adsorbiert das  $\text{NO}$ -Molekül an freien Kohlenstoffzentren ( $\text{C}_f$ ) und zum anderen an aktiven, koordinativ ungesättigten C-Zentren ( $\text{C}^*$ ) dissoziativ. Dabei entstehen relativ stabile  $\text{C}(\text{O})$ -,  $\text{C}(\text{O}_2)$ - bzw.  $\text{C}(\text{N})$ -Rußoberflächenkomplexe gemäß den Gleichungen 3-12 bzw. 3-13, in denen  $\text{C}(\text{N})$  ein auf der Rußoberfläche chemisorbiertes N-Atom bezeichnet. Über dessen Art machen die Autoren allerdings keine Angaben. Auf der anderen Seite kommt es zur Bildung relativ labiler

Oberflächengruppen, die rasch desorbieren können, wodurch sie die Bezeichnung „rapid turnover sites“ erhalten (Gleichungen 3-14 und 3-15). In den folgenden Gleichungen bezeichnet die Variable  $z$  die Anzahl der direkt benachbarten Kohlenstoffzentren, die durch CO<sub>x</sub>-Desorption aktiviert werden können.

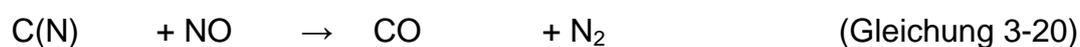
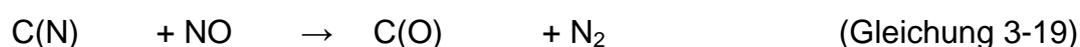


Bei Temperaturen unterhalb 650°C ist die globale Reaktionsgeschwindigkeit durch die Desorption der stabilen C(O)- bzw. C(O<sub>2</sub>)-Komplexe gemäß Gleichung 3-16 bzw. 3-17 limitiert ( $E_A$  der Desorption 63 bis 88 kJ/mol) [51]. Oberhalb 650°C ist die Desorption jedoch rasch und die globale Reaktionsgeschwindigkeit durch die dissoziative Adsorption des NO bestimmt ( $E_A$  der Bildung von C(N), C(O) bzw. C(O<sub>2</sub>) 180 kJ/mol). Schließlich können zwei C(N)-Komplexe gasförmiges N<sub>2</sub> freisetzen (Gleichung 3-18).

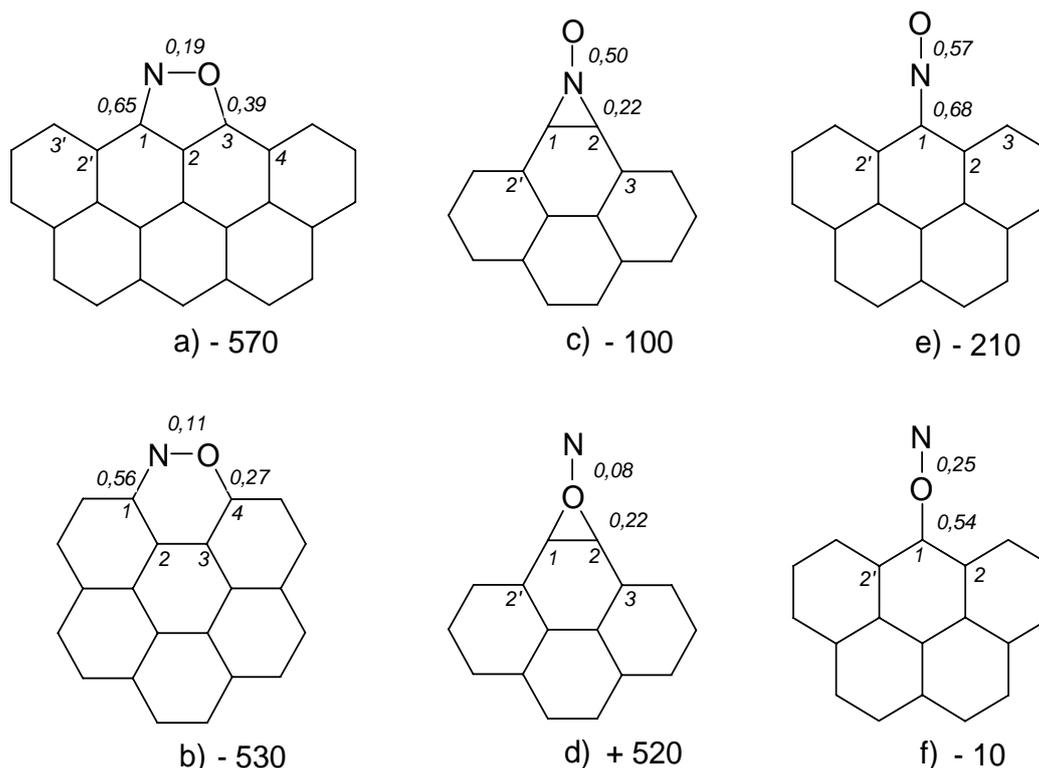
Die Adsorption von NO an Kohlenstoff bei Temperaturen unterhalb 200°C wird von der Gruppe um Schlögl beschrieben [52]. Durch die NO-Adsorption bei höherer Temperatur weist die Kohlenstoffoberfläche eine größere Anzahl an C(N)- als an C(O)-Komplexen auf. Diese C(N)-Funktionen besitzen demnach eine höhere Stabilität als die C(O)-Funktionen. Unterhalb 600°C identifiziert diese Gruppe zuerst die Bildung der C(O)- bzw. C(N)-Komplexe und nach Erreichen der Sättigung die Desorption dieser Komplexe als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Bei einer Temperatur kleiner 300°C ist allerdings keine Desorption der C(O)- bzw.

C(N)-Gruppen möglich, so dass die Reaktion nach Erreichen der Sättigungskonzentration zum Erliegen kommt. Dabei beträgt die Aktivierungsenergie der dissoziativen Adsorption von NO 56 kJ/mol.

Über eine Reaktion der C(N)-Komplexe mit gasförmigem NO unter Bildung von C(O)-Gruppen und anschließender Desorption von CO im Temperaturintervall von 750 bis 950°C (Gleichungen 3-19 bzw. 3-20) wird von Kyotani und Tomita berichtet [53]. Die Reaktionsordnung bzgl. C(N) bzw. NO ermitteln die Autoren dabei zu jeweils 1 [54]. Diese Reaktionspfade werden schließlich auch von Mestl et al. bestätigt [52].



Die Wechselwirkung zwischen NO und Kohlenstoff untersuchen Kyotani und Tomita ebenfalls mit Hilfe von ab-initio-Molekülorbital-Berechnungen [53]. Dabei ermitteln die Autoren die wahrscheinlichsten Geometrien der Annäherung bei der Adsorption des NO-Moleküls an verschiedenen polyaromatischen Kohlenwasserstoffen. Die energetisch günstigste Konstellation wird durch den parallelen Angriff des NO an der „Zick-Zack“-Konformation des Polyaromats unter Ausbildung eines fünfgliedrigen Intermediats (Abbildung 3-1 a) erreicht. Die parallele Adsorption an der „Armlehnen“-Seite unter Ausbildung eines sechsgliedrigen Übergangszustands ist ähnlich begünstigt (Komplex b). Dagegen ist die senkrechte Annäherung des NO-Moleküls über das N-Atom etwas weniger günstig (Komplexe c bzw. e). Zudem kann die Adsorption über das Sauerstoffatom nahezu ausgeschlossen werden (Komplexe d bzw. f). In Abbildung 3-1 sind die jeweiligen Adsorptionseenthalpien sowie die Elektronendichten einiger ausgewählter Bindungen angegeben. Zur Vereinfachung wird an dieser Stelle auf die in der Literatur (z.B. [53]) verwendete bildliche Darstellung des Modellkohlenstoffs zurückgegriffen, bei der Doppelbindungen innerhalb der Graphenschicht sowie die Wasserstoffatome nicht gezeigt werden. Ferner sind die Kanten-C-Atome der oberen Seite ungesättigt, während alle anderen terminalen Kohlenstoffatome durch Wasserstoffatome abgesättigt sind.

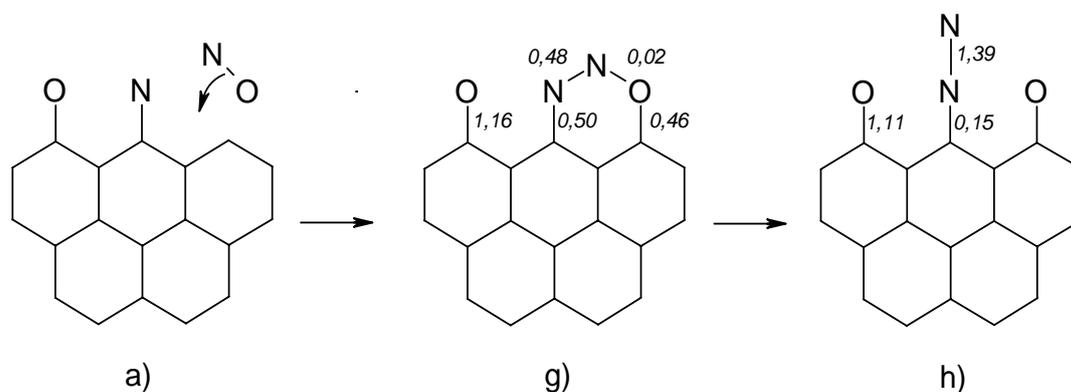


**Abbildung 3-1:** Durch die Adsorption von NO in unterschiedlichen Geometrien am jeweiligen polyaromatischen Modellkohlenstoff entstehende Oberflächenkomplexe. Die Elektronendichten ausgewählter Bindungen und die absolute Adsorptionsenthalpie [kJ/mol] sind in [53] mittels ab-initio-MO-Berechnungen bestimmt.

Durch Abbildung 3-1 wird deutlich, dass in Komplex d zwar eine Konstellation vorhanden ist, die zwischen O und N die niedrigste Elektronendichte aufweist, dagegen aber die Adsorption energetisch sehr ungünstig ist. In den Komplexen a und b ist sowohl die Elektronendichte der N-O-Bindung gering als auch die Adsorptionsenthalpie sehr niedrig, so dass eine N-O-Dissoziation hier am wahrscheinlichsten ist. Die Anwesenheit einer C(O)-Funktion an der 3'-Position des Komplexes a (ohne Abbildung) vermindert die Elektronendichte der N-O-Bindung nochmals um ca. 50 %, dahingegen steigt aber wiederum die Adsorptionsenthalpie an ( $\Delta H_{\text{ads, calc}} = -160 \text{ kJ/mol}$ ). Dennoch wird durch die Anwesenheit einer C(O)-Funktion an der C<sup>3'</sup>-Position die thermische Stabilität des C(NO)-Komplexes herabgesetzt.

Die Autoren untersuchen auf diesem Wege auch die N<sub>2</sub>-Bildung. Ausgehend von Komplex a nähert sich nach der NO-Spaltung ein weiteres NO-Molekül seitlich. Als energetisch günstigste Form lässt sich aus der Geometrieoptimierung ein Sechsring mit C<sub>3</sub>(N<sub>2</sub>O)-Einheit (Komplex g, Schema 3-1) ermitteln. Bei dieser Zwischenstufe ist

die berechnete Elektronendichte der N-O-Bindung bereits sehr gering. Im weiteren Verlauf bricht diese Bindung und eine lineare C(N<sub>2</sub>)-Einheit mit bereits hoher Elektronendichte zwischen den beiden N-Atomen bzw. niedriger Elektronendichte der C-N-Bindung wird ausgebildet (Komplex h).



**Schema 3-1:** Durch MO-Berechnungen ermittelte Möglichkeit der N<sub>2</sub>-Bildung an einem polyaromatischen Modellkohlenstoff nach [53]. Die Elektronendichte ausgewählter Bindungen ist ebenfalls angegeben.

Im Fall von stark an der Oberfläche gebundenem Stickstoff, wie z.B. bei pyridinartigen Strukturen, bei der das N-Atom in das Kohlenstoffgerüst eingebaut wurde, schließen Kyotani und Tomita die Entwicklung von N<sub>2</sub> durch den Angriff von gasförmigem NO aus, da der Angriff des NO an die benachbarten C-Atome energetisch sehr viel günstiger ist. Die N<sub>2</sub>-Bildung über diesen Reaktionspfad würde vielmehr über einen Fünfring mit N-N-Bindung verlaufen und bei diesem ist die Elektronendichte der C-N-Bindung größer als die der N-N-Bindung. Daher wäre der C-N-Bindungsbruch auf diesem Weg energetisch relativ ungünstig. Experimentelle Ergebnisse der Autoren belegen, dass diese Reaktion nur in äußerst geringem Maß stattfindet [54].

Die Existenz von Pyridin-, Pyrrol- und N-Oxid-Funktionen bei der Reaktion zwischen Kohle und NO bestätigen auch Chambrion et al. mit Hilfe von Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) [55]. Hinsichtlich der Reaktivität gegenüber O<sub>2</sub> oder NO erkennen die Autoren bei 600°C zwischen den Pyridin- und Pyrrol-Funktionen bzgl. der Oxidation mittels O<sub>2</sub> oder NO keinen Unterschied.

Schließlich wird auch der Einfluss der Kohlenstoffstruktur auf die Reaktivität bzgl. NO in der Literatur diskutiert. In einer Studie der Gruppe um Schlögl wird Industrieruß, Aktivkohle und hoch geordneter Graphit vergleichend untersucht [56]. Dabei zeigt die auf die BET-Oberfläche normierte Reaktionsrate im Fall des Graphits einen sehr viel höheren Wert als die der amorphen Proben. Dahingegen verhalten sich die Aktivierungsenergien ( $E_A$ ) gegenläufig:  $E_A(\text{Graphit}) = 269 \text{ kJ/mol}$ ,  $E_A(\text{Aktivkohle}) = 130 \text{ kJ/mol}$ . Die Autoren begründen diesen Befund mit dem Vorhandensein von zwei unterschiedlich aktiven Zentren zur NO-Umsetzung. Beim amorphen Kohlenstoff findet die Reaktion mit NO hauptsächlich an Oberflächendefekten statt, während im Fall des Graphits die Positionen auf oder in der Basalebene der Graphenschichten besonders reaktiv sind. Es wird diskutiert, dass eine hohe Dichte delocalisierter  $\pi$ -Elektronen im Fall des Graphits das NO-Molekül besonders aktivieren könnte. Chu und Schmidt untersuchen die Reaktion von NO und Graphit mit definierter Defektstruktur (700°C) durch Elektronenmikroskopie [57]. Von diesen Oberflächendefekten ausgehend, entstehen zuerst in der Basalebene hexagonale „Löcher“ und im weiteren Verlauf dehnt sich die Reaktionsfront auch auf die darunter liegenden Schichten aus.

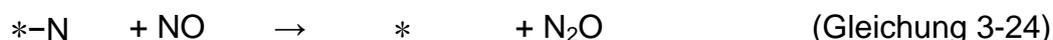
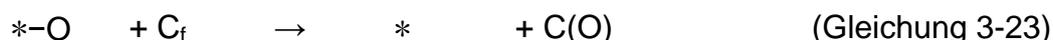
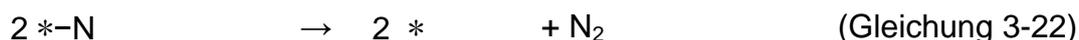
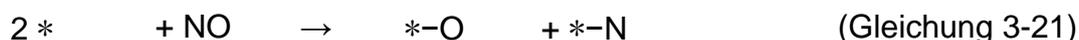
### 3.2.2 Ruß/NO-Reaktion in Anwesenheit eines Katalysators

In Anwesenheit eines Katalysators wird für die Ruß/NO-Reaktion in der Literatur N<sub>2</sub>O als Zwischenstufe auf der Rußoberfläche postuliert. Die Gruppe um Tanaka diskutiert die Adsorption zweier NO-Moleküle unter Bildung von N<sub>2</sub>O und einem adsorbierten Sauerstoffatom [58]. In der Folge kann N<sub>2</sub>O zu N<sub>2</sub> und einem weiteren adsorbierten Sauerstoffatom dissoziieren. Allerdings gehen die Autoren nicht auf den genauen Einfluss des Katalysators ein.

Im Gegensatz dazu wird die Katalysatorwirkung von Huang und Yang direkt untersucht [59]. Bei der Behandlung von Graphit mit NO bei 600°C verfolgen die Autoren den Reaktionsfortschritt mit Hilfe der Transmissions-Elektronenmikroskopie. Der jeweilige Katalysator (Alkali, Erdalkali- und Übergangsmetalloxide) kann analog der Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion auf der Graphitoberfläche migrieren und somit immer den Kontakt zum Kohlenstoff aufrechterhalten. Auf Grundlage von ab-initio-MO-Berechnungen postulieren die Autoren eine Wechselwirkung zwischen der Kohlenstoffoberfläche und dem Katalysator über eine Phenolat-Funktion, die zu einer Schwächung der dazu benachbarten C-C-Bindung führt. Hinsichtlich des Reaktionsmechanismus folgern die Autoren, dass sich der dissoziativen Adsorption des NO auf

der Katalysatoroberfläche ebenfalls die Bildung einer oberflächengebundenen  $\text{N}_2\text{O}$ -Spezies anschließt. Diese Spezies dissoziiert in einem weiteren Schritt zu  $\text{N}_2$  und adsorbiertem Sauerstoff, der über die Katalysator/Kohlenstoff-Grenzfläche zu einem reaktiven Kohlenstoffatom diffundiert und dort sauerstoffhaltige Rußoberflächenkomplexe ausbildet. Hiernach erfolgt der C-C-Bindungsbruch zu den angrenzenden Kohlenstoffatomen unter Bildung von CO, was gleichzeitig den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion darstellt.

Die dissoziative Adsorption des NO-Moleküls an der Katalysatoroberfläche (Übergangsmetalloxide) sieht auch die Gruppe um Illán-Gómez als ersten Schritt an [43]. Mit Hilfe von TPO- und isothermen Experimenten stellen die Autoren fest, dass der Mechanismus der unkatalysierten und der katalysierten NO-Reduktion ähnlich beschrieben werden kann. Ferner diskutiert diese Gruppe keine  $\text{N}_2\text{O}$ -Zwischenstufe. Der dissoziativen Adsorption von NO am Katalysator (Gleichung 3-21) folgt vielmehr gleich die  $\text{N}_2$ -Desorption (Gleichung 3-22). Die Sauerstoffatome werden dagegen vom Katalysator auf den Kohlenstoff übertragen und diffundieren dort zu den reaktiven Zentren (Gleichung 3-23). Durch die Reaktion von gasförmigem NO mit adsorbiertem Stickstoff ist auch die Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$  möglich (Gleichung 3-24). Im Folgenden wird „\*“ für einen Adsorptionsplatz an der Katalysatoroberfläche verwendet.



Da die Katalysatoroberfläche durch akkumulierenden Sauerstoff (\*-O) vergiftet werden kann, muss der Katalysator die Fähigkeit besitzen, den Sauerstoff auf den Kohlenstoff zu übertragen. Durch die Desorption von  $\text{CO}_x$  bleibt schließlich der O-Transport vom Katalysator auf den Kohlenstoff bestehen und die Katalysatoroberfläche wird regeneriert. Schließlich ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion vom Sauerstoffübertrag zu den reaktiven Zentren des Kohlenstoffs (Gleichung 3-23) oder aber von der Desorption der Produkte CO bzw.  $\text{CO}_2$  (Gleichung 3-2 bzw. 3-4) abhängig.

### 3.2.3 Ruß/O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Reaktion in Abwesenheit eines Katalysators

In Anwesenheit von Sauerstoff beobachten Yamashita et al. eine stark begünstigte Reaktion zwischen NO und Ruß [60]. Daher postulieren die Autoren die Bildung von NO<sub>2</sub> aus NO und O<sub>2</sub>, welches in der Folge schneller mit dem Kohlenstoff reagieren kann als das NO. Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit des NO<sub>2</sub> bestätigen auch Chu und Schmidt [57]. Allerdings ist das Hauptprodukt der Reaktion von NO<sub>2</sub> und Kohlenstoff das NO, wie Suzuki et al. beschreiben [67]. Da die Geschwindigkeit der Reduktion von NO<sub>2</sub> zu N<sub>2</sub> genauso groß ist, wie die von NO zu N<sub>2</sub>, schließen die Autoren den NO<sub>2</sub>-Pfad als direkten Weg der Steigerung der N<sub>2</sub>-Bildung aus. Sie gehen vielmehr davon aus, dass die Oberfläche des Kohlenstoffs durch die verstärkte Ausbildung von sauerstoffhaltigen Oberflächenkomplexen mittels NO<sub>2</sub> aktiviert und somit die NO-Reduktion zu N<sub>2</sub> begünstigt wird. Diese These unterstützen auch andere Arbeitsgruppen. Die Gruppe um Yang erklärt die Erhöhung der Aktivität ebenso durch die größere Anzahl der sauerstoffhaltigen Oberflächenkomplexe, die aber unter Ausbildung von aktiven Zentren unterschiedlicher Reaktivität zerfallen können [52,62]. Neben den reaktiven Zentren (C<sub>f</sub>) entstehen auch hoch aktive C\*-Zentren, die durch thermisch stabile C(O)-Gruppen in der Nachbarschaft elektronisch stabilisiert werden, wie auch von Suzuki et al. bestätigt wird [61]. Dabei reagieren die C<sub>f</sub>-Zentren wahrscheinlich eher mit O<sub>2</sub> als mit NO und die C\*-Zentren werden vermutlich nicht während der NO-Exposition gebildet.

Die Akkumulation von Stickstoff auf der Kohlenstoffoberfläche während der Reaktion von Kohle mit O<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> wird von Chambrion et al. untersucht [55]. Als Hauptprodukt während der Fixierung von Stickstoff bei 600°C identifizieren die Autoren eine pyrrolartige Struktur. Nach thermischer Behandlung dieser Probe bei 950°C in Helium lagern sich die N-haltigen Spezies zu Sechsringen, nämlich Pyridinstrukturen (analog der sauerstofffreien Behandlung, vgl. 3.1.2), um. In beiden Fällen entstehen in Art und Menge die gleichen stickstoffhaltigen Oberflächenfunktionen. Ferner erstellen die Autoren auch ein Tiefenprofil einer mit O<sub>2</sub> und NO behandelten Kohle. Dabei fällt besonders auf, dass der Sauerstoff vorwiegend in oberflächennahen Schichten der Kohlepartikel zu finden ist, während die N-haltigen Spezies dagegen nahezu gleichmäßig in den Partikeln verteilt sind.

### 3.2.4 Ruß/O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Reaktion in Anwesenheit eines Katalysators

In Anwesenheit eines CuO-Katalysators bei der Reaktion von Kohle, O<sub>2</sub> und NO berichten Yamashita et al. über die Bildung von stabilen C(O)-Komplexen und reaktiven (CO)-Oberflächen-Intermediaten [63]. Durch Sauerstoff und den Katalysator wird die Anzahl dieser labilen (CO)-Komplexe entscheidend erhöht; diese sehen die Autoren als essentiell an und schlagen einen Mechanismus vor, bei dem der Katalysator lediglich die Bildung der (CO)-Intermediate beschleunigt. Durch deren Desorption werden koordinativ nicht abgesättigte Oberflächenkohlenstoffatome (C\*) gebildet, an denen NO unter N<sub>2</sub>-Bildung dissoziativ adsorbieren kann. Die direkte Beteiligung des Katalysators an der NO-Umsetzung wird dabei aber ausgeschlossen. Zur Bestätigung werden Proben mit unterschiedlicher Anzahl an aktiven Zentren hergestellt und bzgl. der NO-Umsetzung untersucht. Hierbei zeigt die Kohle mit der größten Anzahl an aktiven Oberflächenzentren auch die größte NO-Reduktionsaktivität.

Teraoka et al. führen dagegen TPO-Experimente an einer Mischung aus Ruß und einem CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Spinell durch [64,65]. Mit Hilfe der aus den TPO-Experimenten ermittelten Reaktionsraten bestimmen die Autoren die scheinbare Aktivierungsenergie bzgl. der CO<sub>2</sub>- und der N<sub>2</sub>-Bildung, die in beiden Fällen 91 kJ/mol beträgt. Daraus schließen die Autoren, dass die beiden Reaktionen eng miteinander verknüpft sind. Ferner stellt die Gruppe fest, dass mit steigender O<sub>2</sub>-Konzentration die Zündtemperatur des Rußes sinkt. Dieses Verhalten wird auf die NO<sub>2</sub>-Bildung und dessen höherem Oxidationspotential (im Vergleich zu O<sub>2</sub>) zurückgeführt. Des Weiteren fällt die N<sub>2</sub>-Selektivität mit sinkendem NO/O<sub>2</sub>-Verhältnis ab, während die gebildete N<sub>2</sub>O-Menge davon unabhängig scheint. Außerdem sind sowohl Zündtemperatur als auch Bildungsraten von der eingesetzten Rußmasse unabhängig. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse schlagen die Autoren folgenden Mechanismus vor: Gasförmiger Sauerstoff wird am Katalysator dissoziativ adsorbiert. Die dabei entstehenden Sauerstoffatome greifen die reaktiven Kohlenstoffzentren an, wodurch ein sauerstoffhaltiges, aktives Intermediat C(CO) ausgebildet wird, das im Folgenden mit adsorbiertem oder gasförmigem Sauerstoff zu CO<sub>2</sub> reagieren kann. Durch die CO<sub>2</sub>-Desorption werden mehrere, wahrscheinlich zwei oder drei aktive C\*-Zentren generiert, an denen auch NO umgesetzt werden kann. Dabei entstehen O- und auch N-haltige Kohlenstoffkomplexe, wie z.B. Pyridin-, Pyrrol-, Nitroso- und Nitrito-Spezies, die unter Bildung von N<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O zerfallen können. Als Schlüssel-molekül fungiert hierbei NO<sub>2</sub>, das in der Gasphase aus NO und O<sub>2</sub> gebildet

wird und ebenfalls die aktiven C(CO) Intermediate generieren kann. Diese Reaktion setzt nach Teraoka den Tripelkontakt zwischen Gasphase, Ruß und Katalysator voraus.

Im Vergleich zu dem kupferhaltigen Spinell werden von Kureti et al. TPO-Untersuchungen an kalium-modifizierten, eisenbasierten Katalysatoren vorgestellt [22,66,67]. So wird am Katalysator Fe<sub>1,9</sub>K<sub>0,1</sub>O<sub>3</sub> mit einem maximalen NO<sub>x</sub>-Umsatz von ca. 60 % eine ähnlich hohe Aktivität wie beim Cu<sub>0,95</sub>K<sub>0,05</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gefunden. Dabei kann die Gruppe bestätigen, dass NO<sub>2</sub> nicht nur die nicht-katalysierte Oxidation des Rußes unterstützt, sondern auch die Bildung von N<sub>2</sub>. Dabei ist die Anwesenheit von O<sub>2</sub> für den Reaktionsverlauf unbedingt erforderlich. Allerdings wirkt sich die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration von z.B. 5 auf 20 Vol.-% in einer Begünstigung der Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion aus und drängt somit die N<sub>2</sub>-Bildung wieder zurück. Der qualitative Konzentrationsverlauf der Produkte in An- und Abwesenheit des Katalysators während des TPO-Experiments sind sehr ähnlich, was auf einen einheitlichen Mechanismus schließen lässt. Der Einsatz des Katalysators senkt die Zündtemperatur des Rußes und erhöht die integral gebildete N<sub>2</sub>-Menge.

Für einen deutlichen katalytischen Einfluss ist ein inniger Kontakt zwischen Kohlenstoff und Katalysator nötig, wie van Setten et al. berichten [18]. Aus diesem Grund verwenden Fino und Mitarbeiter nanoskalige oxidische Spinelle [68]. Die Katalysator-Partikel ( $d < 20$  nm) weisen eine hohe Oberfläche ( $S_{\text{BET}}(\text{CoCr}_2\text{O}_4) = 59 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und eine hohe Aktivität bzgl. des NO<sub>x</sub>-Umsatzes und der Kohlenstoffoxidation auf. Durch Vergleich der TPO-Profile mit O<sub>2</sub>-TPD-Profilen kommen die Autoren zu dem Schluss, dass die Katalysatoraktivität eng mit der Fähigkeit verknüpft ist, aktiven Sauerstoff abzugeben. Dabei ist nicht unbedingt die desorbierte O<sub>2</sub>-Menge, sondern vielmehr die Starttemperatur der Sauerstoffdesorption (bei CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ca. 370°C, bei CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> etwa 420°C) ausschlaggebend.

### 3.3 Kinetik der Rußoxidation

#### 3.3.1 Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie

Zur Beschreibung der Mikrokinetik von heterogen katalysierten Reaktionen bzw. Gas/Feststoff-Reaktionen muss sichergestellt sein, dass keine äußeren Einflüsse überlagert sind. Störende Einflüsse können z.B. Stoff- und Wärmetransportvorgänge darstellen, die zu Fehlinterpretationen führen können. Unter der Voraussetzung, dass diese nicht vorhanden sind und eine volumenbeständige Reaktion vorliegt, lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit  $r_i$  der in Gleichung 3-25 beispielhaft dargestellten Reaktion



als Änderung der Stoffmenge bzw. der Konzentration des Reaktanden A pro Zeit und Volumeneinheit betrachten. Dabei bezeichnet  $\nu_A$  den stöchiometrischen Koeffizienten bzgl. der Komponente A und k die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann durch Gleichung 3-26 gegeben.

$$r_A = \frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^{n_A} \quad (\text{Gleichung 3-26})$$

$r_A$	= Reaktionsgeschwindigkeit der Spezies A	[(mol/m <sup>3</sup> )/s]
$\nu_A$	= Stöchiometrischer Koeffizient der Spezies A	[ - ]
$c_A$	= Konzentration der Spezies A	[mol/m <sup>3</sup> ]
t	= Zeit	[s]
k	= Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	[(mol/m <sup>3</sup> ) <sup>1-n</sup> /s]
$n_A$	= Reaktionsordnung bzgl. der Spezies A	[ - ]

Meist ist die Reaktionsgeschwindigkeit von mehreren Reaktanden abhängig. In diesem Fall ist sie entsprechend Gleichung 3-27 als erweitertes Produkt zu formulieren, wobei sich die Gesamtordnung n der Reaktion als Summe der Ordnungen bzgl. der einzelnen Komponenten i ergibt (Gleichung 3-28).

$$r = k \cdot \prod_i c_i^{n_i} \quad (\text{Gleichung 3-27})$$

$$n = \sum_i n_i \quad (\text{Gleichung 3-28})$$

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur findet sich in der Geschwindigkeitskonstanten  $k$ , die durch die Arrhenius-Beziehung (Gleichung 3-29) beschrieben werden kann. Darin gehen der präexponentielle Faktor  $A$  und die Aktivierungsenergie der Reaktion ein. Streng genommen ist auch  $A$  von der Temperatur abhängig; oftmals wird der präexponentielle Faktor jedoch in erster Näherung als konstant angenommen.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (\text{Gleichung 3-29})$$

$A$	= Präexponentieller Faktor	$[(\text{mol}/\text{m}^3)^{1-n}/\text{s}]$
$E_A$	= Aktivierungsenergie	$[\text{J}/\text{mol}]$
$R$	= molare Gaskonstante	$[\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$
$T$	= Temperatur	$[\text{K}]$

Durch Kombination der Gleichung 3-27 und 3-29 bzw. anschließendem Logarithmieren ergibt sich Gleichung 3-30.

$$\ln(r) = -\frac{E_A}{RT} + \ln(A \cdot \prod_i c_i^{n_i}) \quad (\text{Gleichung 3-30})$$

Bei vielen Reaktionen ist diese Abhängigkeit linear, und durch Auftragung des natürlichen Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die inverse Temperatur kann aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie  $E_A$  ermittelt werden. Der Einsatz eines Katalysators kann die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, indem die gesamte („Over-All-“) Aktivierungsenergie gesenkt wird; in das thermodynamische Gleichgewicht greift der Katalysator dagegen nicht ein.

### 3.3.2 Aktivierungsenergie der Ruß/O<sub>2</sub>- und der Ruß/NO-Reaktion

Aus der Literatur sind einige Arbeiten bekannt, in denen die Aktivierungsenergie der nicht katalysierten Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion experimentell ermittelt wird. Aus dem Vergleich dieser Daten geht hervor, dass die Aktivierungsenergie zumeist im Bereich von 102 bis 210 kJ/mol liegt [42]; Tabelle 3-1 gibt eine Übersicht über einige Werte, deren Bestimmungsmethode sowie der Reaktionsparameter. In Tabelle 3-2 sind Werte der Aktivierungsenergie der Ruß/NO-Reaktion aufgeführt. Dabei sind zwei Temperaturbereiche zu unterscheiden. Bei Temperaturen unterhalb 650°C ist die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Bildung der aktiven Zentren und oberhalb durch die dissoziative Adsorption limitiert [51,52].

**Tabelle 3-1:** Experimentell bestimmte Aktivierungsenergien der unkatalysierten Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion, die Meßmethode sowie die Reaktionsbedingungen.

E <sub>A</sub> / kJ/mol	untersuchter Kohlenstoff	Meßmethode	T / °C	c(O <sub>2</sub> ) / Vol.-%	[Lit.]
127	Graphit	TEM*	400 - 700	100	[57]
142	realer Dieselruß	Thermogravimetrie	250 - 400	21	[69]
168	Printex U	Isotherme Oxidation	440 - 530	10	[24]
148	Flammenruß	TEM*	430 - 480	21	[35]
164	Flammenruß	DMA**	800 - 1000	21	[70]
114	realer Dieselruß	DMA**	840 - 1140	21	[41]

\* Untersucht wird die zeitl. Änderung der Durchmesser der in der Basalebene entstehenden „Löcher“.

\*\* Experimentell bestimmt wird die zeitl. Abnahme des Durchmessers der Rußpartikel mittels DMA (engl. Differential Mobility Analyzer).

**Tabelle 3-2:** Experimentell bestimmte Aktivierungsenergien der unkatalysierten Ruß/NO-Reaktion, die Meßmethode sowie die Reaktionsbedingungen.

E <sub>A</sub> / kJ/mol	untersuchter Kohlenstoff	Meßmethode	T / °C	c(NO) / Vol.-%	[Lit.]
63...88	Harz-Kohle	Thermogravimetrie	230 - 650	1 - 10	[51]
180	Harz-Kohle	Thermogravimetrie	650 - 800	1 - 10	[51]
56	Gasruß (Degussa)	TPO	300 - 650	0,15	[52]
161	Gasruß (Degussa)	TPO	650 - 800	0,15	[52]

### 3.3.3 Kinetische Modellierung der Ruß/O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Reaktion

Mit Hilfe der experimentell bestimmten Parameter (BET-Oberfläche in Abhängigkeit vom Rußumsatz  $S(X)$ ), Aktivierungsenergie bzw. der Oberflächendichte  $\lambda$  der reaktiven Zentren  $C_f$ ) ist es mit Hilfe eines formalkinetischen Ansatzes möglich, das CO<sub>x</sub>-Konzentrationsprofil bzw. die NO-Umsatzgeschwindigkeit der Ruß/O<sub>2</sub>- bzw. der Ruß/NO-Reaktion während des TPO-Experiments zu berechnen. In diesem Fall muss allerdings das allgemeine Geschwindigkeitsgesetz (Gleichung 3-26) in etwas modifizierter Form verwendet werden. Im Verlauf der Oxidation nimmt einerseits die Masse des Rußes ab, auf der anderen Seite verändert sich die für die Reaktion zugängliche Oberfläche. Nach dem Konzept der reaktiven Zentren existiert eine konstante Oberflächendichte  $\lambda$  (vgl. Abschnitt 3.1.1), mit deren Hilfe die für die Reaktion mit O<sub>2</sub> zur Verfügung stehende Stoffmenge an Kohlenstoffatomen  $n(C_f)$  beschrieben werden kann, so dass sich für die Reaktionsgeschwindigkeit der CO<sub>x</sub>-Entwicklung Gleichung 3-31 ergibt. Damit beträgt die scheinbare Reaktionsordnung hinsichtlich des Kohlenstoffs 1.

$$r(\text{CO}_x) = k_{\text{CO}_x} \cdot n(C_f) \cdot c(\text{O}_2)^{n_{\text{O}_2}} \quad (\text{Gleichung 3-31})$$

Für den Fall, dass die Größe der Oberfläche im Laufe der Reaktion ein Maximum durchläuft, gilt das für die Anzahl der reaktiven Zentren bzw. für die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls. Gemäß Gleichung 3-7 lässt sich  $n(C_f)$  als Produkt von  $\lambda$  und der vom Rußumsatz abhängigen absoluten Oberfläche  $S(X)$  darstellen, woraus folgendes Geschwindigkeitsgesetz resultiert:

$$r(\text{CO}_x) = A_{\text{CO}_x} \cdot e^{\left(\frac{-E_{A,\text{CO}_x}}{RT}\right)} \cdot \lambda \cdot S(X) \cdot c(\text{O}_2)^{n_{\text{O}_2}} \quad (\text{Gleichung 3-32}).$$

Dabei bezeichnet  $A_{\text{CO}_x}$  den präexponentiellen Faktor, der mit Hilfe der kinetischen Modellierung bestimmt werden kann, und  $E_{A,\text{CO}_x}$  bezeichnet die scheinbare Aktivierungsenergie der Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion.

In Bezug auf die NO-Umsetzung am Ruß wurde in Abschnitt 3.2.3 deutlich, dass die reaktiven Zentren ( $C_f$ ) für die Reaktion mit  $O_2$  sehr wahrscheinlich nicht an der NO-Umsetzung beteiligt sind. Die aktiven Zentren, an denen NO tatsächlich umgesetzt wird, werden nachfolgend mit  $C^*$  bezeichnet. Da die Menge beider Zentren jedoch miteinander verknüpft ist (Abschnitt 3.2.3) und die Anzahl der  $C^*$ -Zentren eine Funktion des Rußumsatzes sein kann, ergibt sich mit der experimentell ermittelbaren, so genannten „Aktive-Zentren-Korrelation“  $g(X)$ :

$$n(C^*) = n(C_f) \cdot g(X) \quad (\text{Gleichung 3-33}).$$

Analog Gleichung 3-31 lässt sich die NO-Umsatzgeschwindigkeit  $r(\text{NO})$  definieren. Diese wird aus dem  $\text{NO}_x$ -Konzentrationsprofil ermittelt und ist eine Funktion der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{NO}}$ , der Stoffmenge der aktiven Zentren  $C^*$  sowie der Konzentration an NO bzw. dessen scheinbare Reaktionsordnung  $n_{\text{NO}}$ .

$$r(\text{NO}) = k_{\text{NO}} \cdot n(C^*) \cdot c(\text{NO})^{n_{\text{NO}}} \quad (\text{Gleichung 3-34})$$

Die scheinbare Reaktionsordnung hinsichtlich der aktiven Zentren des Rußes ist dabei im Ausdruck der Oberfläche  $S(X)$  enthalten und beträgt auch im Fall der NO-Umsetzung 1. Durch Kombination der Gleichungen 3-29, 3-33 und 3-34 wird folgender Ausdruck erhalten, bei dem  $A_{\text{NO}}$  bzw.  $E_{A,\text{NO}}$  der scheinbare präexponentielle Faktor bzw. die scheinbare Aktivierungsenergie in Bezug auf die NO-Umsetzung ist:

$$r(\text{NO}) = A_{\text{NO}} \cdot e^{\left(-\frac{E_{A,\text{NO}}}{RT}\right)} \cdot n(C_f) \cdot g(X) \cdot c(\text{NO})^{n_{\text{NO}}} \quad (\text{Gleichung 3-35}).$$

### 3.3.4 Bestimmung der Desorptionsgeschwindigkeit der sauerstoffhaltigen Rußoberflächengruppen

Um Hinweise auf den Zerfallsmechanismus der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen zu erhalten, kann die Reaktionsordnung der  $\text{CO}_x$ -Desorption herangezogen

werden. Diese ist, wie auch die Geschwindigkeitskonstanten der Desorption ( $k_{\text{des}}$ ), mit Hilfe von transienten Versuchen zugänglich. Unter der Annahme keiner weiteren Wechselwirkung des desorbierenden Moleküls mit der Rußoberfläche (z.B. Readsorption, Oxidation) kann die Desorption anhand folgender, für CO exemplarischen Bruttogleichung (Gleichung 3-36) betrachtet werden.



Somit ist der stöchiometrische Koeffizient  $\nu = 1$ , und es ergibt sich durch Logarithmieren von Gleichung 3-26:

$$\log\left(\frac{dc(\text{CO})_{\text{g}}}{dt}\right) = \log(k_{\text{des}}) + n_{\text{des}}^{\text{CO}} \cdot \log(c(\text{CO})_{\text{g}}) \quad (\text{Gleichung 3-37}).$$

Nun kann zum Zeitpunkt  $t$  die zeitliche Änderung der Konzentration ( $dc/dt$ ) ermittelt werden. Durch eine doppelt logarithmische Auftragung ( $\log(dc/dt)$  gegen  $\log(c)$ ) ist aus der Steigung der Ausgleichsgeraden die Ordnung der Desorption  $n_{\text{des}}$  bzw. aus dem Achsenabschnitt die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{des}}$  zugänglich. Zur Überprüfung der Ergebnisse kann die Konzentration mit Hilfe von Gleichung 3-38 in Abhängigkeit von der Zeit berechnet werden.

$$\frac{dc(\text{CO}_x)}{c(\text{CO}_x)^n} = k_{\text{des}} \cdot dt \quad (\text{Gleichung 3-38})$$

Integration von  $t = 0$  bis  $t$  bzw.  $c$  von  $c_0$  bis  $c_t$  führt zu Gleichung 3-39. Ferner gilt  $c(t=0) = c_0$ ; Auflösen führt zu Gleichung 3-40.

$$\frac{1}{n-1} \{c(\text{CO}_x)^{1-n} - c_0(\text{CO}_x)^{1-n}\} = kt \quad (\text{Gleichung 3-39})$$

$$c_t(\text{CO}_x) = c_0 \cdot \left\{1 + (n-1) \cdot c_0(\text{CO}_x)^{n-1} \cdot k \cdot t\right\}^{\frac{1}{1-n}} \quad (\text{Gleichung 3-40})$$

### 3.4 Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen

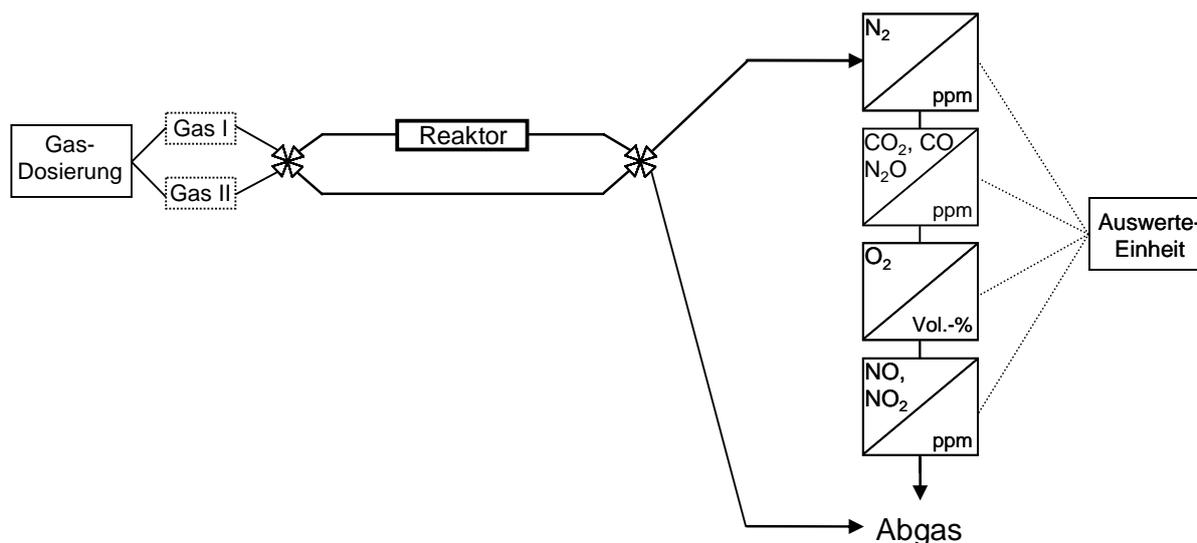
In diesem Kapitel wurden die theoretischen Grundlagen in Bezug auf die Reaktion von Stickstoffoxiden und Ruß in Ab- und Anwesenheit von Sauerstoff und eines Katalysators dargelegt. Dabei sind sowohl die mikroskopische (z.B. Bildung und Desorption von sauerstoffhaltigen Rußoberflächenkomplexen) als auch die makroskopische (wie etwa die Entwicklung der Oberfläche des Rußes) Ebene der Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion betrachtet worden. Die Reaktion des Oxidationsmittels mit endständigen CH-Gruppen wurde dabei vernachlässigt. Ein Katalysator kann auf unterschiedliche Weise durch Übertrag von Sauerstoff auf den Ruß dessen Oxidation beschleunigen. Durch die Desorption der Rußoxidationsprodukte als CO<sub>x</sub> werden ungesättigte Kohlenstoffzentren generiert, an denen NO unter Bildung stickstoffhaltiger C(N)- bzw. sauerstoffhaltiger C(O)-Rußoberflächenkomplexe dissoziativ adsorbieren kann. Benachbarte C(N)-Funktionen können schließlich N<sub>2</sub> bilden. Eine Modellvorstellung über einen entsprechenden Mechanismus wird auf der Grundlage von quantenchemischen Betrachtungen von Kyotani und Tomita vorgestellt, bei dem eine heterocyclische Zwischenstufe (C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O) beteiligt ist [53]. Schließlich wurden im Hinblick auf die Entwicklung eines Modells der Ruß/O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Reaktion die Grundlagen zur Aufstellung formalkinetischer Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen bzw. der Ermittlung der dazu erforderlichen kinetischen Parameter beschrieben.

## 4 Verwendete Laborapparatur und Meßtechniken

Ein Teil der Experimente wird in einem Integralreaktor durchgeführt, um Katalysator oder Ruß zu charakterisieren bzw. vergleichende Aktivitätsuntersuchungen von reinem Ruß bzw.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sowie Ruß/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Mischungen durchzuführen. Die hierbei verwendete Laborapparatur ist in Abschnitt 4.1 beschrieben. Als weiterer Versuchsaufbau wird ein selbst entwickelter, gradientenfreier Kreislaufreaktor beschrieben, mit dessen Hilfe kinetische Daten bzgl. der Rußoxidation mittels Sauerstoff bestimmt werden können (sh. Abschnitt 4.2).

### 4.1 Aufbau der Laborapparatur für den Integralbetrieb und Analysenmethoden

Für den Integralbetrieb wird das synthetische Diesel-Modellabgas in der Gasdosiereinheit mit Hilfe von thermischen Massendurchflussreglern der Firma MKS Instruments (München) aus den einzelnen Gaskomponenten (Air Liquide, Düsseldorf) zusammengesetzt. Die Gasleitungen bestehen aus Edelstahl und haben einen Innendurchmesser von 4 mm. Vor der Reaktoreinheit befindet sich eine ca. 1 m lange Vormischstrecke. Um den Reaktorteil zu umgehen und die Reaktionsgase direkt der Analytik zuführen zu können, ist eine Bypassleitung installiert. Jeweils vor und nach dem Reaktor befindet sich ein Vierwegeventil. Darüber können die Reaktionsgase dem Reaktor und der Analytik bzw. eine alternative Gasmischung über den Bypass dem Abgas zugeführt werden. Werden beide Ventile umgeschaltet, wird die alternative Gasmischung über den Reaktor und darauf folgend zur Analytik geleitet (Abbildung 4-1). Dieser Aufbau wird für die transienten Versuche benötigt, die in Abschnitt 4.1.5 erläutert werden. Die Reaktoreinheit besteht aus einem Quarzrohr (100 mm Länge) mit einem Innendurchmesser von 8 mm, in dem die Probe mittels Quarzwolle fixiert wird. Die Temperatur wird mit NiCr-Ni-Thermoelementen überwacht, die zentriert jeweils 4 mm vor und hinter der Probe platziert sind. Der Rohrreaktor befindet sich in einem Klappofen der Firma Gero (Neuhausen). Die Reaktionsgase gelangen wiederum über Edelstahlleitungen zu den Analysengeräten.



**Abbildung 4-1:** Schematische Darstellung der Laborapparatur für den Integralbetrieb.

Zur Bestimmung der Stickstoffkonzentration wird ein Gaschromatograph (GC) des Typs RGC 202 Si - CHROMAT (Firma Siemens, Karlsruhe) verwendet. Bei diesem wird an drei Säulen (Edelstahl-, Glas- und eine Kapillarsäule aus 5A-Molekularsieb, wobei als mobile Phase ein Volumenstrom von 200 ml/min H<sub>2</sub> dient) diskontinuierlich ein gewisses Volumen des Reaktionsgases aufgetrennt; anschließend wird N<sub>2</sub> mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) bestimmt. Da die Retentionszeit von N<sub>2</sub> an den eingesetzten Säulen ca. acht Minuten beträgt, wird durch Steuerung mit Hilfe der Probenentnahme-Software kontinuierlich alle neun Minuten eine Probe entnommen. Fehler können entstehen, wenn Luftstickstoff in die Apparatur diffundiert, bzw. wenn ein abweichender Volumenstrom für die mobile Phase des GC gewählt wird. Der absolute Fehler liegt bei 2 % und die Nachweisgrenze bei 5 ppm.

Die Konzentrationen der Gaskomponenten CO<sub>2</sub>, CO und N<sub>2</sub>O werden kontinuierlich mit Hilfe der NDIR-Technik (Nichtdispersive Infrarot-Spektroskopie) gemessen. Die Untersuchungen werden mit einem Spektrometer des Typs URAS 10E der Firma Hartmann und Braun (Frankfurt am Main) durchgeführt. Die messbaren Konzentrationen liegen für CO<sub>2</sub> bei 0-2 Vol.-%, bzgl. CO bei 0-500 ppm bzw. 0-3 Vol.-% und hinsichtlich N<sub>2</sub>O bei 0-200 bzw. 0-500 ppm. Die Querempfindlichkeit von CO<sub>2</sub> bzgl. NO<sub>x</sub> ist bei den hier verwendeten Konzentrationen zu vernachlässigen. Bei N<sub>2</sub>O und CO besteht allerdings eine lineare Querempfindlichkeit. Voruntersuchungen zeigen, dass pro 1 Vol.-% CO 50 ppm N<sub>2</sub>O angezeigt werden. Dieses muss bei der Auswertung der Experimente in Abschnitt 5.4.1 und 5.5.1

beachtet werden. Bei den in dieser Arbeit vorhandenen  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentrationen ist dagegen eine Querempfindlichkeit zu CO vernachlässigbar. Der Fehler ist hauptsächlich auf das Kalibriergas zurückzuführen, der laut Hersteller 2 % beträgt.

Zur Ermittlung der Sauerstoffkonzentration wird die Technik der Magnetomechanik herangezogen. Zum Einsatz kommt ein Magnos 6G von Hartmann und Braun (Frankfurt am Main). Querempfindlichkeiten bestehen zu paramagnetischen Stoffen wie etwa NO und  $\text{NO}_2$ ; jedoch werden diese in geringen Konzentrationen eingesetzt, so dass deren Beiträge zu vernachlässigen sind.

Die Stickstoffoxide NO und  $\text{NO}_2$  werden mit Hilfe der Chemilumineszens bestimmt. Die Analyse wird mit einem CLD 700 EI ht (Eco Physics, München) durchgeführt. Querempfindlichkeiten bestehen laut Hersteller zu  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ . Die in dieser Arbeit durch die Rußoxidation entstehende Menge an  $\text{H}_2\text{O}$  ist aber zu vernachlässigen und Voruntersuchungen ergeben, dass selbst 2 Vol.-%  $\text{CO}_2$  keine Abweichung von einer bekannten  $\text{NO}_x$ -Konzentration ergeben. Eine Fehlerabschätzung ist im Anhang, Abschnitt F gegeben.

Im Fall der transienten Versuche ist ein kontinuierliches Messen der Stickstoffkonzentration erforderlich. Aus diesem Grund wird die Chemische Ionisations-Massenspektrometrie (CIMS) zur Detektion herangezogen, wobei neben  $\text{N}_2$  auch die Konzentrationen von  $\text{N}_2\text{O}$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}_x$  verfolgt werden. Bei der CI-Massenspektrometrie liegen gegenüber der herkömmlichen Elektronenstoßionisation die Anregungsenergien sehr viel niedriger, wodurch eine Fragmentierung der Probenmoleküle weitestgehend verhindert wird. Ferner kann durch die Wahl des jeweiligen Primärgases ( $\text{Xe}^+$ ,  $\text{Kr}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ) die Anregungsenergie stufenweise geregelt werden, die dann ungefähr dem Ionisierungspotential des Probenmoleküls entspricht. Dadurch wird eine Trennung von Molekülen mit gleichem Masse/Ladungs-Verhältnis möglich. Zum Einsatz kommt ein CIMS Airsense 500 der Firma V&F (Absam, Österreich). Problematisch ist jedoch trotzdem die Auftrennung von niedrigen Konzentrationen an  $\text{N}_2$  ( $E = 15,58 \text{ eV}$ ) und CO ( $E = 14,01 \text{ eV}$ ), die das gleiche Masse/Ladungsverhältnis von 28 amu besitzen. Bei beiden Molekülen muss die Ionisierung mit dem Primärgas  $\text{Kr}^+$  ( $E = 14,00 \text{ eV}$ ) erreicht werden. Allerdings liegt bei den transienten Versuchen (Abschnitt 4.1.5) in den einzelnen Sequenzen das Augenmerk jeweils auf nur einer der beiden Komponenten, so dass eine verlässliche Interpretation des Messsignals wie folgt erreicht wird. Während der NO-Phase ist  $\text{N}_2$  von Interesse, das detektiert wird, indem direkt vor dem

Spektrometer  $O_2$  zudosiert und an einem Oxidationskatalysator CO zu  $CO_2$  oxidiert wird. Auf der anderen Seite ist in der Phase, in der CO zu verfolgen ist, eine  $N_2$ -Bildung auszuschließen. Die Messfrequenz ist abhängig von der Anzahl der zu messenden Gase und liegt hier typischerweise bei  $0,08\text{ s}^{-1}$ .

#### 4.1.1 Temperaturprogrammierte Desorption

Zur Ermittlung der Anzahl und Art von aktiven Oberflächenzentren sowie der Menge der OH-Gruppen des Katalysators bzw. der Anzahl der Ruß-Oberflächengruppen wird die Technik der Temperaturprogrammierten Desorption (TPD) herangezogen [44].

Zur Charakterisierung der mit Sauerstoff wechselwirkenden Oberflächenzentren des Katalysators werden 15,0 g (93,9 mmol)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in einem Quarzglasreaktor (Innendurchmesser 21 mm) 40 Minuten lang bei  $500^\circ\text{C}$  im Inertgasstrom ausgeheizt, um unerwünschte adsorbierte Spezies, wie z.B.  $H_2O$ , zu entfernen. Daraufhin wird die Temperatur auf die gewünschte Sorptionstemperatur für das entsprechende Sondenmolekül ( $O_2$ ) im Inertgasstrom abgesenkt und die Behandlung des Adsorbens bis zum Erreichen des Sättigungsgleichgewichts durchgeführt. Anschließend wird bei der Sorptionstemperatur im Inertgasstrom gespült, so dass physisorbierte Sondenmolekülspezies entfernt werden. Schließlich wird im Inertgasstrom die Temperatur mit einer Rate von 10 K/min linear bis zum Erreichen der Endtemperatur von  $1000^\circ\text{C}$  erhöht. Der Gesamtfluss beträgt stets 500 ml/min und als Balance dient Argon. Die dabei austretenden Mengen der Gasspezies werden mittels der CI-Massenspektrometrie kontinuierlich erfasst und in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Das Vorhandensein mehrerer Konzentrationsspitzen deutet auf verschiedene Sorptionszentren bzw. unterschiedliche Bindungsordnungen hin. Die Temperatur des Konzentrationsmaximums ist dabei mit der jeweiligen Desorptionsenergie gekoppelt.

Zur Bestimmung der Anzahl der Hydroxylgruppen des Katalysators werden 10,0 g  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ebenfalls im Quarzglasreaktor (Innendurchmesser 21 mm) und ohne vorheriges Ausheizen im Inertgasstrom (Ar) von 500 ml/min linear mit einer Rate von 10 K/min von Raumtemperatur auf  $800^\circ\text{C}$  gebracht. Dabei wird ebenfalls mittels der CIMS-Technik die desorbierte  $H_2O$ -Menge gemessen.

Die Anzahl der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen des Rußes wird analog bestimmt. Hierbei werden 0,12 g frischer bzw. zuvor definiert aktivierter Ruß im

Inertgasstrom von 500 ml/min (Ar) linear mit einer Rate von 10 K/min von Raumtemperatur auf 1000°C aufgeheizt. Dabei zersetzen sich die sauerstoffhaltigen Rußoberflächengruppen unter Desorption von CO bzw. CO<sub>2</sub>, die mittels der NDIR-Spektroskopie verfolgt werden. Die Quantität der jeweiligen Oberflächengruppen wird schließlich durch Integration der Messsignale erhalten.

### 4.1.2 Temperaturprogrammierte Oxidation

Mit Hilfe der Temperaturprogrammierten Oxidation (TPO) werden Aktivitätsuntersuchungen durchgeführt, bei denen z.B. die Gaskonzentrationen (NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>) variiert werden. Dadurch sind Aussagen über die Katalysatoraktivität bzw. die Aktivität des reinen Rußes zu treffen. Bei den meisten Experimenten wird der reine Ruß bzw. die Mischung von Ruß und Katalysator, wie im Folgenden beschrieben, eingesetzt. Bei einigen Versuchen wird die Probe unterschiedlich präpariert; die abweichende Probenpräparation ist dann im jeweiligen Abschnitt angegeben.

Im Fall der Katalysator/Ruß-Mischung werden α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ruß im molaren Verhältnis von 2:1 gemörst, mit einem Druck von 40 MPa verpresst und anschließend auf eine Partikelgröße zwischen 125 und 250 µm granuliert. Bezüglich des reinen Rußes wird analog verfahren. Darauf werden 3,314 g (entsprechend 10 mmol Ruß) der Mischung bzw. 0,120 g (10 mmol) Ruß in den Reaktor eingebracht und dann im Volumenstrom von 500 ml/min Argon auf 150°C aufgeheizt. Darauf wird auf die Reaktivgasmischung umgeschaltet und die Temperatur linear mit einer Rate von 1,5 K/min auf 650°C erhöht. Der Gesamtvolumenstrom beträgt 500 ml/min, wobei sich das Gas aus 6,0 Vol.-% Sauerstoff, 500 ppm NO<sub>x</sub> und Argon als Balance zusammensetzt. Da NO<sub>2</sub> hinsichtlich der Reaktion mit Ruß deutlich reaktiver als NO ist (vgl. Abschnitt 3.2.2), wird zur NO-Dosierung ein reines NO-Prüfgas (3000 ppm NO in Ar) verwendet, so dass der NO<sub>2</sub>-Anteil (durch Oxidation in der Gasphase bzw. an der Wand der Edlestahlleitung) stets kleiner 20 ppm ist. Voruntersuchungen zeigen, dass sich die Gaszusammensetzung im leeren Reaktor unter den Versuchsbedingungen nicht signifikant ändert.

### 4.1.3 Temperaturprogrammierte Reduktion

Bei einem oxidischen Katalysatormaterial kann mit Hilfe der Temperaturprogrammierten Reduktion die Reduzierbarkeit und somit Hinweise auf die Oxidationsstufen des Katalysators bestimmt werden. Hierfür wird die Katalysatorprobe bei einem Gesamtvolumenstrom von 500 ml/min einer reduktiven Gasatmosphäre (5,0 Vol.-% H<sub>2</sub> bzw. 0,7 Vol.-% CO, Balance N<sub>2</sub> bzw. Ar) linear mit einer Rate von 20 bzw. 10 K/min von Raumtemperatur auf 900°C gebracht. Im Folgenden wird die jeweilige Technik im Fall von Wasserstoff als Reduktionsmittel H<sub>2</sub>-TPR und im Fall von Kohlenmonoxid CO-TPR genannt.

### 4.1.4 Carbothermische Reaktion

Die Reaktion zwischen Ruß und Katalysator ohne Oxidationsmittel bzw. in Inertgas kann einen Hinweis über die Mobilität der Sauerstoffionen des Katalysators liefern. Hierfür werden 3,314 g der Ruß/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischung (vgl. Abschnitt 4.1.2) unter Inertgas einer linearen Temperaturerhöhung von Raumtemperatur bis 1000°C ausgesetzt. Der Gesamtfluss beträgt dabei 500 ml/min (Ar) und die Heizrate 10 K/min.

### 4.1.5 Transiente Versuchsführung

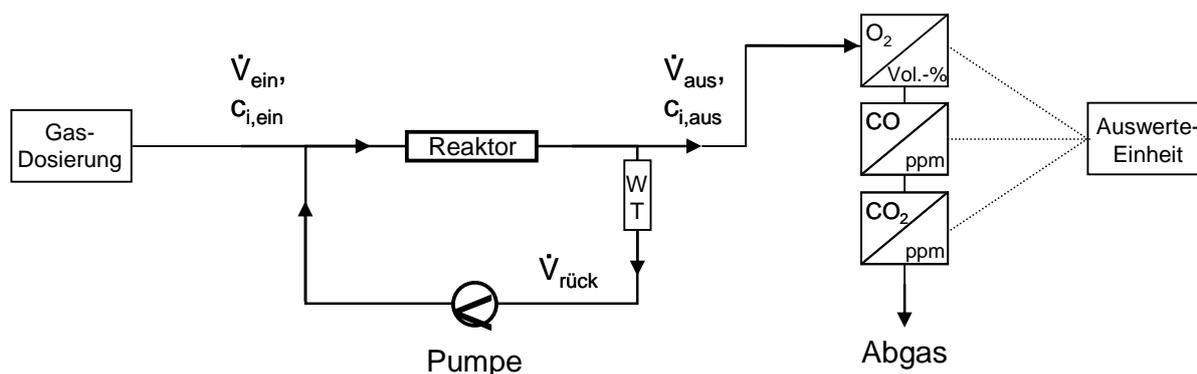
In Abschnitt 3.2.2 wurde deutlich, dass die Reaktion von Ruß mit O<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> eng miteinander verknüpft ist. Um die komplexe Reaktion von O<sub>2</sub> und NO mit Ruß zeitlich separieren zu können, wird mit Hilfe von Vierwege-Ventilen (Abbildung 4-1) zwischen sauerstoff- bzw. NO-haltiger Atmosphäre umgeschaltet. Hierfür werden wiederum 3,314 g der Mischung bzw. 0,120 g reinen Rußes (vg. Abschnitt 4.1.2) eingesetzt. Die Temperatur wird im Argonstrom auf 400°C bzw. 560°C (reiner Ruß) gebracht, da bei diesen Temperaturen in den TPO-Experimenten (Abschnitt 5.4) die Reaktionsgeschwindigkeiten der Ruß/O<sub>2</sub>- bzw. Ruß/NO-Reaktion nahezu maximal sind. Der Gesamtvolumenstrom beträgt stets 500 ml/min und als Balance dient Argon. Da eine kontinuierliche Messung der N<sub>2</sub>-Konzentration erforderlich ist, wird bei den transienten Versuchen die CI-Massenspektroskopie verwendet (vgl. Abschnitt 4.1).

In der ersten Reaktionsphase wird der Ruß einer Mischung aus ca. 5,5 Vol.-% Sauerstoff und 94,5 Vol.-% Ar oxidiert, bis ein gewisser Rußumsatz erreicht ist. Darauf folgt die Desorptionsphase. Hierbei wird die oxidierte Probe eine Stunde im Ar-Strom bei 400 bzw. 560°C gehalten. Die dabei desorbierte Menge an  $\text{CO}_x$  lässt auf die gebildeten reaktiven Zentren  $C_f$  schließen. Anschließend wird bei einigen Versuchen die Temperatur nochmals linear mit einer Rate von 10 K/min auf 660°C im Fall der Mischung und auf 715°C im Fall des reinen Rußes erhöht, wodurch weitere reaktive Zentren gebildet werden sollten. Im Anschluss daran wird nun auf den NO-haltigen Gasstrom ( $c(\text{NO}) = 500$  ppm und Argon als Balance) umgeschaltet. Da das dosierte NO am Ruß partiell akkumulieren kann, wird in der letzten Phase eine TPO, TPD oder eine isotherme Oxidation durchgeführt.

## 4.2 Aufbau des Kreislaufreaktors

Zur Ermittlung der Kinetik der Rußoxidation in An- und Abwesenheit des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysators wird ein gradientenfreier Differentialkreislaufreaktor aufgebaut. Dieser wird im vorliegenden Fall zur Bestimmung kinetischer Parameter verwendet. Bei diesem Laborreaktor wird eine externe Stoffstromrückführung mittels einer Pumpe realisiert, die zu einer idealen Rückvermischung führt.

Die Gaszufuhr erfolgt durch thermische Massendurchflussregler der Firma MKS Instruments (München). Der zylindrische Quarzreaktor besitzt einen Innendurchmesser von 11 mm, während die Leitungen zur Pumpe aus Teflonschlauch mit einem Innendurchmesser von 8 mm bestehen. Am Reaktorausgang ist im Gasrückführstrang zum Schutz der Pumpe vor Überhitzung ein Wärmetauscher (140 cm Länge, gebogenes Edelstahlrohr mit Innendurchmesser 8 mm) installiert. Die Pumpe ist durch eine selbst konzipierte Wasserkühlung weiter vor Überhitzung und somit vor einem Ventilbruch geschützt. Die verwendete Pumpe vom Typ MZ-2C (Firma Vacuubrand, Wertheim) besitzt eine elektronische Drehzahlregelung (Modul CVC2000). Die Gasleitung zu den Analysengeräten besteht aus einem Teflonschlauch mit einem Innendurchmesser von 4 mm. Die Konzentration von CO bzw.  $\text{CO}_2$  wird mittels der NDIR-Technik (BINOS 1.2 bzw. BINOS 4b.1, Leybold-Heraeus, Hanau) und die von  $\text{O}_2$  mittels der Magnetomechanik (Magnos 6G, Hartmann und Braun, Frankfurt am Main) verfolgt. Die Messdaten werden mit Hilfe der Computersoftware LabView 7.1 (Nashville Instruments, USA) aufgezeichnet. Die hierbei verwendete Laborapparatur ist schematisch in Abbildung 4-2 dargestellt.



**Abbildung 4-2:** Schematische Darstellung der Laborapparatur für den Kreislaufreaktorbetrieb (WT bezeichnet den Wärmetauscher).

Das Verhältnis von zurückgeführtem  $\dot{V}_{\text{Rück}}$  zu eintretendem Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{ein}}$  wird als Kreislaufverhältnis  $\Psi$  bezeichnet<sup>2</sup>.

$$\Psi = \frac{\dot{V}_{\text{rück}}}{\dot{V}_{\text{ein}}} \quad (\text{Gleichung 4-1})$$

Eine ausreichende Rückvermischung zur Erzielung eines nahezu idealen Rührkesselverhaltens wird bei  $\Psi > 10$  erreicht [44]. Allgemein lässt sich für jede im Bilanzraum vorhandene Spezies  $i$  eine Stoffbilanz aufstellen, in der  $j$  Reaktionen mit Beteiligung von  $i$  Spezies ablaufen. Unter Annahme konstanter Dichte beschränkt sich im Kreislaufreaktor die Berechnung auf die Stoffbilanz (Gleichung 4-2).

$$\frac{dn_{i,\text{aus}}}{dt} = \dot{n}_{i,\text{ein}} - \dot{n}_{i,\text{aus}} + \sum_j \nu_{ij} r_j \quad (\text{Gleichung 4-2})$$

$\dot{n}_{i,\text{ein}}$  = Stoffmengenstrom der Komponente  $i$  am Reaktoreingang [mol/s]

$\dot{n}_{i,\text{aus}}$  = Stoffmengenstrom der Komponente  $i$  am Reaktorausgang [mol/s]

<sup>2</sup> Um eine Verwechslung mit der Verweilzeitsummenfunktion  $F(\Theta)$  zu vermeiden, wird in diesem Abschnitt der Fluss bzw. Volumenstrom mit  $\dot{V}$  bezeichnet.

Bei volumenkonstanten Reaktionen kann der Stoffmengenstrom durch den Volumenstrom  $\dot{V}$  und die Stoffmengenkonzentration  $c$  ersetzt werden.

$$V_R \frac{dc_{i,\text{aus}}}{dt} = \dot{V}_{\text{ein}} c_{i,\text{ein}} - \dot{V}_{\text{aus}} c_{i,\text{aus}} + V_R \sum_j \nu_{ij} r_j \quad (\text{Gleichung 4-3})$$

$$V_R = \text{Reaktorvolumen} \quad [\text{m}^3]$$

Beim kontinuierlich betriebenen idealen Rührkesselreaktor ist die Konzentration im Reaktor gleich der am Ausgang, so dass  $c_{i,\text{aus}} = c_i$  gilt. Ferner bleibt der Volumenstrom konstant. Durch Einführung der hydrodynamischen Verweilzeit  $\tau$  (Gleichung 4-4):

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad (\text{Gleichung 4-4})$$

lässt sich Gleichung 4-3 zu folgendem Ausdruck vereinfachen:

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{\tau} (c_{i,\text{ein}} - c_i) + \sum_j \nu_{ij} r_j \quad (\text{Gleichung 4-5}).$$

### 4.3 DRIFT-Spektroskopie

Mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie können Adsorbentien sowohl qualitativ als auch quantitativ bestimmt werden. In Voruntersuchungen konnte festgestellt werden, dass im Transmissionsmodus die Rußmasse entweder zu gering ist, um Effekte bzgl. der Oxidation zu beobachten. Auf der anderen Seite führte eine Erhöhung der Masse und damit der Schichtdicke dazu, dass die Intensität des IR-Signals zu gering ist, um definierte Banden zu beobachten. Daher wird auf die DRIFTS-Technik (Diffuse Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie) zurückgegriffen, bei der

der Infrarotstrahl über eine Anordnung von Spiegeln auf die Probenoberfläche geleitet wird. Die Strahlung wird von der Oberfläche und oberflächennahen Schichten unter Absorption reflektiert. Das reflektierte Licht wird durch einen Hohlspiegel gebündelt und wiederum über Spiegel auf den Detektor gelenkt. Die auf den Detektor auftreffende Strahlungsintensität wird als relatives Reflexionsvermögen  $R$  bezeichnet. Dieses ermittelt sich aus Verhältnis des absoluten Reflexionsvermögens der Probe  $R_P$  zum absoluten Reflexionsvermögen  $R_S$  einer nicht absorbierenden Referenzsubstanz nach folgender Gleichung 4-6:

$$R = \frac{R_P}{R_S} \quad \text{(Gleichung 4-6).}$$

Das Infrarotspektrum kann durch die Kubelka-Munk-Funktion beschrieben werden, bei der Absorption und Streuung der Probe relativ zueinander beschrieben werden. Allerdings wird bei den hier durchgeführten Untersuchungen der Ruß bzw. die Ruß/Katalysator-Mischung ohne Verdünnungsmittel eingesetzt, um hinreichende Effekte hinsichtlich der Oxidation des Rußes bzw. des Kontakts zwischen Katalysator und Ruß zu untersuchen. Somit besitzt die Probe stets eine sehr niedrige Eigenreflektivität (nahezu schwarzer Körper), so dass in der vorliegenden Arbeit Streueffekte innerhalb der Probe vernachlässigt werden können. Damit lässt sich das DRIFT-Spektrum ausreichend durch den Anteil der Absorption ( $-\log R$ ) beschreiben.

Die verwendete Hochtemperatur-DRIFTS-Zelle (P/N 0030-103) verfügt über eine Gaszufuhr und erlaubt somit in-situ-Analysen. Der Probenträger besteht aus Korund und hat einen Innendurchmesser bzw. eine Höhe von jeweils 5 mm. In diesem ist ein NiCr-Ni-Thermoelement angebracht, das sich zentral auf einer Höhe von etwa 4 mm befindet. Dieses Thermoelement wird auch für die Steuerung der Heizung des Trägers verwendet. Die Zelle sowie die verwendete DRIFTS-Optik (P/N 0030-012) stammen von der Firma Spectra Tech (Shelton, USA). Das bei den Untersuchungen verwendete FTIR-Spektrometer ist vom Typ Nicolet 5700 (Thermo Electron, Waltham, USA). Um ein günstiges Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten, werden für ein Spektrum 1500 Einzelspektren mit einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  akkumuliert. Als Standard zur Aufnahme eines Hintergrundspektrums wird ein selbst konzipierter, polierter Edelstahlspiegel (Höhe ca. 1 mm) verwendet, der auf dem Probenträger platziert wird. Die Spektren werden bei  $50^\circ\text{C}$  Probentemperatur und bei einem Gesamtvolumenstrom von 500 ml/min aufgenommen.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Darstellung und Charakterisierung des verwendeten Modellrußes

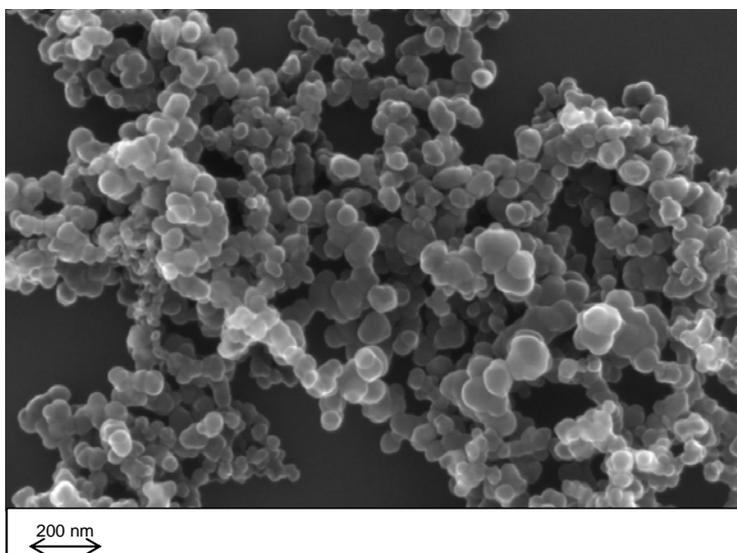
#### 5.1.1 Darstellung des Modellrußes

Der verwendete Modellruß wird mit Hilfe einer Propen/Sauerstoff-Flamme in einem Diffusionsbrenner erzeugt. Die dazu verwendete Apparatur ist in der Literatur beschrieben [71,72]. Der so generierte Ruß besteht zu 98,8 Ma.-% (94,0 mol-%) aus Kohlenstoff, zu 0,7 Ma.-% (0,5 mol-%) aus Sauerstoff und zu 0,5 Ma.-% (5,5 mol-%) aus Wasserstoff [71]. Hierbei ist vernachlässigt, dass der Ruß 2,6 Ma.-% an adsorbierten Spezies enthält (vgl. Thermogramm im Anhang, Abbildung D-1), wobei es sich hauptsächlich um adsorbierte Kohlenwasserstoffe handelt (nicht näher charakterisiert). Diese geringe Beladung an adsorbierten Spezies ist für die hier durchgeführten Untersuchungen von Vorteil, da Sekundäreffekte, wie etwa die Oxidation von Kohlenwasserstoffen, die zu erheblichen Temperaturspitzen führen könnte, zu vernachlässigen sind. Solche Sekundärreaktionen könnten zu Fehlinterpretationen führen.

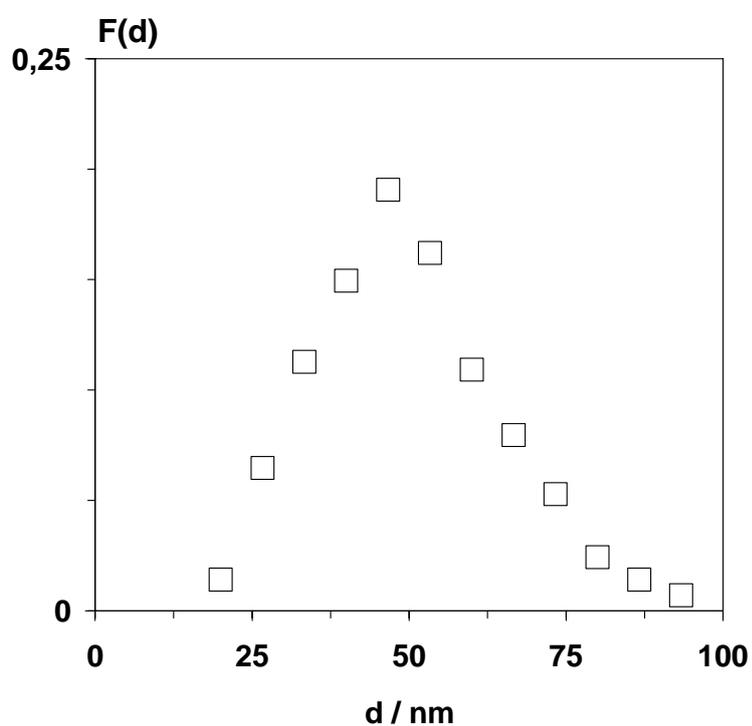
#### 5.1.2 Charakterisierung des Modellrußes

Der selbst generierte Ruß wird mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert, um die Verteilung der Durchmesser der Primärpartikel zu bestimmen. Die Entwicklung des Durchmessers mit fortschreitendem Rußumsatz kann einen Hinweis auf den Mechanismus der Rußoxidation und die Oberflächenentwicklung liefern (vgl. Abschnitt 3.1.1). In Abbildung 5-1 ist eine rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme des Modellrußes dargestellt. Das hierfür verwendete Elektronenmikroskop des Typs LEO Gemini stammt von der Firma LEO (Oberkochen). Die Elektronenquelle ist eine Feldemissionskathode mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und die Auflösungsgrenze liegt bei 10 nm. Zur Ermittlung der Größenverteilung der Rußprimärpartikel wird daraus eine statistisch sinnvolle Partikelanzahl von ca. 160 Partikeln ausgemessen. Der so bestimmte

häufigste Durchmesser beläuft sich auf rund 50 nm und liegt damit im Größenbereich von realem Dieselruß [4].

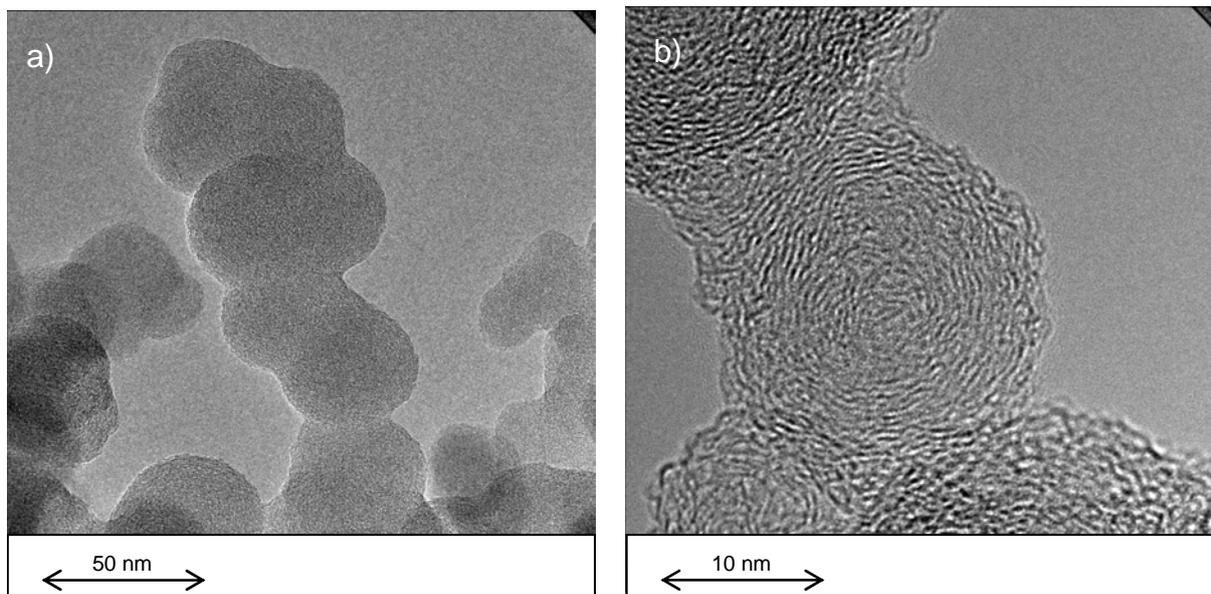


**Abbildung 5-1:** REM-Aufnahme des frischen Rußes ( $U = 10$  kV).



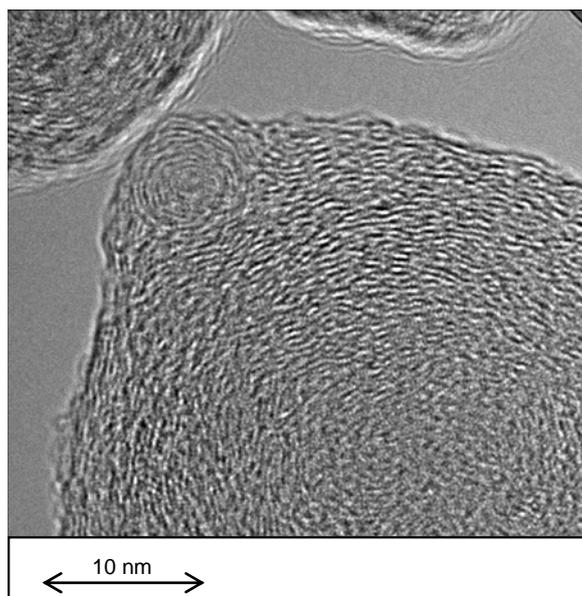
**Abbildung 5-2:** Verteilung der (aus Abbildung 5-1) ausgemessenen Durchmesser der Rußprimärpartikel des frischen Rußes (□).

Die Primärpartikel liegen allerdings nicht als einzelne Teilchen, sondern vielmehr agglomeriert vor. Bei höherer Auflösung wird die für Ruß typische fadenförmige Agglomeration deutlich, bei der die einzelnen Partikel verwachsen, aber dennoch erkennbar sind (Abbildung 5-3 a). Die hochauflösenden transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (HRTEM, High Resolution Transmission Electron Microscopy) werden mit einem Gerät des Typs CM200 FEG (Beschleunigungsspannung 200 kV) der Firma Philips (Koninklijke, Niederlande) erstellt. Die Auflösungsgrenze liegt bei 0,2 nm.



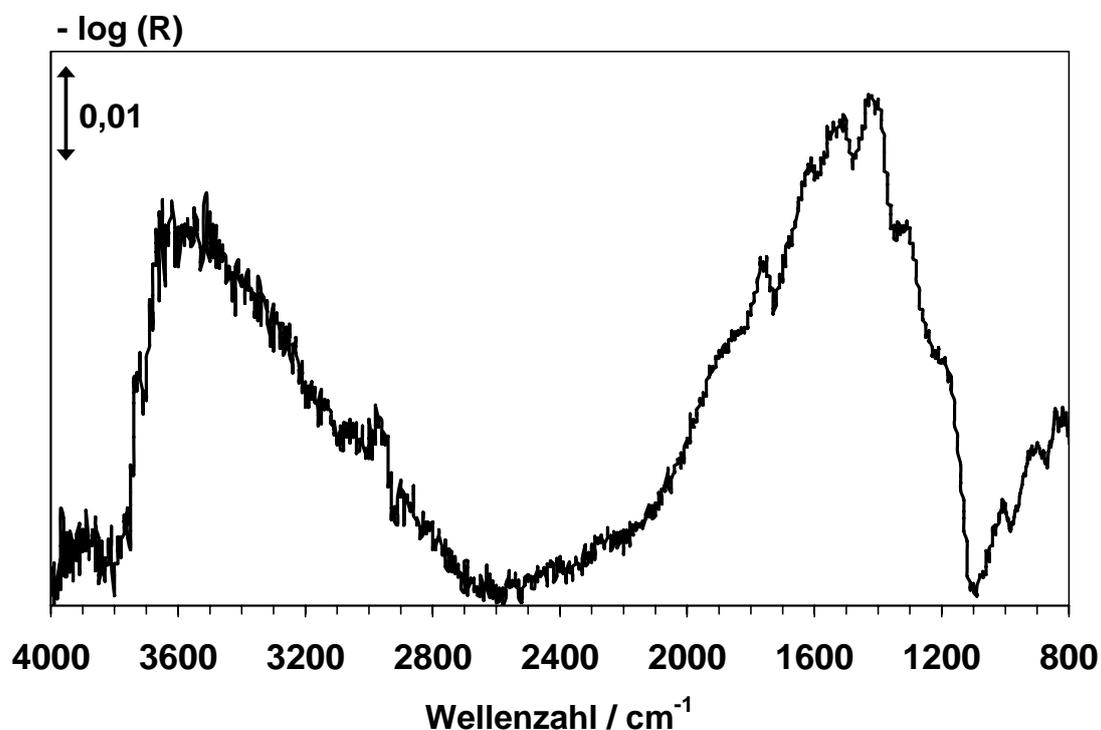
**Abbildung 5-3:** HRTEM-Aufnahmen des reinen Rußes: Agglomeration (a) und Verwachsen der schalenförmig aufgebauten Rußprimärpartikel (b); ( $U = 200$  kV).

Die Primärpartikel hingegen sind hauptsächlich schalenförmig aufgebaut, und es sind deutlich graphitische, aber röntgenamorphe Bereiche erkennbar (sh. Abbildung 5-3 b). Die Struktur der Partikel ist diskontinuierlich. Kleine, unregelmäßig verteilte Schichten, die sog. BSU (engl. Basic Structural Units [73]) bilden graphitartige Domänen aus. Die einzelnen Primärpartikel sind durch Verwachsen (linke Seite der Abbildung b) bzw. durch van-der-Waals-Kräfte (unten, Mitte) oder durch Koagulation (Abbildung 5-4) agglomeriert.



**Abbildung 5-4:** HRTEM-Aufnahme des reinen Rußes: Koagulation ( $U = 200$  kV).

Zur Bestimmung der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen des Rußes wird die DRIFT-Spektroskopie (sh. Abschnitt 4.3) herangezogen. Die erhaltenen Absorptionsbanden sind sehr breit und daher stark überlagert. In Abbildung 5-5 ist das Spektrum des frischen Rußes dargestellt.

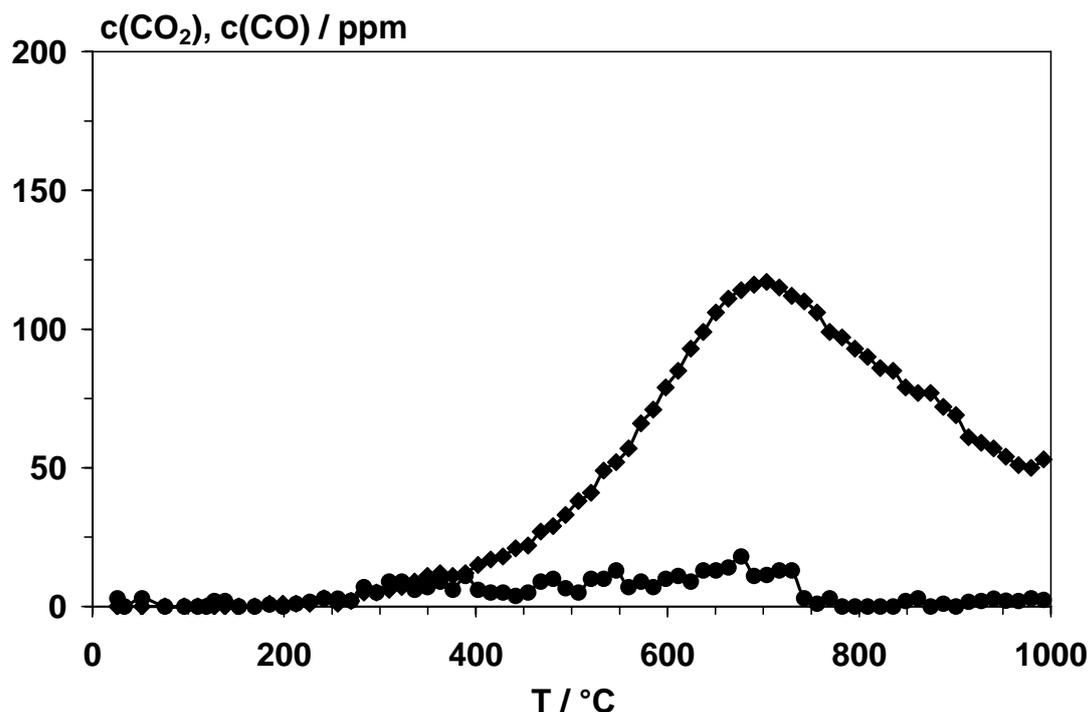


**Abbildung 5-5:** DRIFT-Spektrum des Rußes, aufgenommen in Ar-Inertgasatmosphäre ( $F_{\text{Ges}} = 500$  ml/min) bei  $50^\circ\text{C}$  (Auflösung  $4$   $\text{cm}^{-1}$ , 1500 scans).

Im DRIFT-Spektrum von Ruß sind drei Energiebereiche der Absorption zu unterscheiden. Im Bereich von 800 bis 1100  $\text{cm}^{-1}$  sind vorwiegend Gitterschwingungen des C-Körpers und C-H-Deformationsschwingungen von hochsubstituierten, kondensierten Aromaten zu finden. Dagegen sind von 1100 bis 2600  $\text{cm}^{-1}$  die Banden der C-O- bzw. C-C-Valenzschwingungen und O-H-Deformationsschwingungen vertreten. Eine sehr breite Bande wird im Bereich bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  sichtbar. Diese lässt auf Hydroxylgruppen schließen, die Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können. Im Festkörper absorbieren diese Gruppen über ein breites Spektrum. Die exakte Zuordnung der beobachteten Banden ist in Abschnitt 7.1.2 gegeben.

Zur quantitativen Bestimmung der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen wird die TPD-Technik herangezogen (vgl. Abschnitt 4.1.1). Hierfür wird die unbehandelte Probe im Inertgasstrom (Ar) von Raumtemperatur mit einer Rate von 10 K/min auf 1000°C gebracht. Der Gesamtvolumenstrom beträgt dabei 500 ml/min, und es werden 0,120 g Ruß eingesetzt. Da der verwendete Ruß nicht zu 100 % aus Kohlenstoff besteht (vgl. Abschnitt 5.1.1) entspricht die Einwaage von 0,120 g Ruß nicht exakt einer Stoffmenge 10 mmol. Es wird aber dennoch vereinfachend die molare Masse von 12 g/mol angenommen, da der Fehler von rund 3 % (adsorbierte Spezies) im Bereich der Reproduzierbarkeit liegt. Das TPD-Spektrum des frischen Rußes ist in Abbildung 5-6 gegeben.

Im Verlauf der TPD am frischen Ruß ist eine deutliche CO-Entwicklung zu erkennen, die bei 250°C beginnt und bei ca. 700°C ein Maximum besitzt. Im Fall des CO<sub>2</sub> hingegen ist kein klares Konzentrationsmaximum zu beobachten. Integral werden bei dieser TPD am frischen Ruß bezogen auf die Anfangsrußmasse 0,77  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  CO und 0,09  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  CO<sub>2</sub> desorbiert. Die CO-Bildung ist auf den thermischen Zerfall von chinonartigen, phenolischen, Carbonyl- bzw. Ether-Gruppen zurückzuführen, während die kaum merkliche CO<sub>2</sub>-Bildung auf Säureanhydride, Lactone und Carbonsäuregruppen schließen lässt [74,75]. Das Vorhandensein dieser Gruppen wird auch durch die DRIFTS-Experimente bestätigt.



**Abbildung 5-6:** Konzentrationsverlauf von CO (◆) bzw. CO<sub>2</sub> (●) während der TPD an frischem Ruß ( $m(C) = 0,120$  g,  $F_{Ges} = 500$  ml/min (Ar),  $\Delta T/\Delta t = 10$  K/min).

### 5.1.3 Entwicklung der Rußeigenschaften im Verlauf der Oxidation

Die Hauptreaktion bei der simultanen Umsetzung von Ruß und NO<sub>x</sub> im sauerstoffreichen Dieselabgas ist die Rußoxidation mittels Sauerstoff. Um die Entwicklung der Rußeigenschaften, wie etwa Primärpartikeldurchmesser, BET-Oberfläche oder Anzahl und Art der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen zu ermitteln, werden Rußproben hergestellt, die einen Rußumsatzgrad ( $X(C)$ ) von 25, 50 und 75 % aufweisen. Zur Darstellung der oxidierten Proben wird jeweils 1,0 g des frischen Rußes in 6 Vol.-% O<sub>2</sub>, 94 Vol.-% N<sub>2</sub> mit einer Rate von 1,5 K/min von 150°C beginnend aufgeheizt, bis der gewünschte Rußumsatzgrad erreicht ist. Dieser wird durch Integration der detektierten CO<sub>x</sub>-Menge verfolgt (sh. Abschnitt 4.1.2).

Anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen werden wiederum die Partikeldurchmesser ausgezählt. Dabei ist festzustellen, dass sich die Größenverteilung der Primärpartikel mit Anstieg des Rußumsatzes nicht merklich ändert. Zudem wird mit Hilfe der N<sub>2</sub>-Physisorption die S<sub>BET</sub>-Oberfläche der oxidierten Rußproben bestimmt; diese steigt mit zunehmendem Rußumsatz vor allem zu Beginn der Reaktion stark an (Tabelle 5-1).

**Tabelle 5-1:** Entwicklung der BET-Oberfläche in Abhängigkeit vom Rußumsatzgrad.

X(C) / %	0	25	50	75
$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2/\text{g})$	91	385	484	544

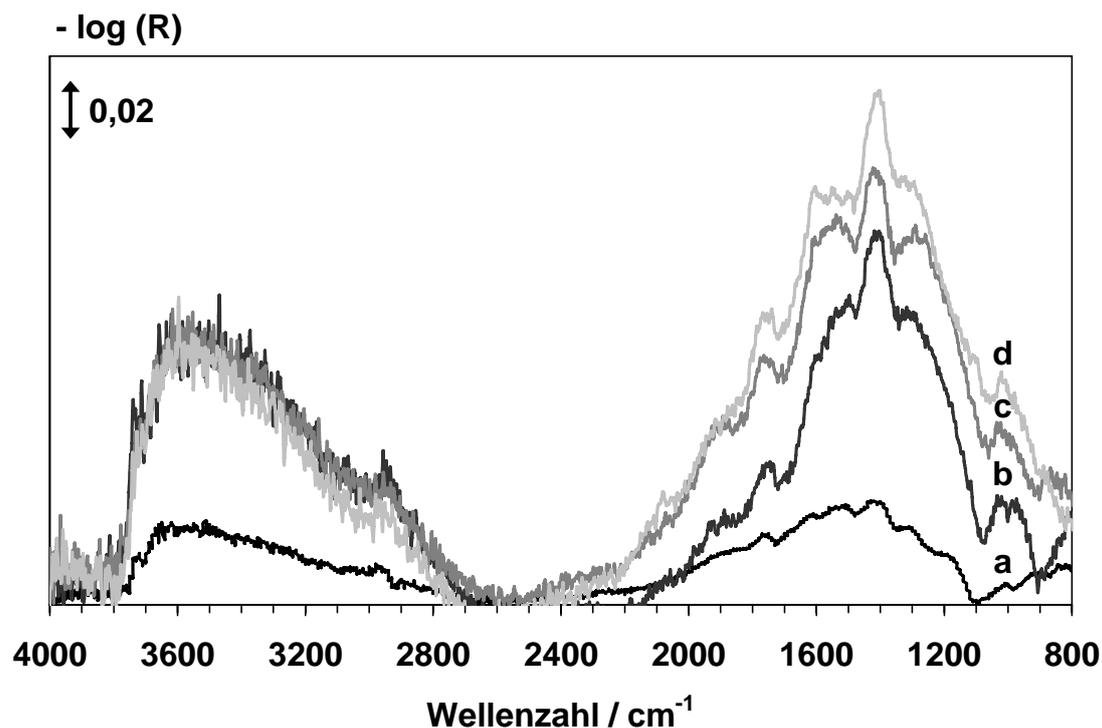
Ein Teil der sauerstoffhaltigen Oberflächenkomplexe des Rußes entsteht bereits bei der Bildung des Rußes, wie aus Abbildung 5-6 hervorgeht. Um den Einfluss der oxidativen Vorbehandlung auf die Anzahl der jeweiligen Gruppen zu überprüfen, wird wiederum die TPD-Technik analog der Vorgehensweise beim frischen Ruß eingesetzt (Tabelle 5-2).

**Tabelle 5-2:** Bei der TPD bis zur Temperatur von 1000°C desorbierte Stoffmengen an CO bzw. CO<sub>2</sub>. Die flächenbezogenen Angaben sind aus Tabelle 5-1 abgeleitet; die Einwaage beträgt jeweils 0,120 g.

X(C) / %	0	25	50	75
n(CO) / (mmol/g)	0,77	3,36	3,56	3,96
n(CO <sub>2</sub> ) / (mmol/g)	0,09	0,37	0,32	0,28
n(CO <sub>x</sub> ) / (mmol/g)	0,86	3,73	3,88	4,24
$\frac{n(\text{CO}_x)}{S_{\text{BET}}} / (\mu\text{mol}/\text{m}^2)$	9,4	9,7	8,0	7,8

Hierbei ist zum einen zu bemerken, dass stets eine deutlich größere Menge an CO als an CO<sub>2</sub> desorbiert wird. Zum anderen wird deutlich, dass die auf die BET-Oberfläche des Rußes normierte Menge an desorbiertem CO<sub>x</sub> nahezu unabhängig vom Rußumsatzgrad ist, allenfalls schwach sinkt.

Die oxidierten Proben werden auch mittels DRIFT-Spektroskopie untersucht. Dabei ist in Einklang mit Tabelle 5-2 mit steigendem Umsatzgrad des Rußes eine Zunahme der Absorption aller Banden im Bereich von 1100 bis 2600 cm<sup>-1</sup> zu erkennen (sh. Abbildung 5-7). Bei höherer Energie (2600 bis 4000 cm<sup>-1</sup>) ist dagegen unter den nachbehandelten Rußproben kein Unterschied bemerkbar.



**Abbildung 5-7:** DRIFT-Spektren des frischen Rußes (a), des ex-situ zu 25 % (b), zu 50 % (c) und zu 75% (d) aktivierten Rußes, aufgenommen in Ar-Inertgasatmosphäre ( $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min}$ ) bei  $50^\circ\text{C}$  ( $m(\text{C}) = 10 \text{ mg}$ , Auflösung  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 1500 scans).

Die Oxidation des frischen Rußes wird auch in-situ verfolgt. Hierzu wird der Gesamtvolumenstrom bei  $500 \text{ ml/min}$  gehalten, und als Balance dient Argon. Zur Detektion von  $\text{CO}_x$  wird die unter Abschnitt 4.1 beschriebene Analytik verwendet. Zum einen wird bei  $50^\circ\text{C}$  in der DRIFTS-Probenkammer frischer Ruß 80 Minuten mit 6 Vol.-%  $\text{O}_2$  behandelt. Daraufhin ist im DRIFT-Spektrum keine Veränderung zu erkennen (ohne Abbildung). Darüber hinaus wird frischer Ruß bei hoher Temperatur oxidiert. Der frische Ruß (Spektrum a in Abbildung 5-8) wird mit einer Rate von  $700 \text{ K/min}$  im Inertgasstrom auf  $720^\circ\text{C}$  aufgeheizt und 3 min bei dieser Temperatur belassen. Nach Abkühlen auf  $50^\circ\text{C}$  im Inertgasstrom wird ein Spektrum erhalten, das sich praktisch nicht von a) unterscheidet (daher ohne Abbildung). Daraufhin wird der Ruß unter 6 Vol.-%  $\text{O}_2$ , 94 Vol.-% Ar von  $50^\circ\text{C}$  mit einer Rate von  $20 \text{ K/min}$  auf  $560^\circ\text{C}$  erhitzt, 12 min bei  $560^\circ\text{C}$  gehalten und dann im Inertgasstrom wiederum auf  $50^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dadurch wird ein Oxidationsgrad von ca. 40 % erhalten. Das nun aufgezeichnete Spektrum ist in Abbildung 5-8 mit b gekennzeichnet. Dabei wird deutlich, dass vor allem die Banden bei  $1230$ ,  $1330$  und  $1420 \text{ cm}^{-1}$  stark anwachsen.



Temperatur für 3 min konstant gehalten. Nach Abkühlen auf 50°C wird Spektrum c erhalten. Durch diese TPD verlieren alle Banden wieder an Intensität und es zeigt sich wiederum der Trend, dass die Banden bei 1200 bis 1420  $\text{cm}^{-1}$  im Verhältnis stärker abnehmen als die des Bereichs von 1530 bis 1900  $\text{cm}^{-1}$ . Abschließend wird der verbliebene Ruß wie oben beschrieben vollständig oxidiert, um die Kohlenstoff-Bilanz zu schließen. Die während der einzelnen Phasen detektierten Mengen an  $\text{CO}_x$  sind in Tabelle 5-3 zusammengefasst.

**Tabelle 5-3:** Beim in-situ-DRIFTS-Versuch detektierte Mengen an  $\text{CO}_x$  ( $m_0 = 10 \text{ mg}$ ).

	n(CO)	n(CO <sub>2</sub> )
	/ (mmol/g)	
TPD am frischen Ruß (bis 720°C)	0,3	0,2
Oxidation (6 Vol.-% O <sub>2</sub> , 94 Vol.-% Ar, 560°C)	9,7	24,9
TPD nach Oxidation (bis 720°C)	0,8	0,2
Oxidation (6 Vol.-% O <sub>2</sub> , 94 Vol.-% Ar, 560°C)	8,9	38,3

Während im Verlauf der TPD das Hauptprodukt CO ist, liegt die Selektivität bei der Oxidation deutlich auf der Seite des CO<sub>2</sub>. Im Vergleich zu den Daten der TPD-Untersuchungen fallen die hier desorbierten CO<sub>x</sub>-Mengen im Verhältnis geringer aus. Dennoch wird im TPD-Schritt nach der Oxidation des in-situ-DRIFTS-Experiments ein deutliches Ansteigen der desorbierten CO-Menge festgestellt (vgl. Tabelle 5-2).

## 5.2 Darstellung und Charakterisierung des Modellkatalysators $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

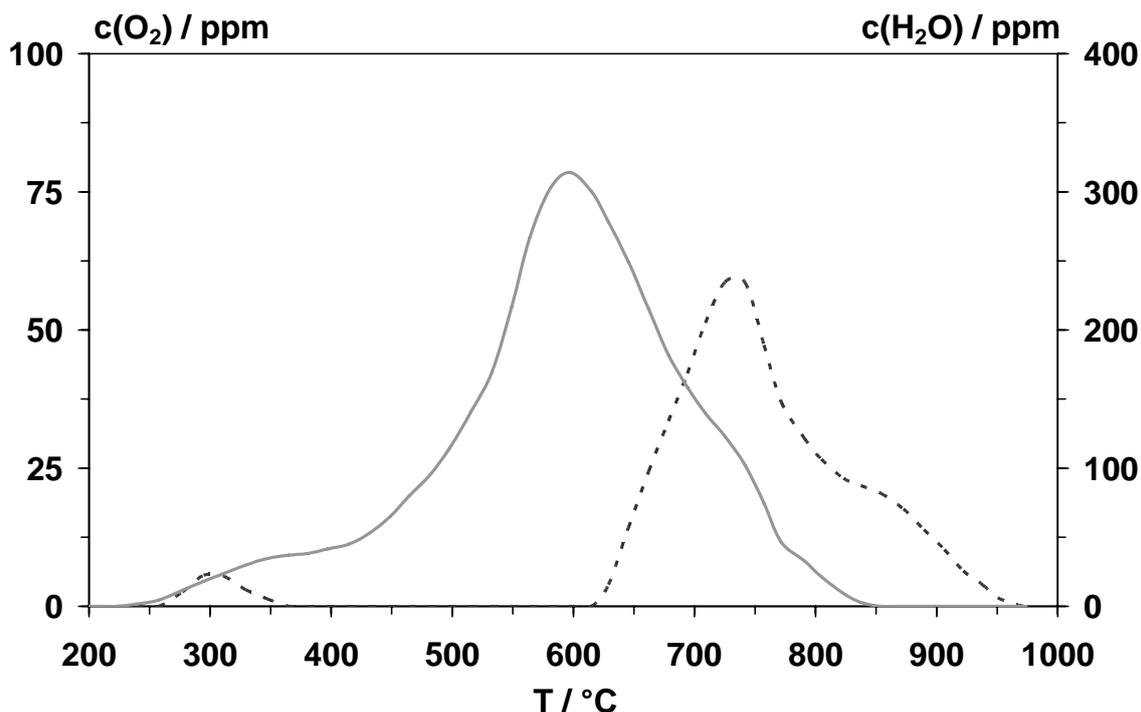
### 5.2.1 Darstellung des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Der Modellkatalysator  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in der thermodynamisch stabilen Modifikation Hämatit wird mittels der PVA-Methode hergestellt, bei der eine wässrige Lösung von 9 Ma.-% Polyvinylalkohol mit einer wässrigen Eisennitrat-Lösung vermischt wird, so dass das molare Verhältnis von Eisenkation zu VA-Monomer 2 beträgt. Die Lösung wird langsam eingeeengt, der verbleibende Rückstand bei  $250^\circ\text{C}$  getrocknet und anschließend gemörsert. Das so erhaltene Material wird schließlich 5 Stunden lang bei  $600^\circ\text{C}$  an Luft kalziniert. Die  $S_{\text{BET}}$ -Oberfläche beläuft sich auf  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ . Zur Verifizierung der Hämatitmodifikation wird das Material mittels Röntgendiffraktometrie untersucht (Diffraktometer Typ 501 von der Firma Siemens, Karlsruhe). Das entsprechende Diffraktogramm ist im Anhang wiedergegeben (Abbildung B-1), wobei die gefundenen Reflexe mit den Literaturdaten übereinstimmen [76]. Der mittlere hydrodynamische Radius der gemörserten Probe wird mittels Laserlichtbeugungsspektrometrie (Sympatec Helos, Clausthal) zu  $7 \mu\text{m}$  bestimmt. Das auf diese Weise hergestellte „Bulk- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ “ wird im Unterschied zum nanoskaligen Material (Abschnitt 5.2.3) im Folgenden nur als  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bezeichnet.

### 5.2.2 Charakterisierung des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Wie bereits in Abschnitt 3.1.2 deutlich wurde, liegt die Aufgabe des Katalysators vermutlich in der Bereitstellung von Sauerstoff. Um die Wechselwirkung zwischen gasförmigem Sauerstoff und der  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche zu untersuchen, wird eine  $\text{O}_2$ -TPD durchgeführt. Diese sollte direkte Hinweise auf den Sauerstoffübertrag vom Katalysator auf den Ruß liefern können.

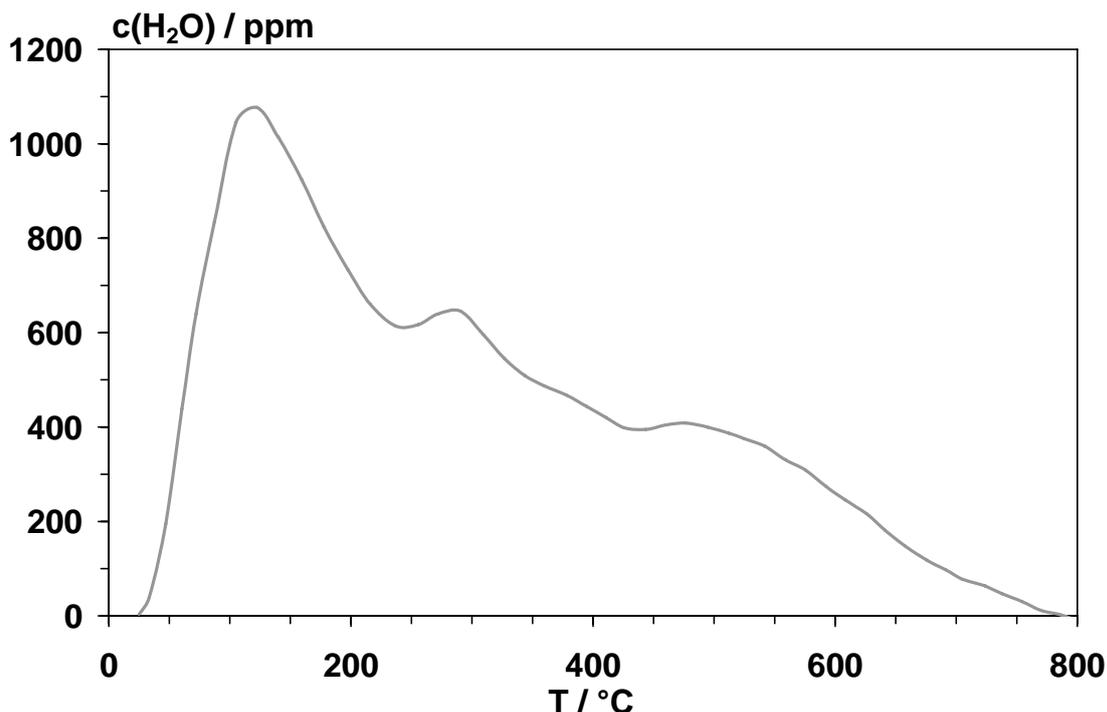
Da nach einer Sorptionsphase bei Raumtemperatur keine  $\text{O}_2$ -Desorption bei Temperaturerhöhung zu erkennen ist, wird in einem weiteren Versuch die Sorptionstemperatur erhöht. Hierbei wird das Material 40 Minuten lang bei  $500^\circ\text{C}$  ausgeheizt, wobei  $39,8 \mu\text{mol H}_2\text{O}$  detektiert werden (vgl. Abbildung 5-10). Anschließend wird bei einer Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  sorbiert (2 Vol.-%  $\text{O}_2$ , Balance Ar, 150 min) und danach so lange gespült, bis die  $\text{O}_2$ -Konzentration auf null gefallen ist. Hiernach folgt die TPD mit einer Rate von  $10 \text{ K}/\text{min}$  bis  $1000^\circ\text{C}$ . Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 5-9 dargestellt.



**Abbildung 5-9:** Konzentrationsverlauf von  $O_2$  (- -) und  $H_2O$  (—) während der  $O_2$ -TPD an  $\alpha\text{-Fe}_2O_3$  (Vorbehandlung: 40 min,  $T = 500^\circ\text{C}$ ;  $O_2$ -Exposition: 150 min,  $T = 200^\circ\text{C}$ ,  $c(O_2) = 2$  Vol.-%; TPD:  $\Delta T/\Delta t = 10$  K/min;  $m(\alpha\text{-Fe}_2O_3) = 15,0$  g, Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 500$  ml/min).

Während der TPD werden integral  $19,6 \mu\text{mol } O_2$ , entsprechend  $1,3 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$  und  $140,3 \mu\text{mol } H_2O$  ( $9,4 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$ ) freigesetzt. Die  $O_2$ -Konzentration zeigt bei  $300^\circ\text{C}$  ein Maximum von ca. 10 ppm, bevor eine breite Desorptionsbande bei  $740^\circ\text{C}$  folgt, die bei  $850^\circ\text{C}$  eine Schulter aufweist. Die  $H_2O$ -Konzentration durchläuft bei etwa  $600^\circ\text{C}$  ein Maximum.

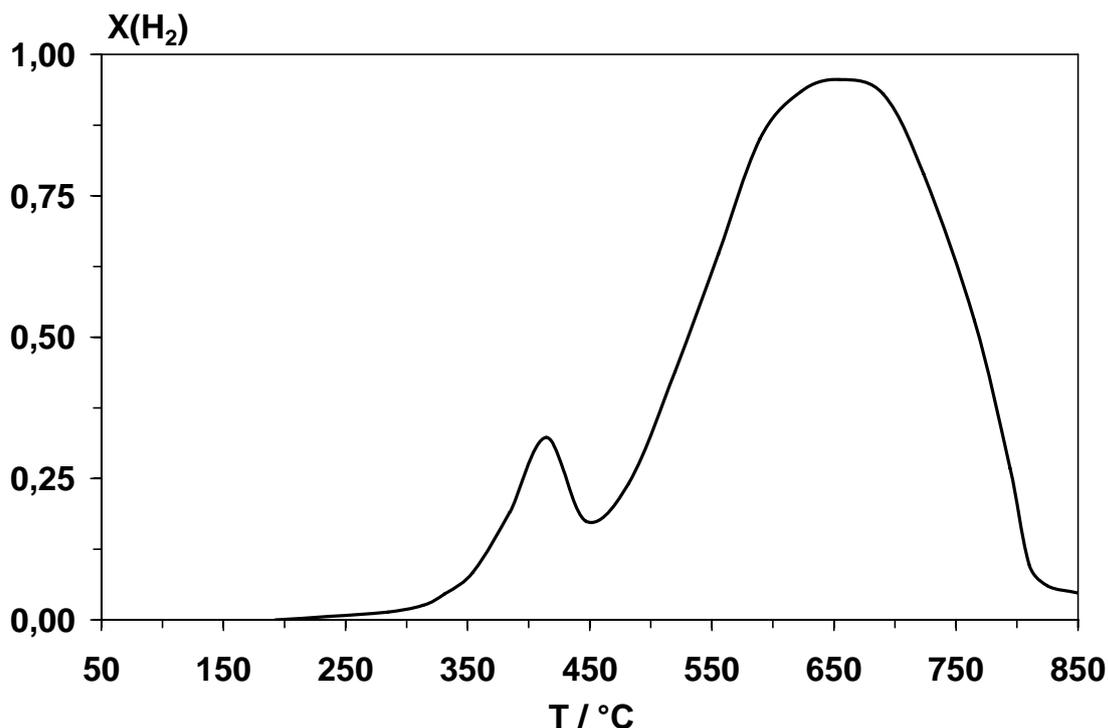
Die Anzahl der OH-Gruppen des Katalysators wird ebenfalls durch die TPD-Methode bestimmt, wobei  $10,0$  g (frisches)  $\alpha\text{-Fe}_2O_3$  ohne eine Vorbehandlung im Inertgasstrom (Ar) von  $500$  ml/min mit einer Rate von  $10$  K/min von Raumtemperatur auf  $800^\circ\text{C}$  aufgeheizt werden (Abbildung 5-10). Der Konzentrationsverlauf von  $H_2O$  weist mehrere Maxima auf. Die größte Konzentration ist mit  $1100$  ppm bei  $125^\circ\text{C}$  zu finden; bei  $290^\circ\text{C}$  sind es  $670$  ppm und bei  $475^\circ\text{C}$  ist mit  $440$  ppm ein weiteres Maximum zu beobachten. Im Vergleich zu Abbildung 5-9 ist in diesem Fall keine ausgeprägte Konzentrationsspitze bei  $600^\circ\text{C}$  zu finden.



**Abbildung 5-10:** Konzentrationsverlauf von  $\text{H}_2\text{O}$  während der  $\text{H}_2\text{O}$ -TPD an  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $m(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 10,0 \text{ g}$ ,  $\Delta T/\Delta t = 10 \text{ K/min}$ , Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min}$ ).

Insgesamt werden im Verlauf der TPD  $729 \mu\text{mol H}_2\text{O}$  ( $73 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$ ) detektiert. Das entspricht einer Menge von  $146 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$  bzw.  $0,02 \text{ mol}_{\text{OH}}/\text{mol}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  OH-Funktionen. Bis zur Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  werden etwa  $59 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$   $\text{H}_2\text{O}$  desorbiert. Die Differenz von  $13,9 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$  liegt in der gleichen Größenordnung wie die bei der  $\text{O}_2$ -TPD (Abb. 5-9) desorbierte Menge von  $9,4 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$  nach dem Ausheizen bei  $500^\circ\text{C}$ . Eine Sauerstoffdesorption ist nicht zu detektieren.

Da in der Literatur als möglicher Mechanismus bei der katalysierten Rußoxidation ein Reduktions-/Reoxidationszyklus diskutiert wird (vgl. Abschnitt 3.1.2), wird die Redoxaktivität von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mittels  $\text{H}_2$ - und  $\text{CO}$ -TPR (vgl. Abschnitt 4.1.3) evaluiert. Im Fall der  $\text{H}_2$ -TPR werden  $29 \text{ mg}$  ( $0,182 \text{ mmol}$ )  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (entsprechend  $20 \text{ mg Fe}^{3+}$ ) von Raumtemperatur mit einer Rate von  $20 \text{ K/min}$  auf  $850^\circ\text{C}$  in  $5,0 \text{ Vol.-% H}_2$  gebracht. Hierbei wird auf eine Vorbehandlung verzichtet, da adsorbierte Spezies (wie etwa  $\text{H}_2\text{O}$ ) in diesem Fall nicht stören. Der Gesamtfluss beträgt dabei  $100 \text{ ml/min}$ , und als Balance dient  $\text{N}_2$ . Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 5-11 abgebildet, wobei in dieser Darstellung der Umsatz an  $\text{H}_2$  gegen die Temperatur aufgetragen ist.

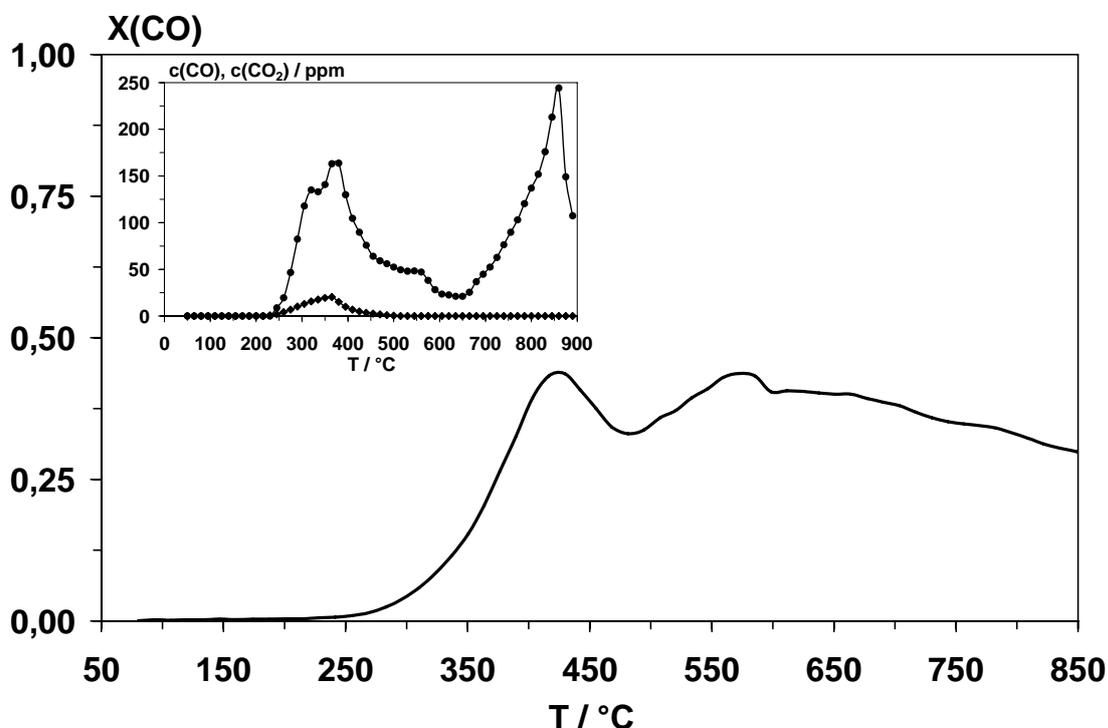


**Abbildung 5-11:** Umsatzkurve von H<sub>2</sub> während der H<sub>2</sub>-TPR an  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $m(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 29 \text{ mg}$ ,  $c(\text{H}_2) = 5,0 \text{ Vol.-%}$ , Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 100 \text{ ml/min}$ ,  $\Delta T/\Delta t = 20 \text{ K/min}$ ).

Die Reduktion des Katalysators beginnt bereits bei 230°C und im weiteren Verlauf sind zwei Banden erkennbar. Ein erstes Umsatzmaximum findet sich bei einer Temperatur von 415°C. Ein zweiter, sehr viel deutlicherer H<sub>2</sub>-Verbrauch ist zwischen ca. 450°C bis 800°C zu finden. Dabei entspricht die Fläche der TT-Bande (Tieftemperatur) etwa einer umgesetzten H<sub>2</sub>-Menge von 0,06 mmol und die der Hochtemperaturbande (HT) von ungefähr 0,48 mmol. Das feste Reaktionsprodukt wird mittels Röntgendiffraktometrie als elementares Eisen identifiziert. Um Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reduktion ziehen zu können, ist es sinnvoll, die umgesetzte Reduktionsmittelmenge in einem Molenbruch anzugeben. Im ersten Reaktionsschritt (bis 450°) sind also 0,33 mol<sub>H<sub>2</sub></sub>/mol<sub>Kat</sub> und im zweiten Schritt 2,64 mol<sub>H<sub>2</sub></sub>/mol<sub>Kat</sub> umgesetzt worden. Daraus wird ersichtlich, dass das  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in einem ersten Schritt vollständig zu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Gleichung 5-1) und in der Folge zum elementaren Eisen reduziert wurde (Gleichung 5-2) [77].



Da CO ein Produkt der Rußoxidation darstellt, wird auch eine CO-TPR durchgeführt. Hierfür werden 72 mg (0,449 mmol) frisches  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (entsprechend 50 mg  $\text{Fe}^{3+}$ ) bei einem Gesamtvolumenstrom von 100 ml/min von Raumtemperatur auf 900°C mit einer Rate von 20 K/min in 6 Vol.-%  $\text{O}_2$ , 94 Vol.-% Ar aufgeheizt. Diese Temperatur wird 13 Minuten lang konstant gehalten, um adsorbierte Spezies (z.B.  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{CO}_3^{2-}$ ), die das Messergebnis verfälschen könnten, zu entfernen. Diese Vorbehandlung wird in sauerstoffhaltiger Atmosphäre durchgeführt, um die Disproportionierung des Katalysators zu vermeiden [78]. Nach Abkühlen auf 50°C wird das Material bei einer CO-Konzentration von 0,7 Vol.-% und Ar als Balance mit einer Rate von 10 K/min linear bis auf 850°C aufgeheizt (Abbildung 5-12).



**Abbildung 5-12:** Umsatzkurve von CO (—) während der CO-TPR an  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $m(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 72 \text{ mg}$ , 0,7 Vol.-% CO, Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 100 \text{ ml/min}$ ,  $\Delta T/\Delta t = 10 \text{ K/min}$ ); Nebenbild: Konzentrationsverlauf von CO (◆) und  $\text{CO}_2$  (●) bei der Vorbehandlung ( $c(\text{O}_2) = 6 \text{ Vol.-%}$ , Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 100 \text{ ml/min}$ ,  $\Delta T/\Delta t = 20 \text{ K/min}$ ).

Auch im Fall der CO-TPR ist eine Reduktion des Katalysators bei relativ niedriger Temperatur (ebenfalls 230°C) zu erkennen. Oberhalb des TT-Maximums bei etwa 410°C tritt allerdings kein definiertes Maximum mehr auf; es ist vielmehr eine kontinuierliche  $\text{CO}_2$ -Bildung bzw. Reduktion des Katalysators zu bemerken, so dass

bei Beendigung des Experiments die Reduktion noch nicht abgeschlossen ist. Bis zur Temperatur von 480°C werden 161,7  $\mu\text{mol CO}$  entsprechend 0,36  $\text{mol}_{\text{CO}}/\text{mol}_{\text{Kat}}$  umgesetzt, was wiederum auf die Reduktion zum  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  schließen lässt. Im weiteren Verlauf bis 850°C werden dann 480,5  $\mu\text{mol CO}$  (1,07  $\text{mol}_{\text{CO}}/\text{mol}_{\text{Kat}}$ ) zu  $\text{CO}_2$  oxidiert. Das feste Reaktionsprodukt wird wiederum als eine Mischung von elementarem Eisen und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  identifiziert. Während der Vorbehandlung ist die Desorption von 0,2  $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{Kat}} \text{CO}_x$  vom Katalysator zu erkennen, die sehr wahrscheinlich auf die Adsorption von  $\text{CO}_2$  aus der Raumluft zurückzuführen ist.

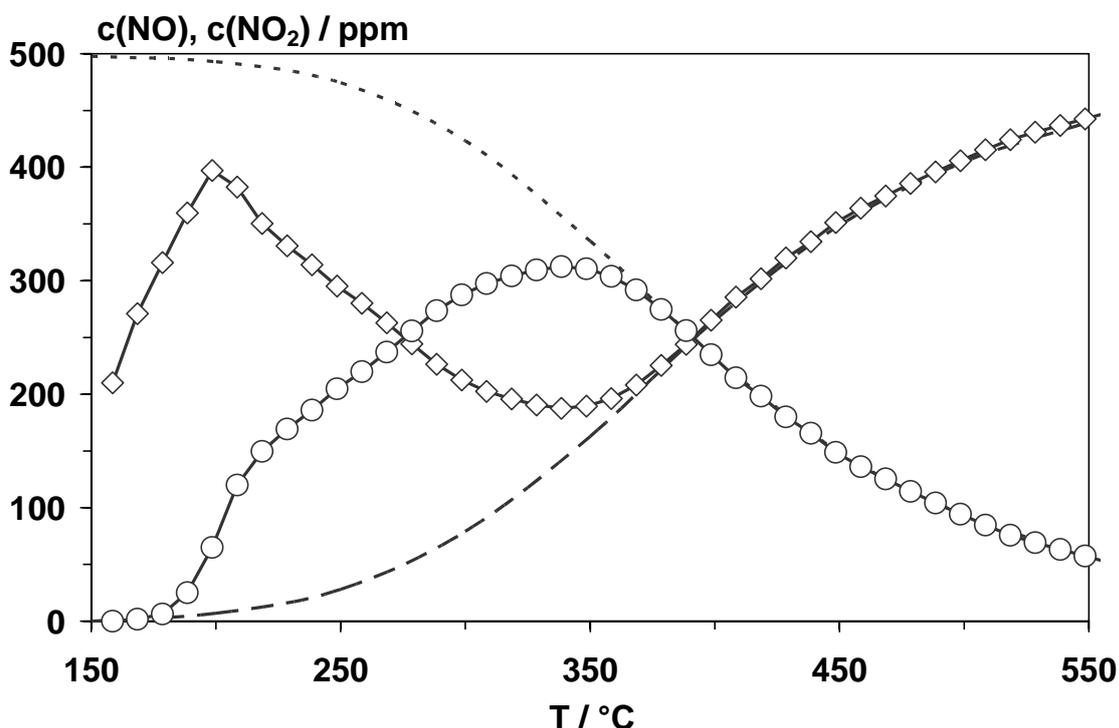
### 5.2.3 Darstellung des nanoskaligen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Zur Untersuchung des Kontakts und dessen Entwicklung während der katalysierten Rußoxidation wird ein nanoskaliges Eisenoxid eingesetzt. Dieses Material ist aufgrund der wesentlich geringeren Partikelgröße in den HRTEM-Aufnahmen von den Rußpartikeln unterscheidbar. Hierfür wird Eisenpentacarbonyl ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) in eine laminare  $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{O}_2$ -Flamme eingedüst und in dieser zersetzt [79]. Die  $S_{\text{BET}}$ -Oberfläche wird zu 130  $\text{m}^2/\text{g}$  bestimmt. Mit Hilfe der PMS-Technik (engl. Particle Mass Spectrometer) werden die Durchmesser der Primärpartikel zwischen drei bis acht Nanometer ermittelt, zudem werden auch einige Agglomerate mit Durchmessern zwischen 30 und 40 nm gefunden. Diese Partikel besitzen hoch geordnete  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Domänen, wie durch TEM bestätigt werden konnte [79].

## 5.3 Voruntersuchungen zur Umsetzung von Ruß und $\text{NO}_x$

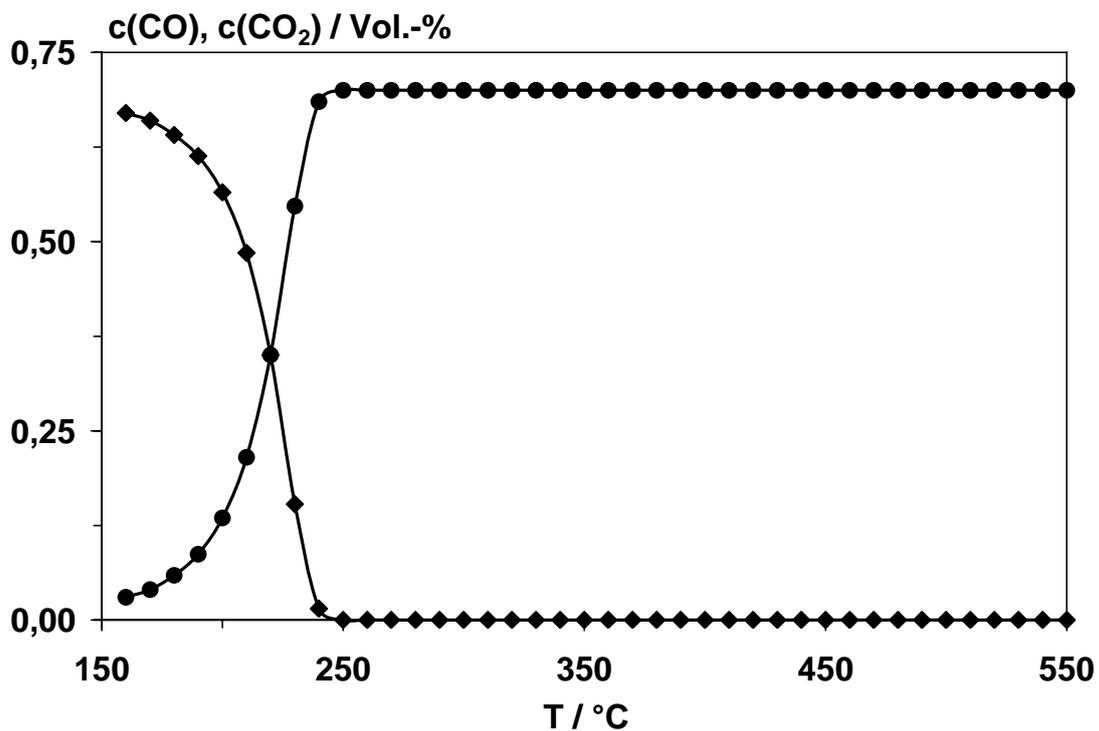
Die katalysierte Umsetzung von Ruß und  $\text{NO}_x$  im sauerstoffhaltigen Diesel-Modellabgas kann prinzipiell durch Parallel- und Folgereaktionen überlagert sein. Zur Vermeidung von Fehlinterpretationen werden daher im Folgenden die NO-Oxidation, die CO-Oxidation und die NO/CO-Reaktion in Ab- und Anwesenheit des Katalysators untersucht. Dabei werden jeweils die gleichen Reaktionsbedingungen wie bei den nachfolgenden TPO-Untersuchungen in Anwesenheit des Rußes (Abschnitt 5.4) eingestellt. Für die Voruntersuchungen werden jeweils 3,194 g (20 mmol)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bei einem Gesamtvolumenstrom von 500 ml/min von 150°C mit einer Rate von 1,5 K/min auf 650°C angehoben. Dabei beträgt die  $\text{O}_2$ -Konzentration 6 Vol.-% und als Balance dient Argon (sh. Abschnitt 4.1.2). Die Konzentration an NO beträgt 500 ppm und die an CO 0,7 Vol.-%. Die Raumgeschwindigkeit (S.V.) beträgt dabei jeweils etwa 10000  $\text{h}^{-1}$ .

In Anwesenheit von Sauerstoff kann prinzipiell NO zu NO<sub>2</sub> oxidiert werden. Ohne Katalysator ist im gesamten Temperaturbereich keine nennenswerte Bildung von NO<sub>2</sub> ( $c(\text{NO}_2) < 20$  ppm) zu verzeichnen. In Anwesenheit des Katalysators wird dagegen im Temperaturintervall von 200°C bis 400°C NO effektiv zu NO<sub>2</sub> oxidiert. In Abbildung 5-13 ist der Konzentrationsverlauf von NO und NO<sub>2</sub> während der TPO an  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dargestellt. Zum Vergleich sind dort auch die thermodynamisch kontrollierten Konzentrationen angegeben. Diese werden mit der Computersoftware HSC, Version 2.0 (Outokumpo Research, ESM Software, Ohio, USA) berechnet. Dabei ist die Bildung von N<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O vernachlässigt, da diese Reaktionspfade hier nicht relevant sind. Unterhalb einer Temperatur von 200°C ist im Experiment ein Minderbefund an NO<sub>x</sub> zu verzeichnen, der auf die Adsorption von NO bzw. NO<sub>2</sub> am  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zurückzuführen ist. Im Temperaturbereich von 200 bis 340°C allerdings steigt die NO<sub>2</sub>-Konzentration steil an, bis das Konzentrationsmaximum bei 340°C (315 ppm) zu finden ist. Danach ist die Geschwindigkeit der NO-Oxidation so groß, dass das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird.



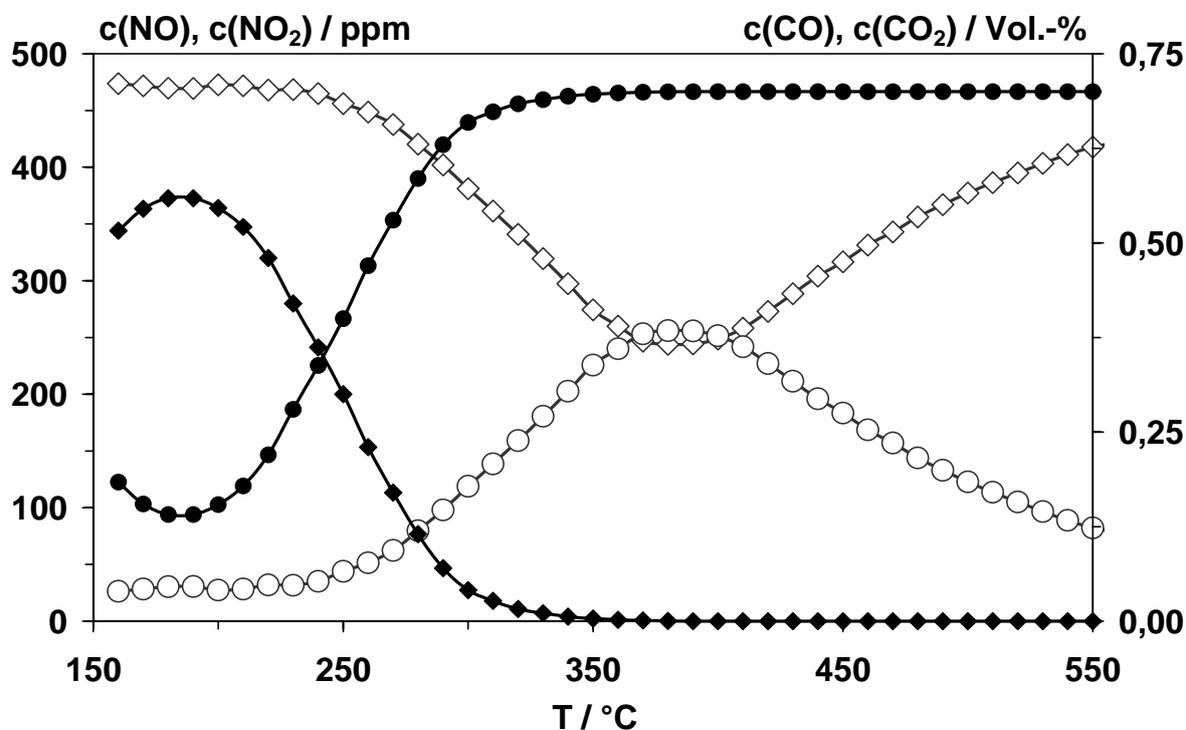
**Abbildung 5-13:** Konzentrationsverlauf von NO ( $\diamond$ ) und NO<sub>2</sub> ( $\circ$ ) während der TPO an  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und die mittels HSC ermittelten thermodynamischen Daten an NO (— —) bzw. NO<sub>2</sub> (- -) ( $m(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 3,194$  g,  $c(\text{O}_2) = 6,0$  Vol.-%,  $c(\text{NO}_x) = 500$  ppm, Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 500$  ml/min,  $\Delta T/\Delta t = 1,5$  K/min).

Da CO ein wesentliches Rußoxidationsprodukt darstellt, wird auch die Reaktion von CO und Sauerstoff in An- und Abwesenheit des Katalysators untersucht. Hierfür wird eine CO-Konzentration von 0,7 Vol.-% verwendet, da im Fall der Oxidation des reinen Rußes diese (hohe) CO-Konzentration messbar ist (vgl. Abschnitt 5.4.1). In Abwesenheit des Katalysators wird kein CO-Umsatz beobachtet, während in dessen Anwesenheit bereits bei einer Temperatur von 245°C die vollständige CO-Konversion unter selektiver CO<sub>2</sub>-Bildung erreicht wird (Abbildung 5-14).



**Abbildung 5-14:** Konzentrationsverlauf von CO (◆) und CO<sub>2</sub> (●) während der TPO an  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $m(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 3,194 \text{ g}$ ,  $c(\text{O}_2) = 6,0 \text{ Vol.-%}$ ,  $c(\text{CO}) = 0,7 \text{ Vol.-%}$ , Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min}$ ,  $\Delta T/\Delta t = 1,5 \text{ K/min}$ ).

Die NO<sub>x</sub>-Reaktion am Ruß könnte auch durch die NO<sub>x</sub>-Reduktion mittels CO überlagert sein. Daher wird diese Reaktion ebenfalls untersucht. Weder mit noch ohne Katalysator ist eine NO<sub>x</sub>-Reduktion zu bemerken. Ferner ist ohne Katalysator auch keine NO- bzw. CO-Oxidation zu erkennen. Dagegen wird mit Katalysator CO analog des in Abbildung 5-14 beschriebenen Experiments selektiv zu CO<sub>2</sub> oxidiert (Abbildung 5-15). Dabei liegt die Temperatur der vollständigen CO-Konversion ca. 100°C höher als in Abwesenheit von NO<sub>x</sub> (vgl. Abbildung 5-15). Auf der anderen Seite ist auch die NO-Oxidation in Anwesenheit von CO stark zurückgedrängt, und bei höherer Temperatur ist die Reaktion wiederum thermodynamisch kontrolliert. Ferner ist bei niedriger Temperatur kein NO<sub>x</sub>-Minderbefund zu verzeichnen.

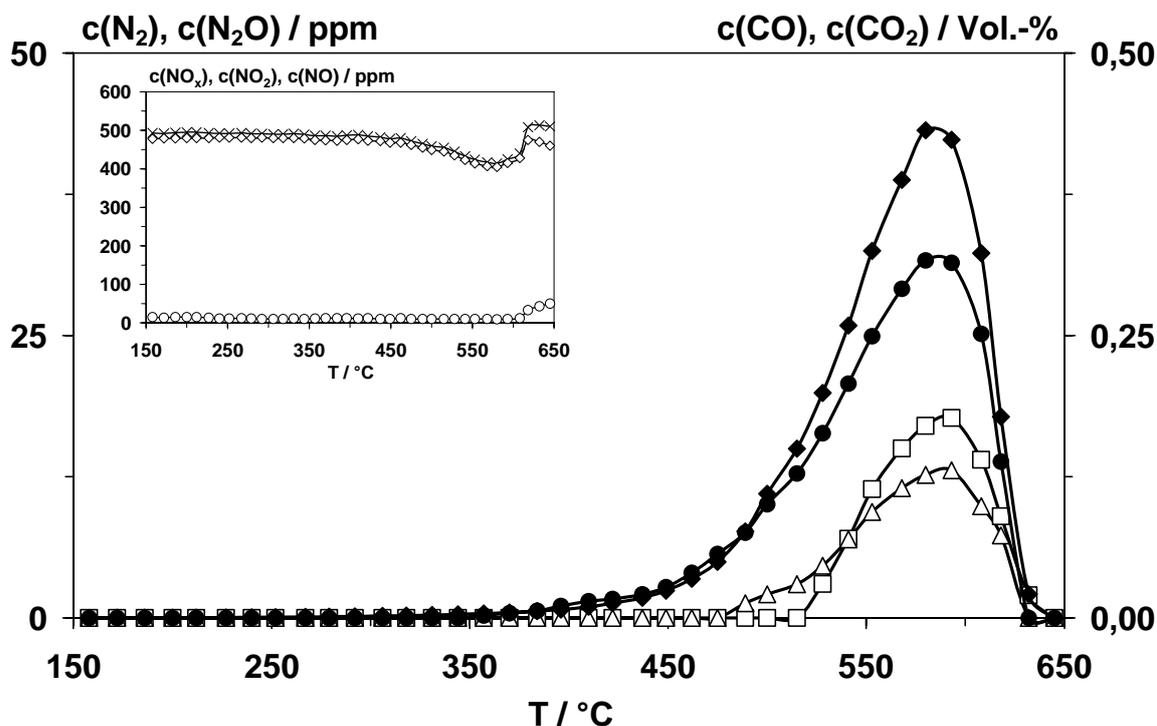


**Abbildung 5-15:** Konzentrationsverlauf von NO (◇) bzw. NO<sub>2</sub> (○) und CO (◆) bzw. CO<sub>2</sub> (●) während der TPO an α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $m(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 3,194 \text{ g}$ ,  $c(\text{O}_2) = 6,0 \text{ Vol.-%}$ ,  $c(\text{CO}) = 0,7 \text{ Vol.-%}$ ,  $c(\text{NO}_x) = 500 \text{ ppm}$ , Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min}$ ,  $\Delta T/\Delta t = 1,5 \text{ K/min}$ ).

## 5.4 Umsetzung von Ruß mit $\text{NO}_x$ und $\text{O}_2$

### 5.4.1 Nicht-katalysierte Ruß/ $\text{O}_2$ / $\text{NO}_x$ -Reaktion

Zur Untersuchung der unkatalysierten Umsetzung von Ruß und  $\text{NO}_x$  in Anwesenheit von Sauerstoff wird 0,120 g bzw. 10 mmol Rußgranulat ( $d = 125\text{-}250 \mu\text{m}$ , vgl. Abschnitt 4.1) mit 0,500 g gemörserter Quarzwolle verdünnt, um ein Durchzünden des Rußes aufgrund lokaler Wärmeentwicklung zu vermeiden. Die Bettlänge der Ruß/Quarzwolle-Schüttung beträgt 5,0 cm (entsprechend  $S.V. = 12000 \text{ h}^{-1}$ ). Die Konzentrationsverläufe des TPO-Experiments sind in Abbildung 5-16 wiedergegeben. Unter den eingestellten Bedingungen wird der Ruß im Temperaturintervall von 360 bis ca.  $650^\circ\text{C}$  umgesetzt.



**Abbildung 5-16:** Konzentrationsverlauf von  $\text{N}_2$  ( $\square$ ) bzw.  $\text{N}_2\text{O}$  ( $\triangle$ ) und  $\text{CO}$  ( $\blacklozenge$ ) bzw.  $\text{CO}_2$  ( $\bullet$ ) und im Nebensbild  $\text{NO}$  ( $\diamond$ ),  $\text{NO}_2$  ( $\circ$ ) bzw.  $\text{NO}_x$  ( $\times$ ) während der TPO an Ruß ( $m(\text{C}) = 0,120 \text{ g}$ ,  $c(\text{O}_2) = 6,0 \text{ Vol.-%}$ ,  $c(\text{NO}_x) = 500 \text{ ppm}$ , Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min}$ ,  $\Delta T/\Delta t = 1,5 \text{ K/min}$ ).

Hierbei ist ab ca.  $500^\circ\text{C}$  eine Reduktion von  $\text{NO}_x$  zu bemerken, die bei  $580^\circ\text{C}$  mit etwa 17 % ihr Maximum erreicht. Im Verlauf der TPO werden  $18 \mu\text{mol N}_2$  bzw.

15 µmol N<sub>2</sub>O gebildet. Damit beträgt die integrale N<sub>2</sub>-Selektivität 55 % und die N<sub>2</sub>O-Selektivität dementsprechend 45 %. Ferner ist bemerkenswert, dass kein NO<sub>2</sub> detektierbar ist, so lange Ruß vorhanden ist. Die Rußoxidation beginnt bereits oberhalb 350°C und die integrale CO<sub>2</sub>-Selektivität liegt bei 44 % (CO-Selektivität: 56 %). Besonders auffällig ist hierbei, dass alle Produkte im gleichen Temperaturintervall gebildet werden. So liegen alle Konzentrationsmaxima der Produkte N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und CO sowie das NO<sub>x</sub>-Konzentrationsminimum bei 580°C.

Um eine eventuelle Beeinflussung der Reaktion durch den Pelletiervorgang zu überprüfen, wird dieses TPO-Experiment mit Ruß durchgeführt, der nicht gepresst und nicht granuliert wurde, jedoch ebenfalls mit Quarzwolle verdünnt eingesetzt wird. Die dabei gefundenen Konzentrationsverläufe entsprechen denen in Abbildung 5-16.

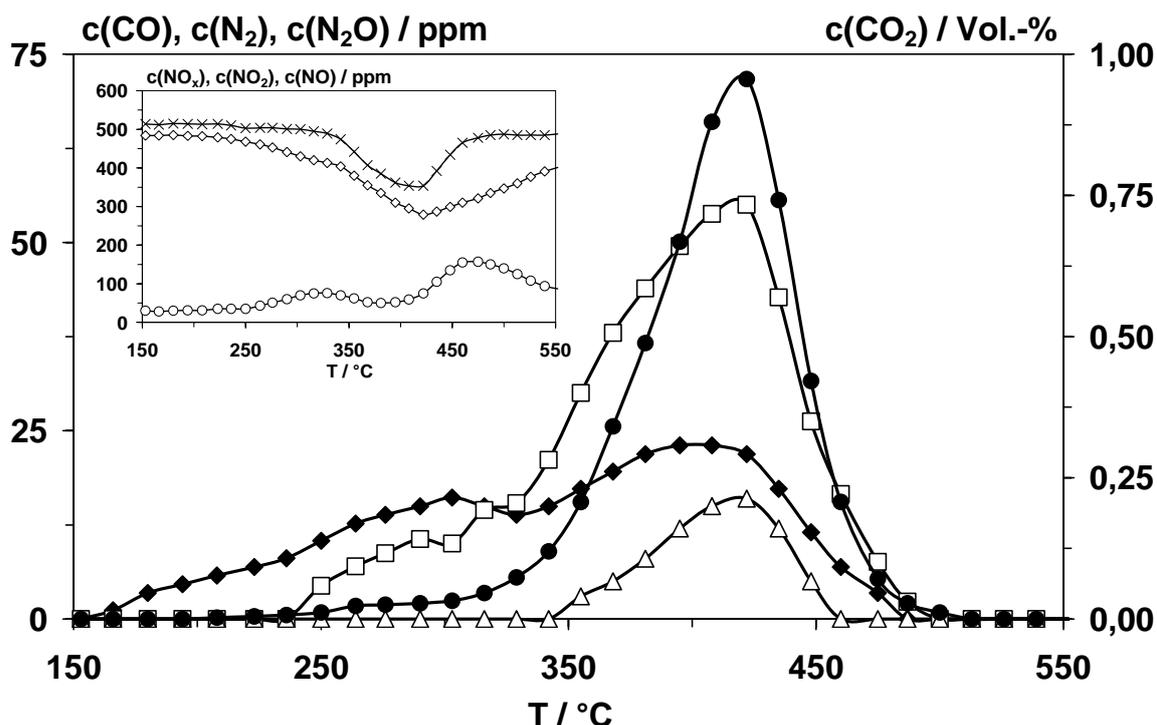
In einem weiteren Experiment wird nur die Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion untersucht bzw. auf die Anwesenheit von NO<sub>x</sub> verzichtet. Dabei ist festzustellen, dass NO<sub>x</sub> unter den vorliegenden Bedingungen keinen merklichen Einfluss auf die Rußoxidation mittels Sauerstoff ausübt, d.h. es werden zu Abbildung 5-16 sehr ähnliche CO- und CO<sub>2</sub>-Kurven erhalten.

#### **5.4.2 Katalysierte Ruß/O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Reaktion an α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

##### **5.4.2.1 Temperaturprogrammierte Oxidation bei Standardbedingungen**

Im vorliegenden Fall werden die gleichen Versuchsbedingungen wie im vorangegangenen Abschnitt eingestellt. Allerdings wird nun eine Mischung von 0,120 g (10 mmol) Ruß und 3,194 g (20 mmol) Katalysator verwendet (Abschnitt 4.1.2). Die Länge des Betts beträgt in diesem Fall 6,0 cm (S.V. = 10000 h<sup>-1</sup>).

Auch in Anwesenheit des Katalysators sind die Konzentrationsmaxima der Reaktionsprodukte sowie das NO<sub>x</sub>-Konzentrationsminimum bei der gleichen Temperatur (410°C) zu finden (Abbildung 5-17).



**Abbildung 5-17:** Konzentrationsverlauf von  $\text{N}_2$  (□) bzw.  $\text{N}_2\text{O}$  (△) und  $\text{CO}$  (◆) bzw.  $\text{CO}_2$  (●) und im Nebenbild  $\text{NO}$  (◇),  $\text{NO}_2$  (○) bzw.  $\text{NO}_x$  (×) während der TPO der Mischung von Ruß und  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $m(\text{C}) = 0,120 \text{ g}$ ,  $m(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 3,194 \text{ g}$ ,  $c(\text{O}_2) = 6,0 \text{ Vol.-%}$ ,  $c(\text{NO}_x) = 500 \text{ ppm}$ , Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min}$ ,  $\Delta T/\Delta t = 1,5 \text{ K/min}$ ).

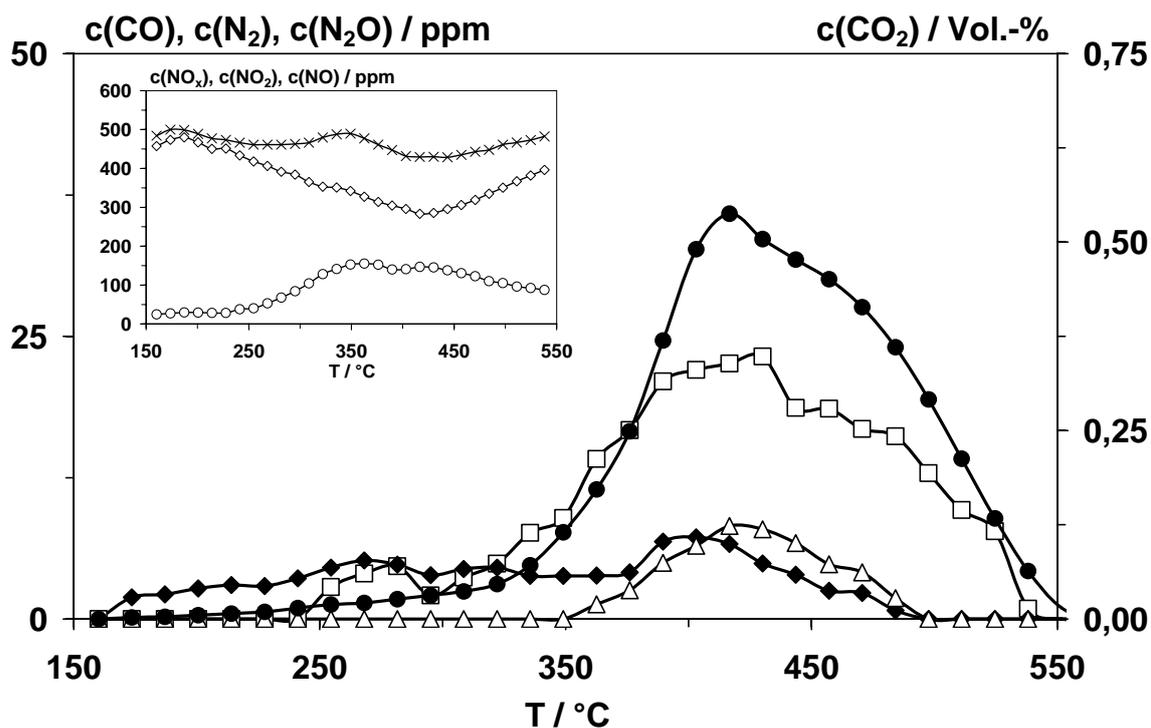
Aus Abbildung 5-17 wird deutlich, dass Stickstoff bereits ab einer Temperatur von  $240^\circ\text{C}$  gebildet wird, während eine  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung erst ab  $340^\circ\text{C}$  zu bemerken ist. Die im Verlauf der TPO gebildeten Stoffmengen an  $\text{N}_2$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}$  betragen  $83 \mu\text{mol}$  bzw.  $14 \mu\text{mol}$ , womit sich im Vergleich zum reinen Ruß sowohl ein höherer  $\text{NO}_x$ -Umsatz (ca. 29 % bei  $410^\circ\text{C}$ ) als auch eine sehr viel höhere integrale  $\text{N}_2$ -Selektivität von 86 % ergibt. Die Oxidation des Rußes wird im Temperaturintervall von 160 bis ca.  $500^\circ\text{C}$  beobachtet. Dabei setzt bei  $160^\circ\text{C}$  die Bildung von  $\text{CO}$  ein, während eine merkliche  $\text{CO}_2$ -Bildung erst bei  $230^\circ\text{C}$  zu verzeichnen ist. Die  $\text{CO}$ -Konzentration ist stets gering, während das Hauptprodukt  $\text{CO}_2$  mit einer integralen Selektivität von 99,4 % anfällt. Schließlich ist im Gegensatz zur TPO ohne Katalysator selbst in Anwesenheit von Ruß eine merkliche  $\text{NO}_2$ -Konzentration detektierbar. Dabei nähern sich die  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen oberhalb  $450^\circ\text{C}$  den thermodynamisch limitierten Werten an (vgl. Abschnitt 5.3).

Das Ergebnis der TPO in Abwesenheit von NO<sub>x</sub> ist dabei dem in Abbildung 5-17 dargestellten sehr ähnlich; lediglich das CO<sub>2</sub>-Konzentrationsmaximum ist um etwa 25 K zu höherer Temperatur verschoben. Dementsprechend ist die Rußoxidation erst bei 550°C abgeschlossen; die integrale CO<sub>2</sub>-Selektivität liegt dabei ebenfalls über 99 %.

Um zu überprüfen, ob am Katalysator eingespeichertes Nitrat zur Rußoxidation bzw. NO<sub>x</sub>-Reduktion beiträgt, wird der α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator vor der Präparation der Mischung im NO<sub>2</sub>-haltigen Gasstrom bei Raumtemperatur bis zur Sättigung behandelt. Die danach präparierte Mischung wird dann von Raumtemperatur einer TPO (6 Vol.-% O<sub>2</sub>, 500 ppm NO<sub>x</sub>) unterzogen. Dabei ist im Temperaturbereich von 60 bis 270°C zwar eine NO-Desorption jedoch keine N<sub>2</sub>- oder N<sub>2</sub>O-Bildung zu erkennen. Im weiteren Verlauf ist schließlich kein Unterschied zu dem in Abbildung 5-17 gezeigten Experiment zu bemerken (ohne Abbildung).

#### 5.4.2.2 Variierung des Preßdrucks bei der Präparation der Reaktionsmischung

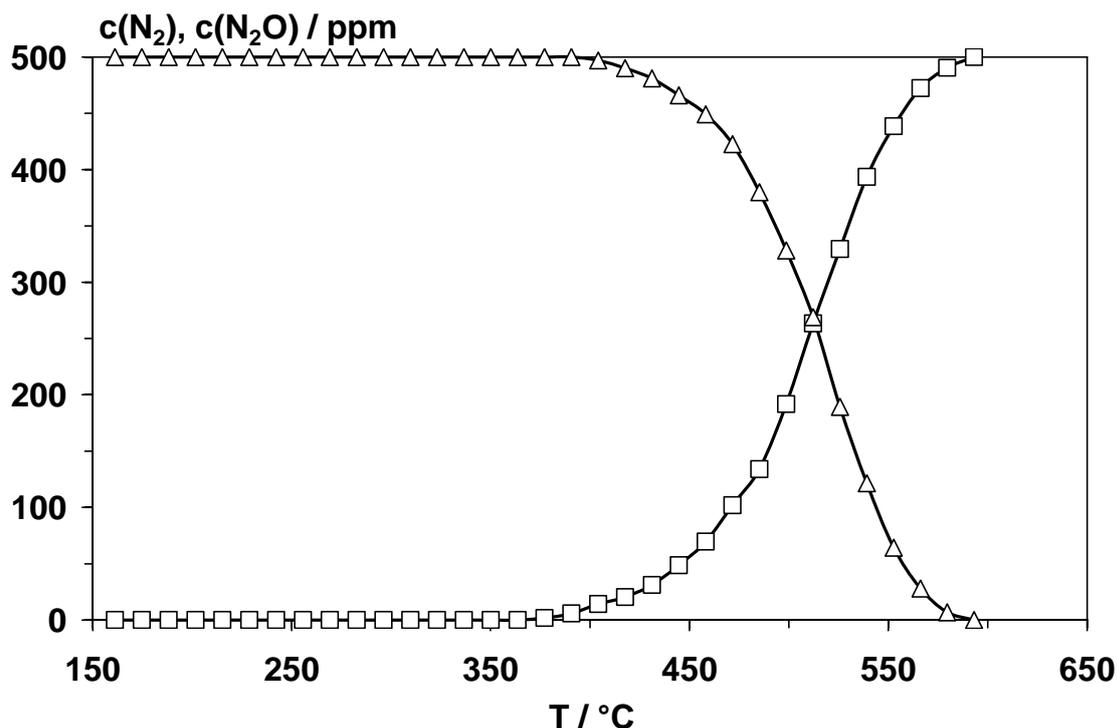
Wie in Abschnitt 3.1 bereits erläutert wurde, besitzt der Kontakt zwischen Katalysator und Ruß einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion. Daher werden zum einen Ruß und gemörsertes Katalysatorpulver in einem Präparateglas mit dem Spatel vermischt, um den schwachen Kontakt in einem realen DPF-System zu simulieren ("loose contact" vgl. [18]). Das Ergebnis dieses Experiments ist in Abbildung 5-18 gezeigt. Dabei verlaufen die Konzentrationen der Reaktionsprodukte unterhalb von 410°C ähnlich des unter Standardbedingungen durchgeführten Experiments (vgl. Abbildung 5-17), oberhalb dieser Temperatur fallen die Konzentrationen dagegen langsam ab, so dass die vollständige Oxidation des Rußes erst bei 560°C erreicht wird. Ferner ist die Selektivität bzgl. CO<sub>2</sub> ebenfalls größer als 99 %. Integral werden 49 µmol N<sub>2</sub> und 10 µmol N<sub>2</sub>O gebildet. Dies entspricht einer N<sub>2</sub>-Selektivität von 83 %. Im Gegensatz zu Abbildung 5-18 wird selbst in Anwesenheit von Ruß eine hohe Konzentration von NO<sub>2</sub> beobachtet, die bei 350°C ein Maximum aufweist (vgl. Abbildung 5-13), aber unterhalb der thermodynamischen Konzentrationen liegt.



**Abbildung 5-18:** Konzentrationsverlauf von  $\text{N}_2$  ( $\square$ ) bzw.  $\text{N}_2\text{O}$  ( $\triangle$ ) und  $\text{CO}$  ( $\blacklozenge$ ) bzw.  $\text{CO}_2$  ( $\bullet$ ) und im Nebenbild  $\text{NO}$  ( $\diamond$ ),  $\text{NO}_2$  ( $\circ$ ) bzw.  $\text{NO}_x$  ( $\times$ ) während der TPO der "loose contact"-Mischung von Ruß und  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $m(\text{C}) = 0,120 \text{ g}$ ,  $m(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 3,194 \text{ g}$ ,  $c(\text{O}_2) = 6,0 \text{ Vol.-%}$ ,  $c(\text{NO}_x) = 500 \text{ ppm}$ , Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min}$ ,  $\Delta T/\Delta t = 1,5 \text{ K/min}$ ).

#### 5.4.2.3 Substitution von $\text{NO}_x$ durch $\text{N}_2\text{O}$

Bei den bislang dargestellten Ergebnissen der TPO-Experimente ist bei der Reaktion von  $\text{NO}_x$  an Ruß in Anwesenheit von  $\text{O}_2$  immer  $\text{N}_2\text{O}$  als Reaktionsprodukt zu beobachten. Um die Wirkung von  $\text{N}_2\text{O}$  als Oxidationsmittel bzgl. des Rußes an der Ruß/Katalysator-Mischung zu überprüfen, wird eine TPO in Anwesenheit von 500 ppm  $\text{N}_2\text{O}$ , 6 Vol.-%  $\text{O}_2$  und Argon als Balance durchgeführt (Abbildung 5-19). Ferner wird die Reaktion von  $\text{N}_2\text{O}$  in Abwesenheit von Ruß am reinen Katalysator untersucht, da  $\text{N}_2\text{O}$  an diesem gespalten werden und somit zur  $\text{N}_2$ -Bildung beitragen könnte.



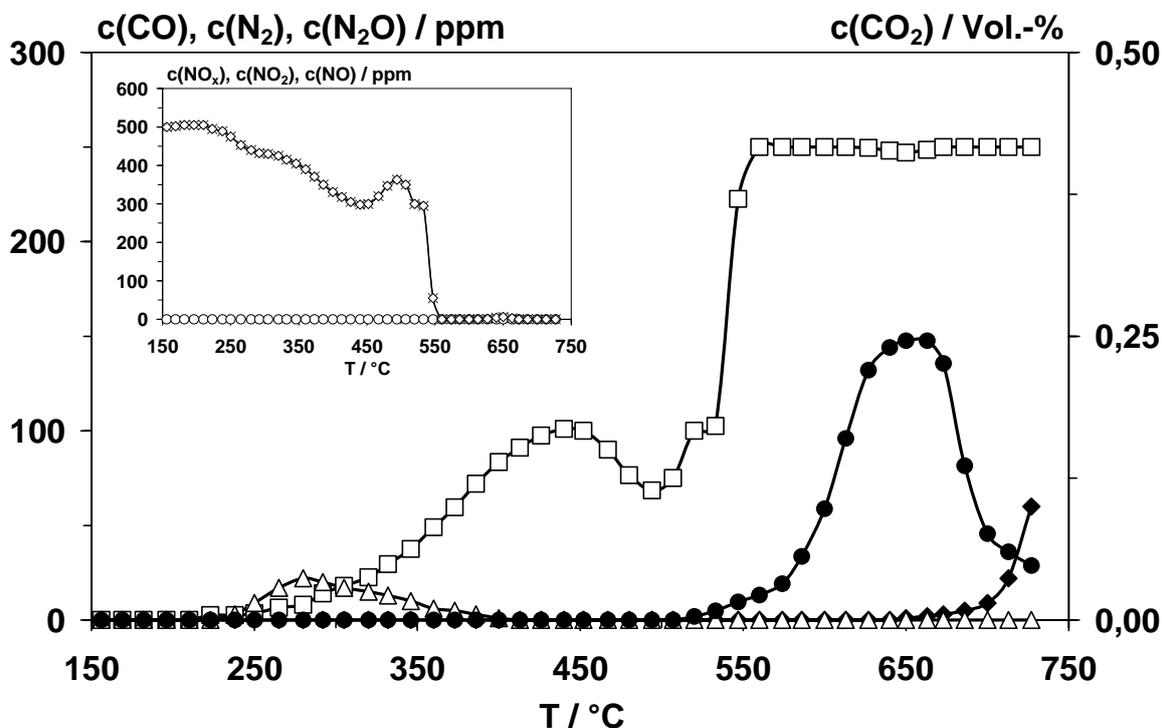
**Abbildung 5-19:** Konzentrationsverlauf von N<sub>2</sub> (□) bzw. N<sub>2</sub>O (△) während der N<sub>2</sub>O-TPO an α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $m(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 3,194 \text{ g}$ ,  $c(\text{O}_2) = 6,0 \text{ Vol.-%}$ ,  $c(\text{N}_2\text{O}) = 500 \text{ ppm}$ , Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min}$ ,  $\Delta T/\Delta t = 1,5 \text{ K/min}$ ).

Im ersten Fall konnte keine Beschleunigung der Rußoxidation durch das N<sub>2</sub>O festgestellt werden, da die CO<sub>x</sub>-Profile analog denen der katalysierten Rußoxidation verlaufen (vgl. Abbildung 5-17). Allerdings setzt die N<sub>2</sub>-Bildung erst bei etwa 400°C ein und hält auch nach der vollständigen Oxidation des Rußes (560°C) an. Da in Abwesenheit des Rußes ebenfalls dieser Verlauf der N<sub>2</sub>O- bzw. der N<sub>2</sub>-Konzentration erhalten wird, ist diese Beobachtung offensichtlich auf die Dissoziation des N<sub>2</sub>O am Katalysator zurückzuführen (Abbildung 5-19).

#### 5.4.2.4 Umsetzung in Abwesenheit von O<sub>2</sub>

Da auch NO als Oxidationsmittel für den Ruß wirken kann, wird eine TPO mit 500 ppm NO ohne O<sub>2</sub> an der Ruß/Katalysator-Mischung durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5-20 dargestellt. Hierbei ist ab 520°C eine CO<sub>2</sub>-Entwicklung zu erkennen, die bei ca. 650°C ihr Maximum erreicht. Oberhalb 650°C wird auch CO gebildet. Bemerkenswert ist die Entstehung von N<sub>2</sub>O im Temperaturbereich von 280°C, die ab etwa 400°C wieder zum Erliegen kommt. Dagegen ist bei 430°C ein

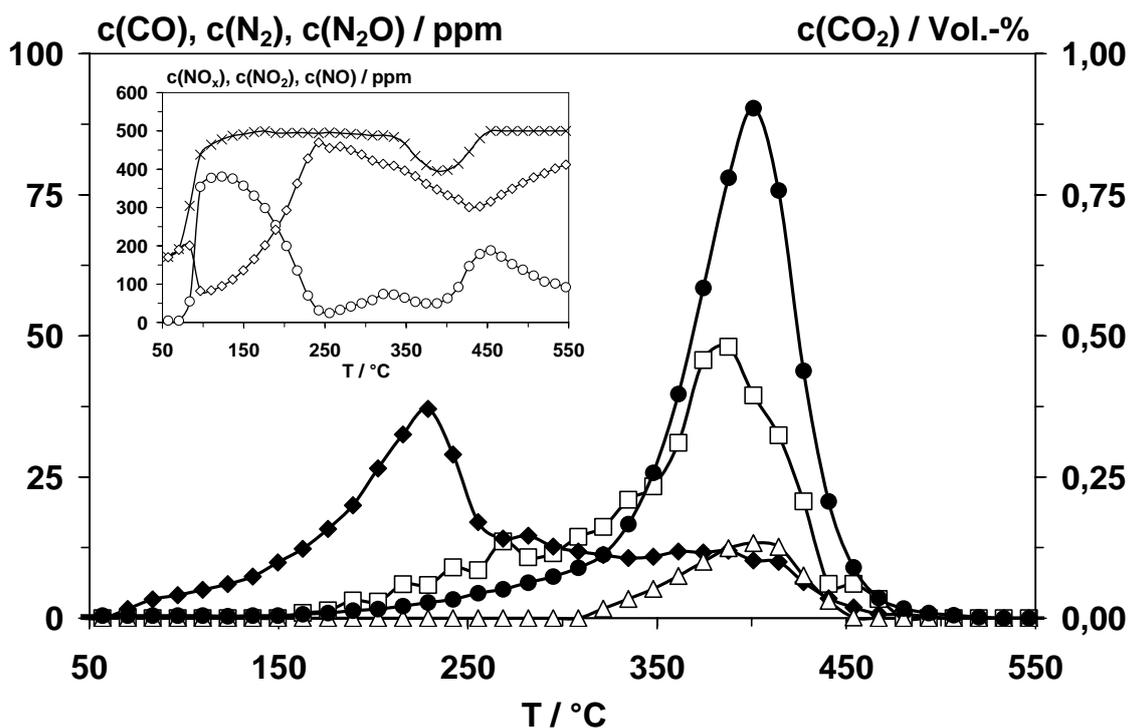
$\text{N}_2$ -Konzentrationsmaximum zu finden, während im weiteren Verlauf ab  $560^\circ\text{C}$  das  $\text{NO}$  sogar vollständig zu  $\text{N}_2$  umgesetzt wird. Dieses Verhalten ist auf die Reduktion des Katalysators durch den festen Kohlenstoff zurückzuführen (vgl. Abbildung 5-36). Am reduzierten Katalysator wird dann  $\text{NO}$  effektiv reduziert.



**Abbildung 5-20:** Konzentrationsverlauf von  $\text{N}_2$  ( $\square$ ) bzw.  $\text{N}_2\text{O}$  ( $\triangle$ ) und  $\text{CO}$  ( $\diamond$ ) bzw.  $\text{CO}_2$  ( $\bullet$ ) und im Nebenbild  $\text{NO}$  ( $\diamond$ ),  $\text{NO}_2$  ( $\circ$ ) bzw.  $\text{NO}_x$  ( $\times$ ) während der  $\text{NO}$ -TPO der Mischung von Ruß und  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $m(\text{C}) = 0,120 \text{ g}$ ,  $m(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 3,194 \text{ g}$ ,  $c(\text{NO}) = 500 \text{ ppm}$ , Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min}$ ,  $\Delta T/\Delta t = 1,5 \text{ K/min}$ ).

### 5.4.3 Variierung der $\text{NO}_2$ -Konzentration

Da  $\text{NO}_2$  ein stärkeres Oxidationsmittel als  $\text{O}_2$  ist [42], wird eine TPO mit einer Einlasskonzentration (bei Raumtemperatur) von  $500 \text{ ppm}$   $\text{NO}_2$  durchgeführt. Durch die höhere Reaktivität des  $\text{NO}_2$  wäre es möglich, dass die Rußoxidation bereits bei niedrigerer Temperatur einsetzt, weshalb das Experiment bei  $50^\circ\text{C}$  begonnen wird (Abbildung 5-21). Die Bildung von  $\text{CO}$  setzt bereits bei  $70^\circ\text{C}$ , die von  $\text{CO}_2$  erst bei  $160^\circ\text{C}$  ein. Dabei weist die  $\text{CO}$ -Konzentration bei  $230^\circ\text{C}$  ein deutliches Maximum auf, während die Konzentration an  $\text{CO}_2$  bei  $400^\circ\text{C}$  maximal wird ( $S(\text{CO}_2) = 99,3 \%$ ). Auch die Bildung von  $\text{N}_2$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}$  beginnt bei niedrigerer Temperatur ( $160^\circ\text{C}$  bzw.  $310^\circ\text{C}$ ).

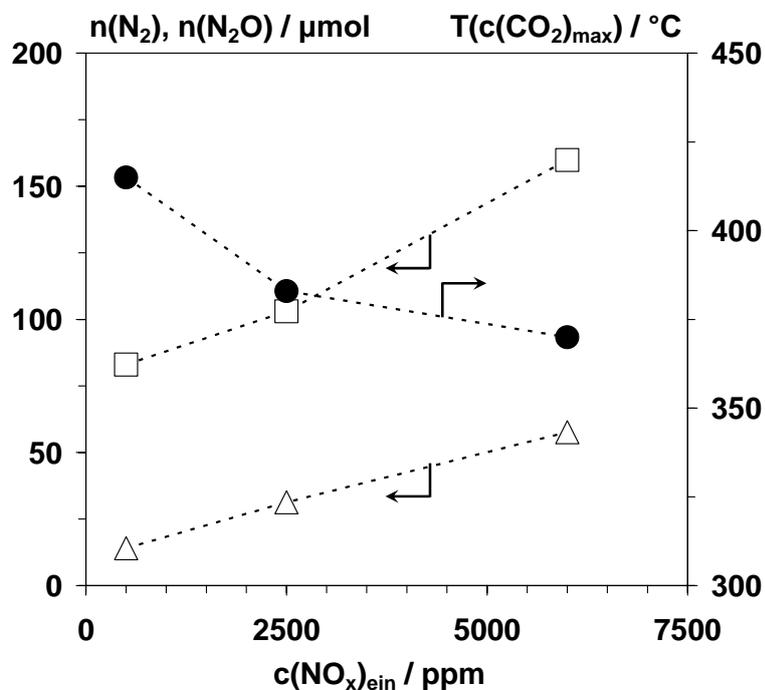


**Abbildung 5-21:** a) Konzentrationsverlauf von N<sub>2</sub> (□) bzw. N<sub>2</sub>O (△) und CO (◆) bzw. CO<sub>2</sub> (●) und im Nebenbild von NO (◇), NO<sub>2</sub> (○) bzw. NO<sub>x</sub> (×) während der NO<sub>2</sub>-TPO der Mischung von Ruß und α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $m(\text{C}) = 0,120 \text{ g}$ ,  $m(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 3,194 \text{ g}$ ,  $c(\text{O}_2) = 6,0 \text{ Vol.-%}$ ,  $c(\text{NO}_2) = 500 \text{ ppm}$ , Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min}$ ,  $\Delta T/\Delta t = 1,5 \text{ K/min}$ ).

Die NO<sub>x</sub>-Senke liegt bei 390°C und im Verlauf des Experiments werden integral ähnliche Mengen wie unter Standardbedingungen (vgl. Abbildung 5-17) detektiert: 72 μmol N<sub>2</sub> und 8 μmol N<sub>2</sub>O. Allerdings liegt die N<sub>2</sub>-Selektivität mit 90 % etwas höher. Zu Beginn der TPO mit NO<sub>2</sub> ist ein Minderbefund an NO<sub>x</sub> zu verzeichnen, der auf die Adsorption von NO<sub>2</sub> am Katalysator zurückzuführen ist. Im weiteren Verlauf ist bei 110°C die größte NO<sub>2</sub>-Konzentration (380 ppm) zu verzeichnen, während diese danach bis 240°C stetig absinkt. Oberhalb 250°C verlaufen die NO-, NO<sub>2</sub>- bzw. NO<sub>x</sub>-Konzentrationen wie im Fall der TPO mit NO.

Eine weitere Erhöhung der NO<sub>2</sub>-Konzentration ist auch durch Erhöhen der NO<sub>x</sub>-Eingangskonzentration möglich. Daher wird diese auf 2500 bzw. 6000 ppm NO erhöht. Diese TPO-Untersuchungen werden wiederum im Temperaturbereich von 150 bis 650°C durchgeführt. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse der TPO-Untersuchungen ist in Abbildung 5-22 gegeben. Daraus geht hervor, dass die

Erhöhung der  $\text{NO}_2$ -Konzentration zur proportionalen Erhöhung der  $\text{N}_2$ - und der  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung führt, während die Temperatur des  $\text{CO}_2$ -Konzentrationsmaximums mit steigender  $\text{NO}_x$ -Konzentration abnimmt.

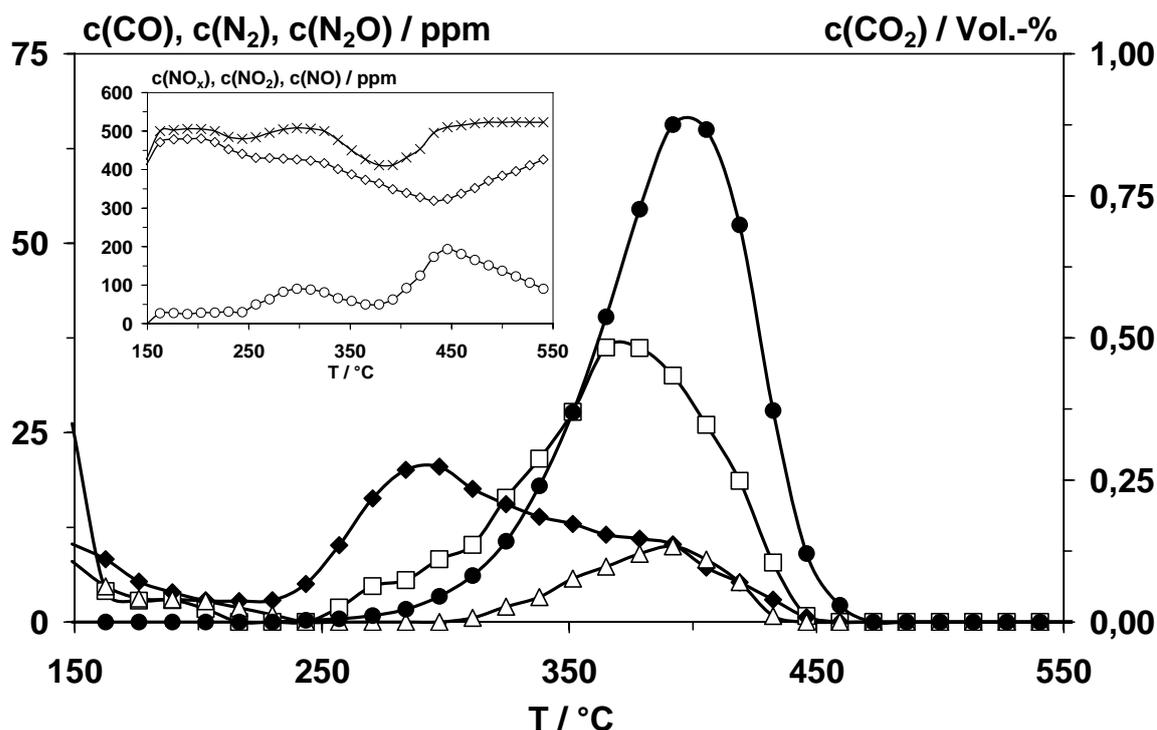


**Abbildung 5-22:** Abhängigkeit der während der TPO integral gebildeten Stoffmengen an  $\text{N}_2$  (□) bzw.  $\text{N}_2\text{O}$  (△) und der Temperatur des  $\text{CO}_2$ -Konzentrationsmaximums (●) von der  $\text{NO}_x$ -Eingangskonzentration.

#### 5.4.4 Verwendung von realem Dieselruß

Zum Vergleich der Aktivität des bislang verwendeten Modellrußes kommen sowohl ein zuvor aktivierter Modellruß als auch ein realer Dieselruß zum Einsatz.

Zur Aktivierung des Modellrußes wird dieser durch isotherme Oxidation bei  $550^\circ\text{C}$  in 6 Vol.-%  $\text{O}_2$ , 94 Vol.-%  $\text{N}_2$  bei einem Gesamtfluss von 500 ml/min oxidiert, bis ein Rußumsatz von etwa 25 % erreicht wird. Mit diesem aktivierten Ruß wird nach den Standardbedingungen mit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  eine Mischung präpariert und mittels TPO untersucht. Dabei ist die Rußoxidation bereits bei  $480^\circ\text{C}$  vollständig erreicht (Abbildung 5-23).

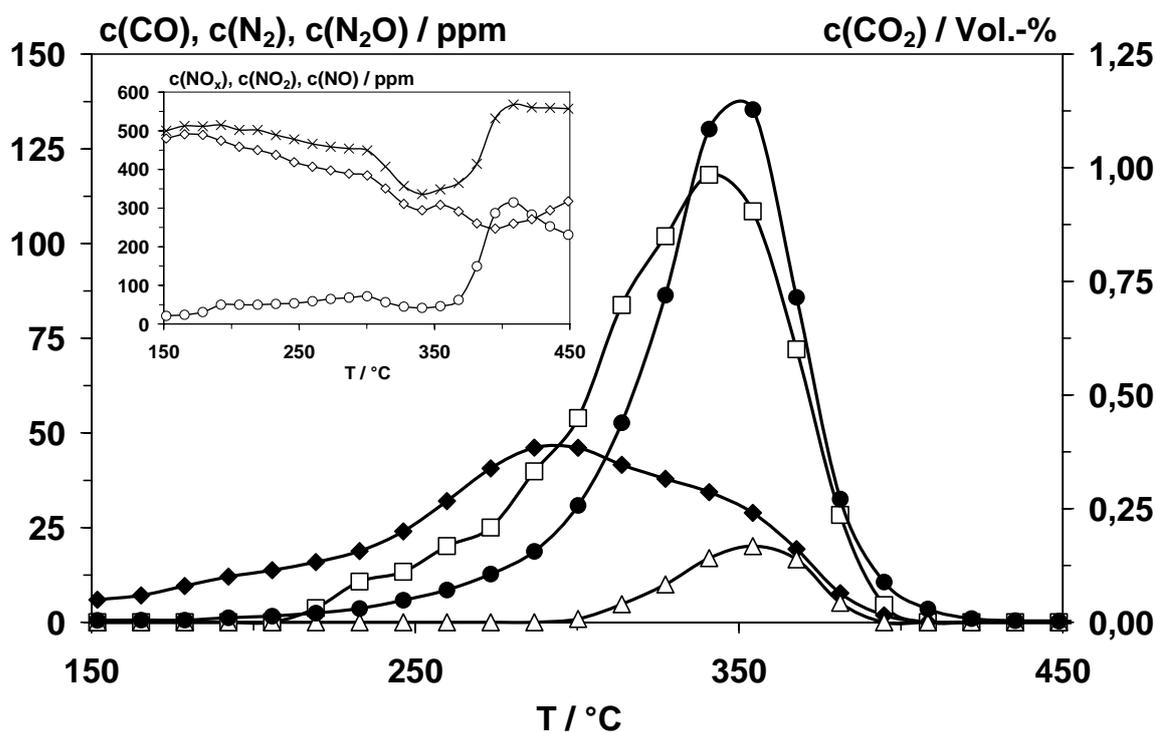


**Abbildung 5-23:** Konzentrationsverlauf von N<sub>2</sub> (□) bzw. N<sub>2</sub>O (△) und CO (◆) bzw. CO<sub>2</sub> (●) und im Nebenbild NO (◇), NO<sub>2</sub> (○) bzw. NO<sub>x</sub> (×) während der TPO der Mischung von aktiviertem Ruß (X(C) = 25 %) und α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (m(C) = 0,120 g, m(α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 3,194 g, c(O<sub>2</sub>) = 6,0 Vol.-%, c(NO<sub>x</sub>) = 500 ppm, Balance Ar, F<sub>Ges</sub> = 500 ml/min, ΔT/Δt = 1,5 K/min).

Im Vergleich zur TPO der Mischung mit dem nicht aktivierten Ruß (vgl. Abbildung 5-17) ist auffällig, dass bereits bei niedriger Temperatur eine N<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-Bildung zu beobachten ist, während sich die CO<sub>x</sub>-Konzentrationsprofile dagegen gleich verhalten. Allerdings liegt das Konzentrationsmaximum von N<sub>2</sub> bei geringfügig tieferer Temperatur (370°C) als das des CO<sub>2</sub>. Im Verlauf der Reaktion wird integral mit 58 μmol eine kleinere Stoffmenge an N<sub>2</sub> gebildet, wohingegen die N<sub>2</sub>O-Menge gleich ist (14 μmol); damit liegt die N<sub>2</sub>-Selektivität lediglich bei 81 %. In einem weiteren Experiment wird der aktivierte Ruß ohne Katalysator einer TPO unterzogen. Hierbei ist aber kein Unterschied zum nicht aktivierten Ruß zu erkennen (vgl. Abbildung 5-16).

Darüber hinaus wird ein realer Dieselruß verwendet (Einzyylinder-Diesel-Motor), der sowohl adsorbiertes Wasser (ca. 4 Ma.-%) als auch adsorbierte Kohlenwasserstoffe (ca. 26 Ma.-%) enthält, die bis zu einer Temperatur von 900°C desorbieren. Das Thermogramm ist im Anhang in Abbildung D-1 abgebildet. Der häufigste

Durchmesser der Rußprimärpartikel wird durch Ausmessen auf REM-Aufnahmen (vgl. Abschnitt 5.1.1) zu ca. 40 nm bestimmt. Die Mischung dieses Rußes mit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  wird wiederum einer TPO unterzogen (Abbildung 5-24). Im Verlauf der TPO im Temperaturbereich von 150°C bis 440°C wird der Ruß vollständig oxidiert. Die Konzentrationsmaxima aller Reaktionsprodukte liegen im Vergleich zur TPO mit dem Modellruß um etwa 60 K zu tieferer Temperatur verschoben (vgl. Abbildung 5-18). Ferner ist die integral gebildete  $\text{N}_2$ -Menge mit 128  $\mu\text{mol}$  ca. 50 % größer, während wiederum 14  $\mu\text{mol}$   $\text{N}_2\text{O}$  generiert werden.



**Abbildung 5-24:** Konzentrationsverlauf von  $\text{N}_2$  (□) bzw.  $\text{N}_2\text{O}$  (△) und  $\text{CO}$  (◆) bzw.  $\text{CO}_2$  (●) und im Nebenbild  $\text{NO}$  (◇),  $\text{NO}_2$  (○) bzw.  $\text{NO}_x$  (×) während der TPO der Mischung von realem Dieselruß und  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $m(\text{C}) = 0,120 \text{ g}$ ,  $m(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 3,194 \text{ g}$ ,  $c(\text{O}_2) = 6,0 \text{ Vol.-%}$ ,  $c(\text{NO}_x) = 500 \text{ ppm}$ , Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min}$ ,  $\Delta T/\Delta t = 1,5 \text{ K/min}$ ).

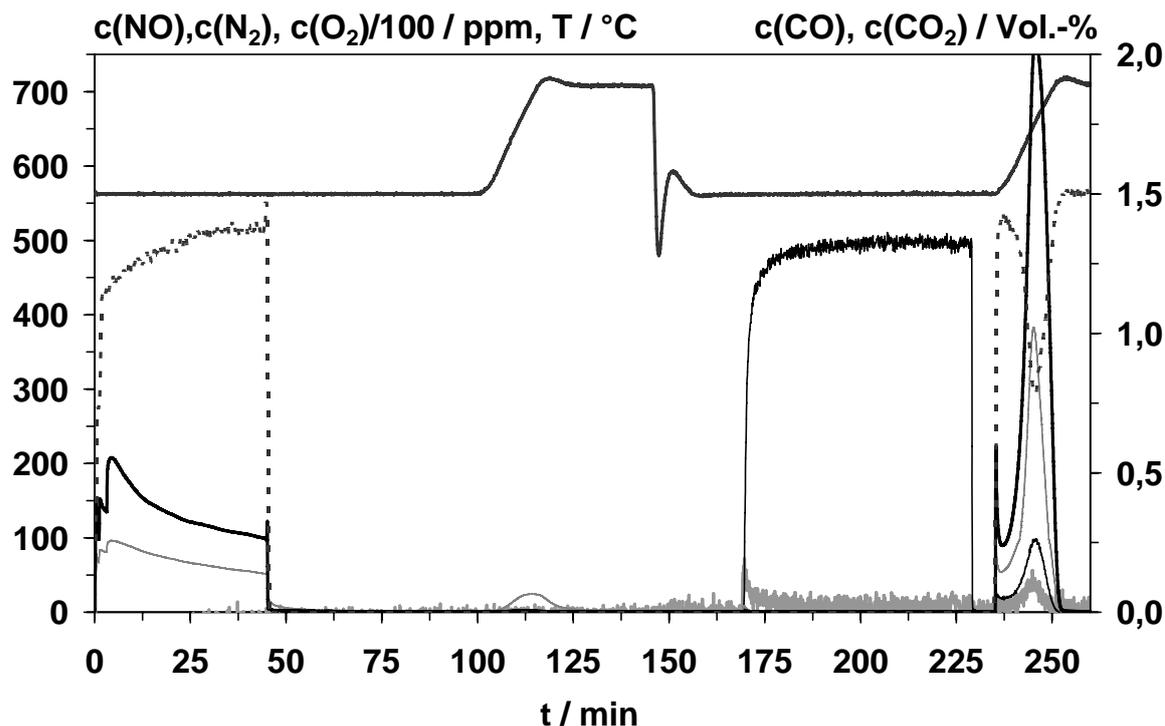
Durch die Behandlung des realen Dieselrußes bei 300°C für 30 Minuten in einem Argon-Strom (500 ml/min) wird das adsorbierte Wasser entfernt. Mit dem so erhaltenen Ruß wird eine Mischung (Standardbedingungen) präpariert und einer TPO unterzogen, dabei wird außer einer etwas größeren  $\text{N}_2$ -Bildung (143  $\mu\text{mol}$ ) kein Unterschied zu Abbildung 5-24 festgestellt.

## 5.5 Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion von NO und Ruß

Im Gegensatz zu den TPO-Untersuchungen ist es mit Hilfe der transienten Versuchsführung (vgl. Abschnitt 4.1.5) möglich, die Ruß/O<sub>2</sub>- und die Ruß/NO<sub>x</sub>-Reaktion zu entkoppeln. Durch ein sequentielles Vorgehen ist es möglich, in einem ersten Schritt den Ruß mittels O<sub>2</sub> zu aktivieren und anschließend an diesem aktivierten Ruß die NO-Umsetzung (in Abwesenheit von O<sub>2</sub>) zu verfolgen. Dabei wird die Ruß/NO-Reaktion in Ab- und Anwesenheit des Katalysators untersucht. Zur Identifizierung der dabei auftretenden N-haltigen Intermediate bzw. Oberflächenspezies wird ferner die DRIFT-Spektroskopie herangezogen.

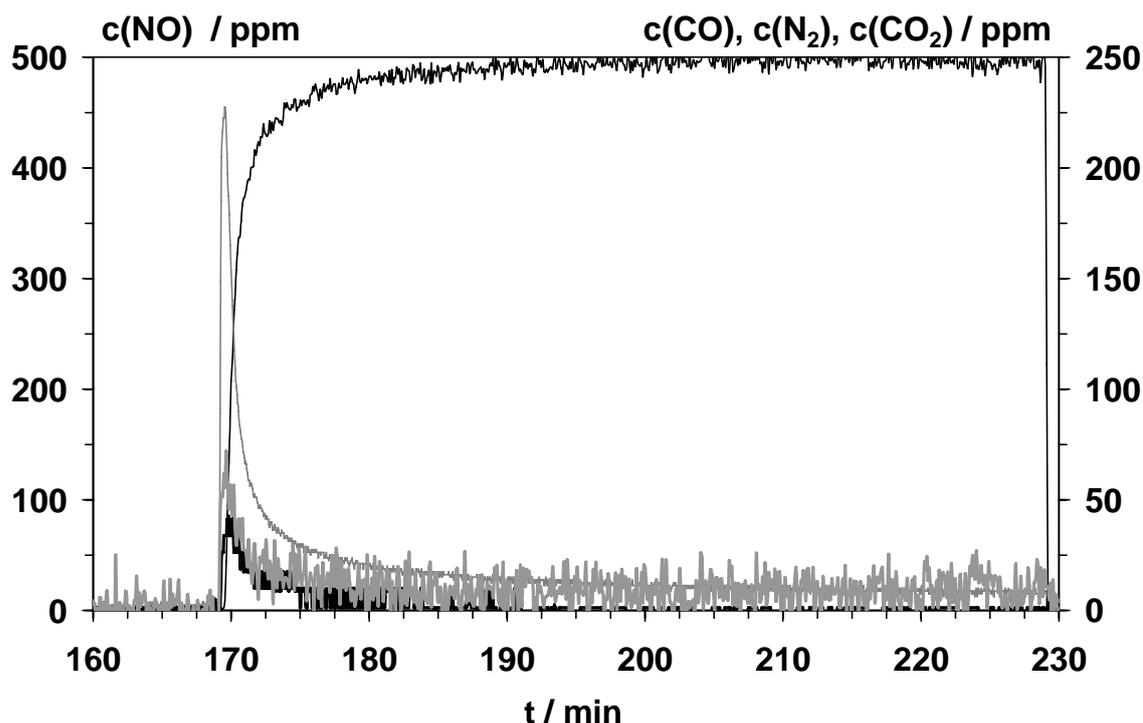
### 5.5.1 Transiente Untersuchungen am reinen Ruß

Zur Untersuchung der NO-Reaktion am reinen Ruß werden 0,120 g (10 mmol) Ruß ( $d = 125\text{-}250\ \mu\text{m}$ , vgl. Abschnitt 4.1.2) mit 0,500 g gemörserter Quarzwolle vermischt und in den Reaktor eingebracht. Anschließend wird die Temperatur auf 560°C angehoben, da so eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit bzgl. der NO-Reduktion zu erwarten ist (vgl. Abbildung 5-16). Der Gesamtfluss beträgt stets 500 ml/min und als Balance dient Argon. In einer ersten Phase wird der Ruß in 5,5 Vol.-% O<sub>2</sub> oxidiert, bis ein gewünschter Rußumsatzgrad erreicht ist; dieser wird durch Integration des CO<sub>x</sub>-Konzentrationsprofils verfolgt. Darauf folgt eine 60-minütige Spülphase, in der die gebildeten labilen (CO)- bzw. (CO<sub>2</sub>)-Oberflächengruppen als CO bzw. CO<sub>2</sub> unter Generierung von aktiven Zentren für die NO-Umsetzung desorbieren. Da in einem ersten Experiment ( $X(\text{C}) = 75\ \%$ ) nur ca. 5  $\mu\text{mol}$  NO umgesetzt wurden, wird im Folgenden der Spülphase ein TPD-Schritt (Heizrate: 10 K/min) bis zur Temperatur von 720°C angeschlossen. Dabei desorbiert auch ein Teil thermisch stabiler, sauerstoffhaltiger Oberflächengruppen des Rußes unter Bildung einer größeren Anzahl aktiver Kohlenstoff-Zentren. Dieser Sequenz schließt sich dann die ebenfalls 60-minütige NO-Exposition (560°C) an. Da nicht auszuschließen ist, dass ein Teil des Stickstoffs auf dem Ruß akkumuliert (vgl. Abschnitt 3.2.1), wird das Experiment mit einer TPO abgeschlossen. Hierdurch kann sowohl die Kohlenstoff- als auch die Stickstoff-Bilanz geschlossen werden. Dabei wird die Temperatur wiederum mit einer Rate von 10 K/min auf 720°C gebracht ( $c(\text{O}_2) = 5,5\ \text{Vol.}\%$ ), so dass die vollständige Oxidation des Rußes erreicht wird. In Abbildung 5-25 ist der zeitliche Verlauf eines solchen Experiments nach einem Rußumsatz von 50 % gezeigt.



**Abbildung 5-25:** Konzentrationsverlauf von  $O_2$  (- -),  $CO_2$  (—),  $CO$  (—),  $NO$  (—) und  $N_2$  (—) bzw. die Temperatur (—) während des transienten Versuchs an reinem Ruß (Oxidationsphase:  $c(O_2) = 5,5$  Vol.-%,  $X(C) = 50$  %; Desorptionsphase: 60 min; TPD-Phase:  $\Delta T/\Delta t = 10$  K/min; NO-Phase:  $c(NO) = 500$  ppm; TPO-Phase:  $c(O_2) = 5,5$  Vol.-%,  $\Delta T/\Delta t = 10$  K/min;  $m(C) = 0,120$  g, Balance Ar,  $F_{Ges} = 500$  ml/min).

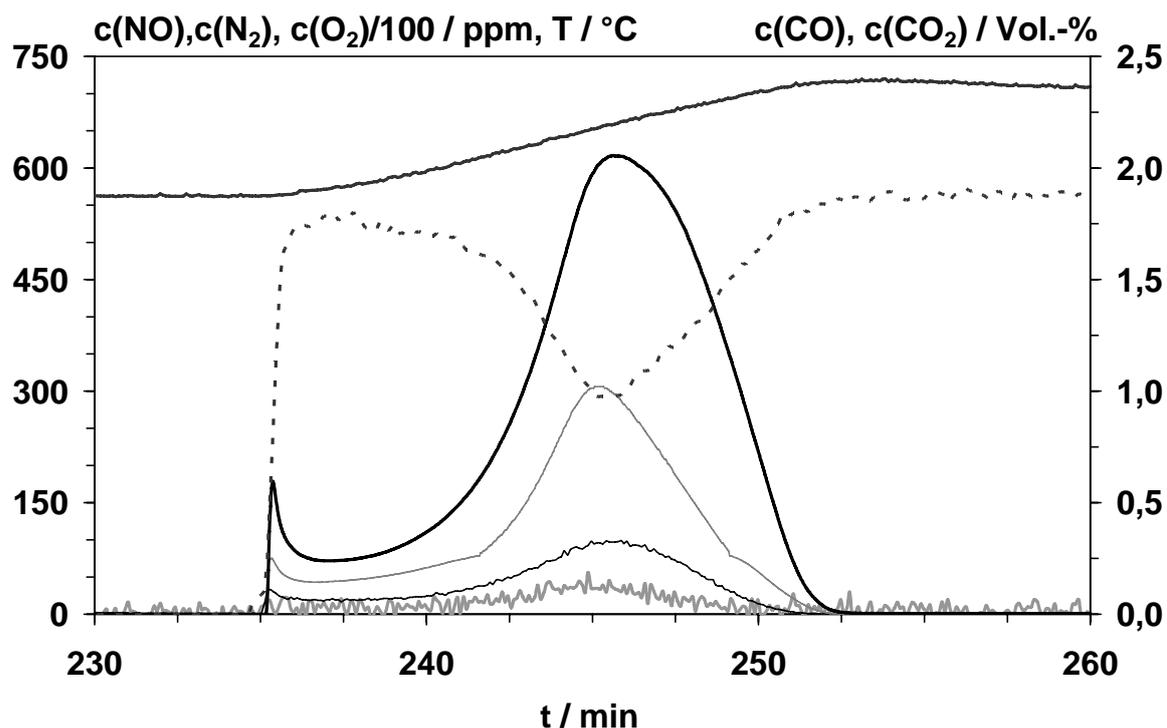
Im Anschluss an die Oxidationsphase werden in der Spülphase  $118 \mu\text{mol CO}_x$  (hier  $n(\text{CO}) \approx 2 \cdot n(\text{CO}_2)$ ) desorbiert, wobei zeitlich die CO-Desorption wesentlich länger andauert, als die des  $CO_2$ . Während der anschließenden TPD-Sequenz werden weitere  $201 \mu\text{mol CO}_x$  desorbiert. Im Gegensatz zur Desorptionsphase wird in der TPD-Phase fast ausschließlich CO desorbiert ( $n(\text{CO}) \approx 12 \cdot n(\text{CO}_2)$ ). Hiernach wird die Temperatur wieder auf  $560^\circ\text{C}$  gebracht. Bei der anschließenden NO-Exposition kommt es direkt zu einer  $N_2$ -Bildung, die aber recht schnell abklingt, so dass bereits nach kurzer Zeit (15 min) das  $N_2$ -Signal nahe an der Erfassungsgrenze der Analytik liegt. Ein vergrößerter Ausschnitt dieser Sequenz ist in Abbildung 5-26 gegeben. Nach einer Stunde sind integral  $8 \mu\text{mol}$  Stickstoff gebildet worden; dagegen wurden jedoch  $40 \mu\text{mol NO}$  umgesetzt. Es muss also eine Stickstoff-Akkumulation auf dem Ruß stattgefunden haben. Im Gegensatz zur Bilanz des Stickstoffs, ist die des Sauerstoffs geschlossen, da  $24 \mu\text{mol CO}$  und  $8 \mu\text{mol CO}_2$  (entsprechend  $40 \mu\text{mol O}$ ) freigesetzt werden. Bei der NO-Exposition wird keine  $H_2O$ -Bildung gefunden.



**Abbildung 5-26:** Konzentrationsverlauf von  $\text{CO}_2$  (—),  $\text{CO}$  (—),  $\text{NO}$  (—) und  $\text{N}_2$  (—) während der  $\text{NO}$ -Exposition des transienten Versuchs an reinem Ruß ( $T = 560^\circ\text{C}$ ,  $c(\text{NO}) = 500 \text{ ppm}$ , Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min}$ ,  $m(\text{C}) = 0,120 \text{ g}$ ,  $X(\text{C}) = 50 \%$ ).

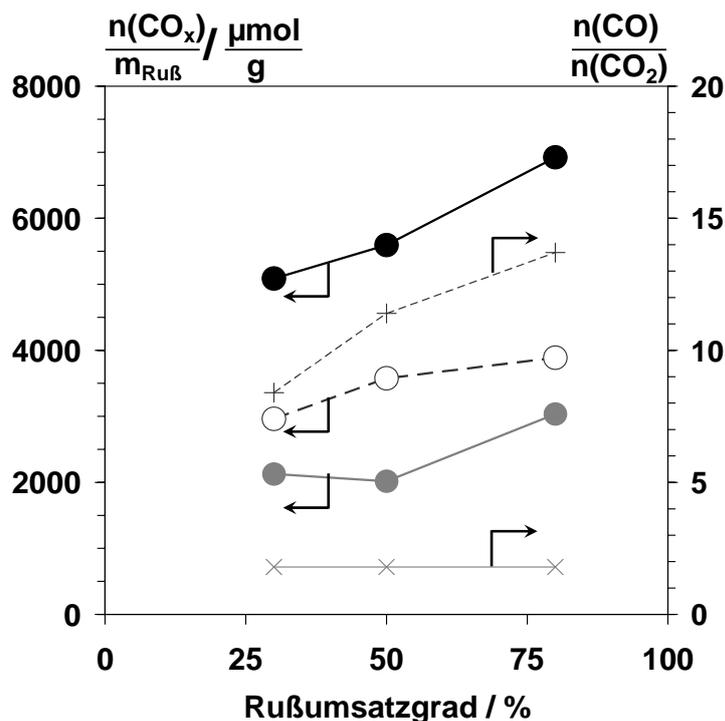
In der abschließenden TPO-Phase werden  $5 \mu\text{mol N}_2$  und  $15 \mu\text{mol NO}$  gebildet (Abbildung 5-27). Dabei ist eine  $\text{NO}$ -Desorption bereits zu Beginn der Oxidation zu bemerken, während ein deutliches Ansteigen des  $\text{N}_2$ -Signals erst im weiteren Verlauf der TPO erkennbar wird. Bei der Temperatur des  $\text{CO}_2$ -Konzentrationsmaximums findet sich auch das der  $\text{N}_2$ -Konzentration. Die Entwicklung von  $\text{N}_2\text{O}$  ist weder während der  $\text{NO}$ -Exposition noch während der TPO-Sequenz zu beobachten. Somit werden 41 % des umgesetzten  $\text{NO}$  direkt zu  $\text{N}_2$  umgesetzt, während der verbleibende Rest auf dem Ruß akkumuliert und nur durch eine oxidative Desorption entfernt werden kann. Auf die insgesamt umgesetzte  $\text{NO}$ -Menge bezogen, wird der akkumulierte Stickstoff zu 22 % als  $\text{N}_2$  und zu 37 % als  $\text{NO}$  gefunden.

Wird nach der  $\text{NO}$ -Exposition anstatt der TPO eine TPD durchgeführt, die Temperatur also in Abwesenheit von  $\text{O}_2$  erhöht, kommt es weder zur Bildung von  $\text{N}_2$  noch von  $\text{NO}$ .



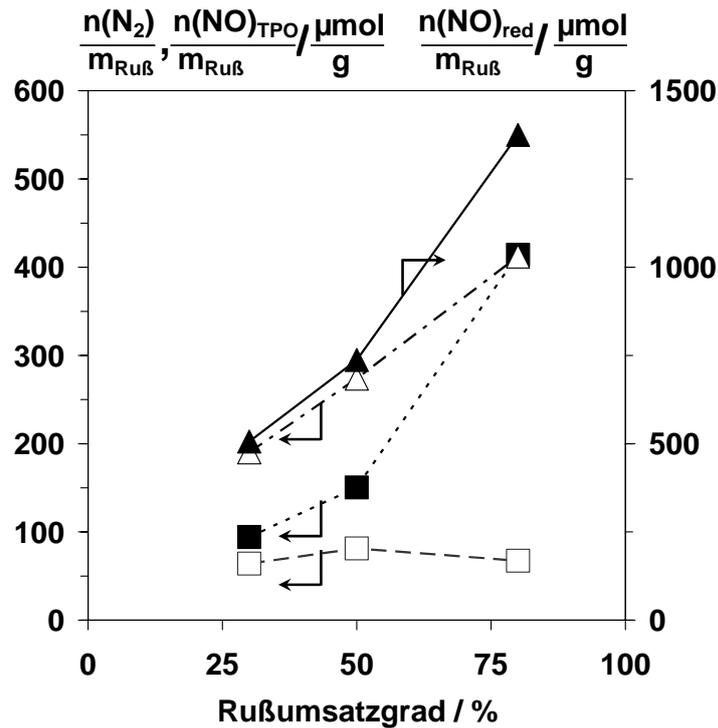
**Abbildung 5-27:** Konzentrationsverlauf von O<sub>2</sub> (- -), CO<sub>2</sub> (—), CO (—), NO (—) und N<sub>2</sub> (—) bzw. die Temperatur (—) während der TPO-Sequenz des transienten Versuchs an reinem Ruß ( $c(\text{O}_2) = 5,5 \text{ Vol.-%}$ ,  $\Delta T/\Delta t = 10 \text{ K/min}$ ; Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min}$ ,  $m(\text{C}) = 0,120 \text{ g}$ ,  $X(\text{C}) = 50 \%$ ).

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der umgesetzten NO-Stoffmenge von der zuvor desorbierten CO<sub>x</sub>-Menge werden weitere transiente Experimente durchgeführt, in denen der Ruß einen Umsatzgrad von 30 bzw. 80 % erfährt. Dabei ist der qualitative Verlauf wie der in Abbildung 5-25 gezeigte. Um die Ergebnisse der Untersuchungen mit unterschiedlichem Umsatzgrad direkt vergleichen zu können, werden die angegebenen Stoffmengen der Reaktionsprodukte jeweils auf die nach der O<sub>2</sub>-Exposition verbliebene Rußrestmasse ( $m_{\text{Ruß}}$ ) bezogen. Die Ergebnisse der Desorptions- und der TPD-Phase sind in Abbildung 5-28 gezeigt, woraus hervorgeht, dass durch den TPD-Schritt eine Erhöhung der desorbierten CO<sub>x</sub>-Menge um mehr als 100 % erhalten werden kann. Dabei ist diese Menge stets größer als die während der Spülphase detektierte. Mit zunehmendem Rußumsatzgrad steigt auch der CO-Anteil während der TPD-Phase und verhält sich damit analog der Ergebnisse der TPD-Experimente (Tabelle 5-2). Im Fall der Desorptionssequenz bleibt das molare Verhältnis von CO:CO<sub>2</sub> unverändert.



**Abbildung 5-28:** Abhängigkeit der desorbierten Stoffmenge an  $\text{CO}_x$  während der Desorptionsphase (●), der TPD-Phase (○) und die Summe (●) beim transienten Versuch am reinen Ruß; ferner ist das molare Verhältnis von  $\text{CO}:\text{CO}_2$  während der Desorptionsphase (×) und der TPD-Phase (+) angegeben (Werte sind auf die nach der  $\text{O}_2$ -Exposition verbliebene Rußmasse bezogen).

Da also mit zunehmendem Rußumsatzgrad die desorbierte  $\text{CO}_x$ -Stoffmenge und somit vermutlich die Anzahl der zur NO-Reduktion aktiven  $\text{C}^*$ -Zentren ansteigt, sollte ebenfalls die während der NO-Exposition umgesetzte NO-Menge zunehmen. In Abbildung 5-29 sind die Ergebnisse dieser Sequenz zusammengefasst, woraus ersichtlich ist, dass sowohl die umgesetzte NO-Menge als auch die integral gebildete  $\text{N}_2$ -Stoffmenge ansteigt. Dahingegen ist auffällig, dass die während der abschließenden TPO-Phase beobachtete  $\text{N}_2$ -Menge unabhängig vom Rußumsatz ist.  $\text{N}_2\text{O}$  ist in keinem Experiment zu detektieren. Die umgesetzte NO-Menge ist mit dem Index „red“ und die während der TPO-Phase detektierten Mengen mit „TPO“ bezeichnet.



**Abbildung 5-29:** Abhängigkeit der gebildeten Stoffmengen an  $\text{N}_2$  während der NO-Exposition (■), der abschließenden TPO-Phase (□) bzw. innerhalb der TPO-Phase detektierte NO-Menge (△) und die zuvor umgesetzte NO-Menge (▲) beim transienten Versuch am reinen Ruß.

Im Verlauf der NO-Phase wird für die Sauerstoffbilanz (Gleichung 5-3) beim Experiment mit einem Rußumsatzgrad von 30 % (50 % bzw. 80 %) ein Wert von 0,7 (1,0 bzw. 1,2) ermittelt.

$$\frac{n(\text{O})_{\text{ein}}}{n(\text{O})_{\text{aus}}} = \frac{n(\text{NO})_{\text{ein}}}{2 \cdot n(\text{CO}_2) + n(\text{CO}) + n(\text{NO})_{\text{aus}}} \quad (\text{Gleichung 5-3})$$

Bei den Abweichungen von 1 ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Werte aus relativ geringen Meßkonzentrationen bestimmt werden und daher in der Meßtoleranz liegen. Es bleibt aber festzuhalten, dass während der NO-Phase stets eine viel größere Menge an CO als an  $\text{CO}_2$  gebildet wird.

### 5.5.2 DRIFTS-Untersuchungen am reinen Ruß

Die Reaktion von NO und Ruß wird im Folgenden in-situ-DRIFT-spektroskopisch (sh. Abschnitt 4.3) untersucht. Hierbei sollen die stickstoffhaltigen Oberflächengruppen, die während bzw. durch die Reaktion gebildet werden, identifiziert werden. Hierzu wird bei einem Gesamtfluss von 500 ml/min der Ruß in 6 Vol.-% O<sub>2</sub> (Balance Ar) bei 560°C oxidiert und anschließend eine Stunde lang mit 1 Vol.-% NO beaufschlagt. Dabei kann keine Entwicklung von DRIFTS-Banden beobachtet werden, die auf N-haltige Komplexe zurückzuführen wären. Auch durch Verwendung von ex-situ aktiviertem Ruß (50, 75 %) bzw. Variation der Beaufschlagungsdauer (4 Stunden) ist durch die NO-Behandlung keine Veränderung im Spektrum zu erkennen. Auch die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 620°C führt zu keiner Änderung des Spektrums. Dahingegen kann aber mit Hilfe der gekoppelten CIMS-Gasanalytik eindeutig eine NO-Umsetzung unter Bildung von N<sub>2</sub> und CO<sub>x</sub> nachgewiesen werden.

Auf der anderen Seite wird auch versucht, ein mögliches C(N)-Intermediat zu verfolgen, indem nach kurzer Reaktionszeit (10 s) die Reaktionstemperatur von 620°C in NO-Atmosphäre (1500 ppm, Balance Ar) auf 50°C gequenchet und sofort ein Spektrum aufgenommen wird. Um die Meßzeit zu verkürzen, wird zudem der beobachtete Wellenzahlenbereich auf 1800 bis 2400 cm<sup>-1</sup> verkleinert, in dem die Absorptionsfrequenzen von C-N-haltigen Intermediaten zu finden sein sollten [80]. Auch hierbei können, trotz gasanalytischer Bestätigung der Reaktion, keine definierten Absorptionsbanden beobachtet werden.

### 5.5.3 Transiente Untersuchungen in Anwesenheit von $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Bei den TPO-Untersuchungen (Abschnitt 5.4.2) wurde deutlich, dass der Katalysator neben der Beschleunigung der Rußoxidation auch die gebildete N<sub>2</sub>-Menge erhöht. Daher wird die transiente Versuchsführung auch bei der Ruß/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischung (vgl. Abschnitt 4.1.2) bei einer Temperatur von 400°C angewendet. Allerdings wird der Katalysator bereits bei 400°C merklich mittels CO reduziert, das vom Ruß desorbieren kann. Dies wird durch das Ergebnis der CO-TPR deutlich (Abbildung 5-12). In Voruntersuchungen wird daher bei einem Gesamtfluss von 500 ml/min der reine Ruß in 6 Vol.-% O<sub>2</sub> bei 400°C oxidiert, und schließlich wird der Sauerstoff abgeschaltet. Dabei wird die (innerhalb etwa einer Stunde) desorbierte Menge an CO bzw. CO<sub>2</sub> aufgezeichnet. Das integrale Verhältnis von CO:CO<sub>2</sub> beträgt 1:7 und unterscheidet sich damit deutlich vom Verhältnis bei 560°C (Abschnitt 5.5.1).

Bei den transienten Versuchen am reinen Ruß wird innerhalb der TPD-Phase eine große Menge an reaktiven Zentren gebildet. Im Hinblick auf die Katalysator/Ruß-Mischung wird aber zunächst auf diesen TPD-Schritt nach der Spülphase verzichtet, da bereits oberhalb 400°C in Abwesenheit von O<sub>2</sub> eine Reduktion des Katalysators durch den festen Kohlenstoff stattfinden wird (Abbildung 5-20), was zu Fehlinterpretationen führen kann. Ansonsten verläuft das Experiment qualitativ gleich dem in Abbildung 5-25 gezeigten. In Tabelle 5-4 sind die Ergebnisse des transienten Versuchs an der Katalysator/Ruß-Mischung nach einem Rußumsatz von 34 % gezeigt.

**Tabelle 5-4:** Vergleich der Ergebnisse der transienten Versuche in An- und Abwesenheit des Katalysators.

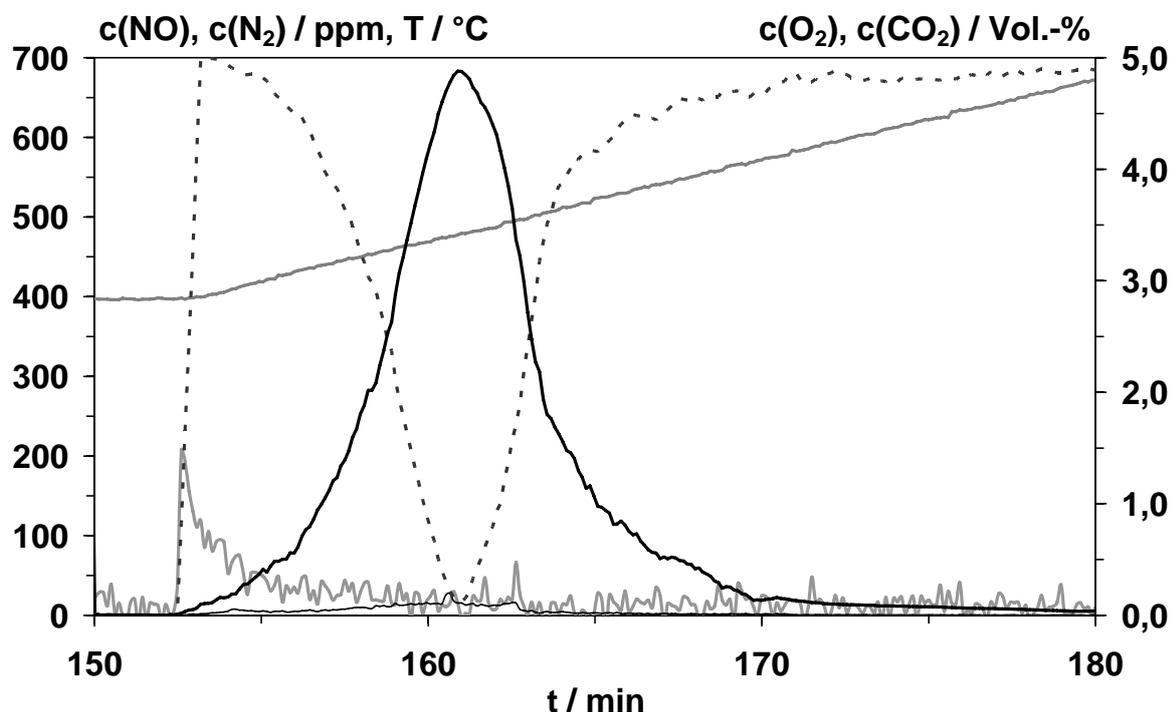
	mit Katalysator (X(C) = 34 %, T = 400°C)	ohne Katalysator (X(C) = 30 %, T = 560°C)
$\frac{n(\text{CO}_x)_{\text{des}}}{m_{\text{Ruß}}} / \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$	884	5088*
$\frac{n(\text{NO})_{\text{red}}}{m_{\text{Ruß}}} / \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$	330	506
$\frac{n(\text{N}_2)_{\text{NO}}}{m_{\text{Ruß}}} / \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$	64	94
$\frac{n(\text{N}_2)_{\text{TPO}}}{m_{\text{Ruß}}} / \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$	85	64
$\frac{n(\text{NO})_{\text{TPO}}}{m_{\text{Ruß}}} / \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$	33	190

\* Desorptionsphase: 2126 μmol/g CO<sub>x</sub>, TPD-Sequenz: 2962 μmol/g CO<sub>x</sub>.

Nach der Oxidationssequenz werden während der Desorptionsphase 70 μmol (884 μmol/g) CO<sub>2</sub> (ausschließlich) gefunden. Unter der Voraussetzung, dass das molare CO:CO<sub>2</sub>-Verhältnis während der Desorption auch mit Katalysator 1:7 beträgt und das CO am α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vollständig zu CO<sub>2</sub> oxidiert wird, entspricht das einer desorbierten CO-Menge von etwa 9 μmol (110 μmol/g). Während der anschließenden NO-Phase ist wie im Fall des reinen Rußes zu Beginn eine starke N<sub>2</sub>-Bildung (155 ppm) zu beobachten, die im weiteren Verlauf analog der Experimente am reinen Ruß verläuft und stark abnimmt. Dabei werden integral 5 μmol (64 μmol/g) N<sub>2</sub> detektiert, was sowohl auf die Reoxidation des Katalysators

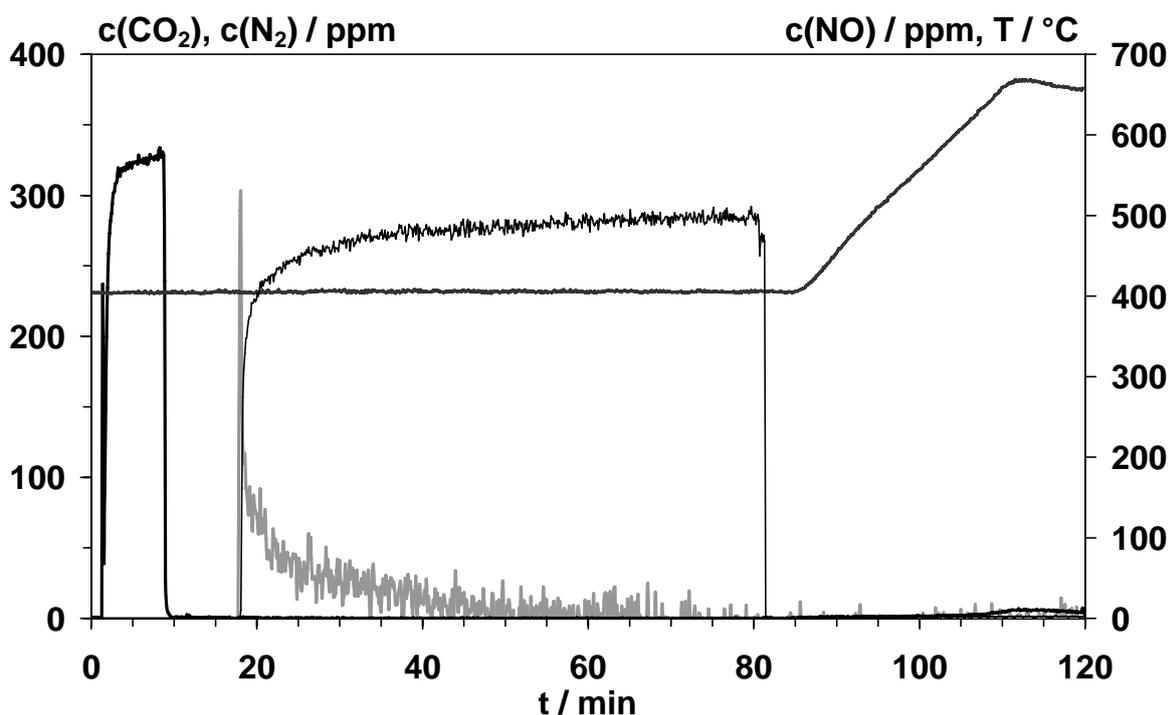
unter selektiver Stickstoffbildung als auch auf die direkte  $N_2$ -Bildung am Ruß zurückzuführen sein könnte. Allerdings ist im Gegensatz zum Versuch am reinen Ruß keine  $CO$ - bzw.  $CO_2$ -Entwicklung während der  $NO$ -Exposition zu verzeichnen. Bei Vergleich der Daten in An- bzw. Abwesenheit des Katalysators ist besonders auffällig, dass das Verhältnis der umgesetzten  $NO$ -Menge zu der zuvor desorbierten  $CO_x$ -Menge im katalysierten Fall etwa um den Faktor 4 größer ist (Tabelle 5-4). Des Weiteren unterscheidet sich das Produktspektrum während der TPO-Phase deutlich, da in Anwesenheit des Katalysators  $N_2$  eindeutig das Hauptprodukt ist und dagegen ohne Katalysator tendenziell mehr  $NO$  als  $N_2$  gebildet wird (Tabelle 5-4).

Ein weiterer Unterschied besteht in der Temperatur, bei der  $N_2$  in der TPO-Sequenz detektiert wird. Während am reinen Ruß  $NO$  und  $N_2$  bei der Temperatur des  $CO_x$ -Konzentrationsmaximums beobachtet werden, ist in Anwesenheit des Katalysators die  $N_2$ -Bildung bereits zu Beginn der TPO deutlich (Abbildung 5-30). Die Desorption von  $NO$  findet dagegen wiederum erst bei der Temperatur des  $CO_2$ -Konzentrationsmaximums statt.



**Abbildung 5-30** Konzentrationsverlauf von  $O_2$  (- -),  $CO_2$  (—),  $NO$  (—) und  $N_2$  (—) bzw. die Temperatur (—) während der TPO-Sequenz des transienten Versuchs an der Ruß/ $\alpha$ - $Fe_2O_3$ -Mischung ( $m(C) = 0,120$  g,  $X(C) = 34$  %,  $m(\alpha$ - $Fe_2O_3) = 3,194$  g,  $c(O_2) = 5,0$  Vol.-%, Balance Ar,  $F_{Ges} = 500$  ml/min,  $\Delta T/\Delta t = 10$  K/min).

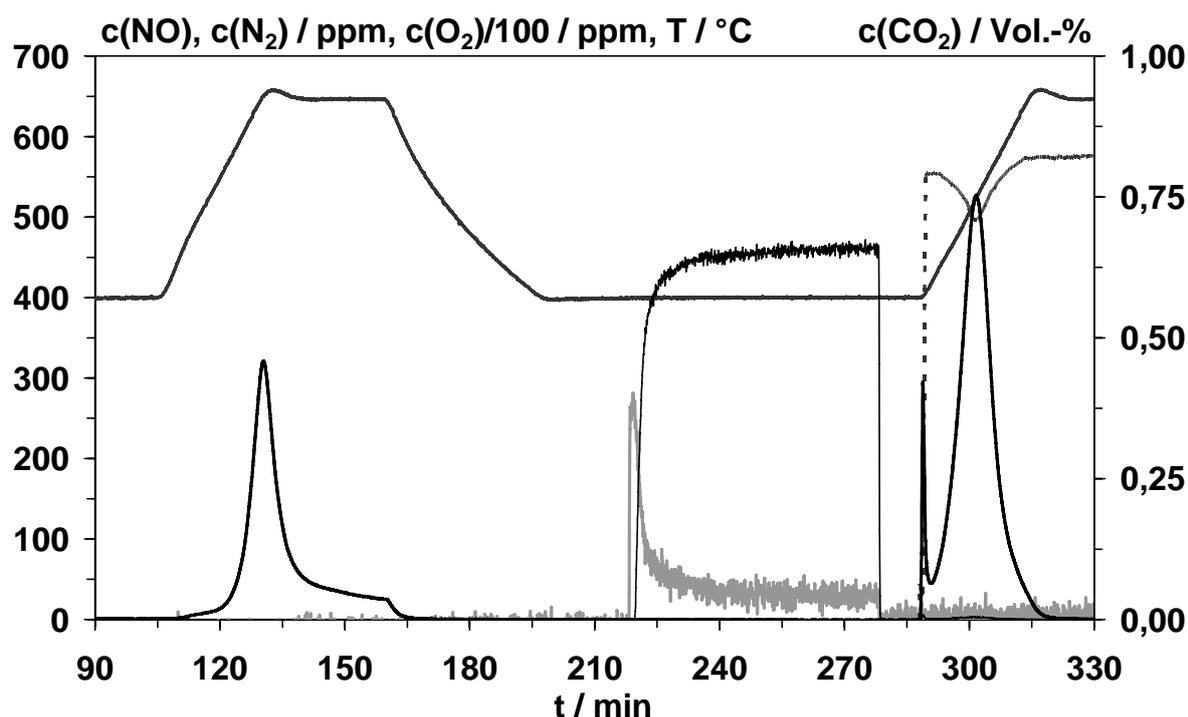
Da der Katalysator, wie bereits erwähnt, durch die CO-Desorption des Rußes potentiell reduziert wird und dadurch zur NO-Reduktion beiträgt, wird dieser zur Überprüfung dieses Effektes in einem weiteren transienten Experiment ohne Ruß eingesetzt. Dabei wird das  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zuerst mit gasförmigem CO reduziert und anschließend mit NO behandelt. Um Verunreinigungen zu beseitigen (vgl. Abbildung 5-12) wird der Katalysator ( $m = 3,194 \text{ g}$ ) zunächst in 6,7 Vol.-%  $\text{O}_2$  (Balance Ar) von Raumtemperatur mit einer Rate von 20 K/min auf  $660^\circ\text{C}$  gebracht und anschließend bei dieser Temperatur 15 min lang belassen. Der Gesamtfluss beträgt jeweils 500 ml/min. Daraufhin wird in Inertgas auf  $400^\circ\text{C}$  abgekühlt und der Katalysator bei dieser Temperatur 8 Minuten mit 330 ppm CO, entsprechend  $51 \mu\text{mol}$ , behandelt. Dieses wird dabei selektiv zu  $\text{CO}_2$  oxidiert. Dies bedeutet, dass der Katalysator bei diesem Versuch sehr viel stärker (Faktor 5) reduziert wird als bei den Experimenten mit Ruß. Nach einer Spülphase (Abklingen des  $\text{CO}_2$ -Signals) wird für 64 Minuten auf den NO-haltigen (500 ppm NO) Gasstrom umgeschaltet. Zuletzt wird eine TPO mit 6,7 Vol.-%  $\text{O}_2$  und einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt (Abbildung 5-31).



**Abbildung 5-31:** Konzentrationsverlauf von  $\text{CO}_2$  (—), NO (—) und  $\text{N}_2$  (—) bzw. die Temperatur (—) während des transienten CO/NO-Versuchs am  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (CO-Phase:  $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $c(\text{CO}) = 330 \text{ ppm}$ ; Spülphase: 10 min; NO-Phase:  $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $c(\text{NO}) = 500 \text{ ppm}$ ; TPO-Phase:  $c(\text{O}_2) = 6,7 \text{ Vol.-%}$ ,  $\Delta T/\Delta t = 10 \text{ K/min}$ ;  $m(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 3,194 \text{ g}$ , Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min}$ ).

Integral werden während der CO-Phase nur 47  $\mu\text{mol CO}_2$  beobachtet. Zu Beginn der folgenden NO-Sequenz wird eine hohe Konzentration (302 ppm) an  $\text{N}_2$  gebildet, die im weiteren Verlauf schwächer als bei den Experimenten am Ruß absinkt. Dabei werden integral 37  $\mu\text{mol NO}$  selektiv zu  $\text{N}_2$  umgesetzt. Während der abschließenden TPO werden weder NO noch  $\text{N}_2$  freigesetzt, wodurch eine NO- bzw.  $\text{N}_2$ -Akkumulation am Katalysator auszuschließen ist. Ferner ist zu keiner Zeit des Experiments  $\text{N}_2\text{O}$  oder  $\text{NO}_2$  zu beobachten. Das Ergebnis zeigt, dass am reduzierten Katalysator eine große NO-Menge selektiv zu  $\text{N}_2$  umgesetzt werden kann. Schließlich ist eine geringe Akkumulation von Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche zu beobachten, da während des TPO-Schritts ca. 2  $\mu\text{mol CO}_2$  detektiert werden.

Zum Vergleich mit den Ergebnissen der transienten Versuche am reinen Ruß mit intermediärem TPD-Schritt wird auch an der Katalysator/Ruß-Mischung eine solche TPD-Sequenz durchgeführt, bei der der Katalysator reduziert werden kann (Abbildung 5-32).



**Abbildung 5-32:** Konzentrationsverlauf von  $\text{O}_2$  (---),  $\text{CO}_2$  (—), NO (—) und  $\text{N}_2$  (—) bzw. die Temperatur (—) während des transienten Versuchs an der Ruß/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Mischung (Oxidation:  $c(\text{O}_2) = 5,0 \text{ Vol.-%}$ ,  $X(\text{C}) = 73 \%$ ; Desorption: 60 min; TPD:  $T/\Delta t = 10 \text{ K/min}$ , 30 min bei  $650^\circ\text{C}$ ; NO-Phase:  $c(\text{NO}) = 500 \text{ ppm}$ ; TPO:  $c(\text{O}_2) = 5,5 \text{ Vol.-%}$ ,  $\Delta T/\Delta t = 10 \text{ K/min}$ ;  $m(\text{C}) = 0,120 \text{ g}$ ,  $m(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 3,194 \text{ g}$ , Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min}$ ).

In Abbildung 5-32 wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Oxidationsphase verzichtet wird. In diesem ersten Schritt wird der Ruß zu 73 % oxidiert. Anschließend werden in der Desorptionsphase 46  $\mu\text{mol CO}_2$  desorbiert. Während der zusätzlichen 30-minütigen TPD-Phase erfolgt eine starke  $\text{CO}_2$ -Entwicklung (insgesamt 1005  $\mu\text{mol}$ ). In der darauf folgenden, 60-minütigen NO-Exposition ist wiederum ein  $\text{N}_2$ -Konzentrations-maximum (281 ppm), aber keine  $\text{CO}_x$ -Bildung zu erkennen. In dieser Sequenz werden 94  $\mu\text{mol NO}$  selektiv zu 46  $\mu\text{mol N}_2$  umgesetzt, wobei die  $\text{N}_2$ -Bildung während der gesamten NO-Exposition anhält. Im Laufe der abschließenden TPO wird dagegen lediglich 1  $\mu\text{mol NO}$  jedoch kein  $\text{N}_2$  beobachtet.

Die Stabilität der auf dem Ruß in Katalysatoranwesenheit gebildeten N-haltigen Spezies wird untersucht, indem der NO-Phase unterschiedliche Reaktionssequenzen angefügt werden (Tabelle 5-5). Zum einen wird eine TPD durchgeführt, bei der die Temperatur mit einer Rate von 10 K/min auf 650°C erhöht wird. Hierbei ist deutlich eine  $\text{CO}_x$ -Entwicklung analog des TPD-Schritts in Abbildung 5-32, jedoch keine  $\text{N}_2$ -Bildung zu erkennen. Zum anderen wird eine isotherme Oxidation ( $c(\text{O}_2) = 5 \text{ Vol.-%}$ ) durchgeführt, bei der ebenso kein  $\text{N}_2$  detektiert wird. Durch eine dieser Reaktionssequenz angeschlossene, abschließende TPO wird die Stickstoffbilanz geschlossen.

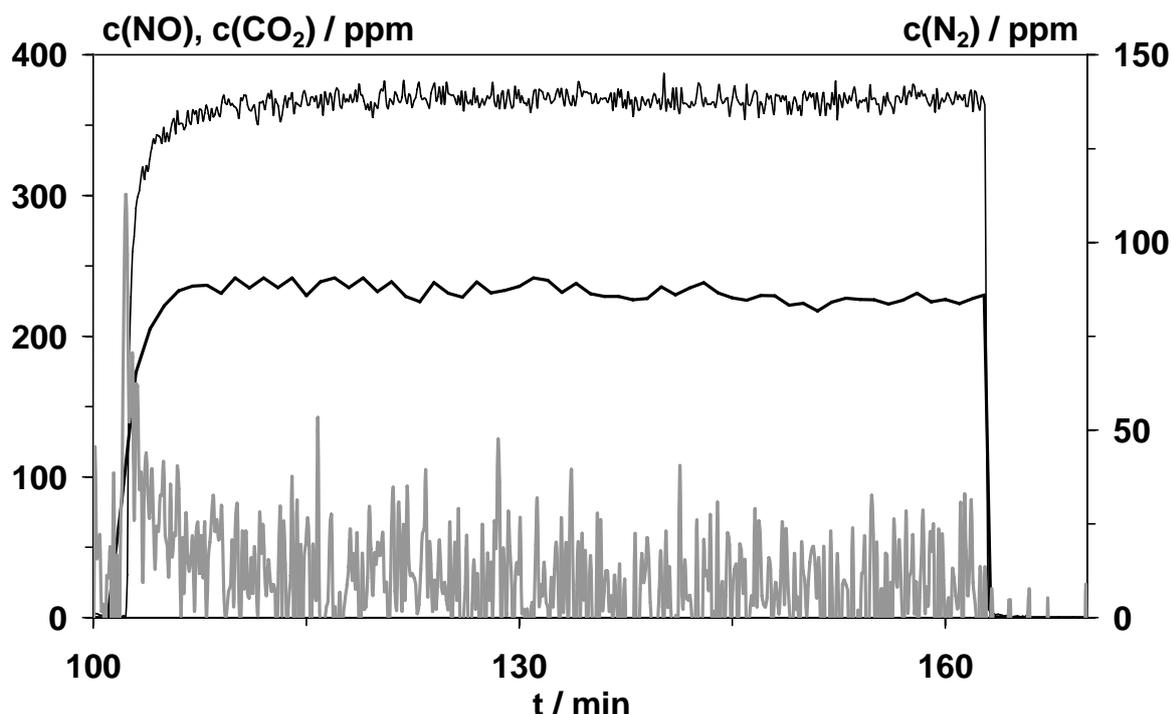
**Tabelle 5-5:** Ergebnisse der transienten Versuche an der Ruß/Katalysator-Mischung mit variabler Behandlung nach der NO-Exposition.

	X(C)	Spülphase	NO-Phase		Variable Behandlung	
		$\frac{n(\text{CO}_x)_{\text{des}}}{m_{\text{Ruß}}}$	$\frac{n(\text{NO})_{\text{red}}}{m_{\text{Ruß}}}$	$\frac{n(\text{N}_2)_{\text{NO}}}{m_{\text{Ruß}}}$	$\frac{n(\text{N}_2)}{m_{\text{Ruß}}}$	$\frac{n(\text{NO})}{m_{\text{Ruß}}}$
	/ %		/ ( $\mu\text{mol/g}$ )			
TPO	34	880	330	63	85	33
TPO*	73	1420	4750	2320	0	51
Isotherme Ox.	48	696	281	96	0	32
TPD	65	1530	286	124	0	8

\* Transienter Versuch mit TPD-Schritt, bei dem der Katalysator reduziert wurde. Dabei wurden 1005  $\mu\text{mol}$  entsprechend 31020  $\mu\text{mol/g CO}_x$  desorbiert.

Aus Tabelle 5-5 geht hervor, dass nur durch eine O<sub>2</sub>-Behandlung unter simultaner Erhöhung der Temperatur N<sub>2</sub> gebildet wird. Die Desorption von NO ist dagegen sowohl durch die Erhöhung der Temperatur als auch durch die isotherme Oxidation zu beobachten. So verbleiben im Fall der TPD noch 30 µmol/g N-haltige Spezies auf der Rußoberfläche, die innerhalb einer TPO als 11 µmol/g N<sub>2</sub> bzw. 8 µmol/g NO gebildet werden. Im Fall der isothermen Oxidation sind sogar 57 µmol/g N-haltiger Spezies (27 µmol/g N<sub>2</sub> und 3 µmol/g NO) auf der Rußoberfläche verblieben. Es sollte ferner an dieser Stelle erwähnt werden, dass die angegebenen Werte auf Konzentrationen beruhen, die im Bereich der Erfassungsgrenze der CIMS-Analytik liegen. Daher sind diese Angaben mit einem relativ hohen Fehler behaftet (etwa 30 %).

Des Weiteren wird ein transienter Versuch mit NO<sub>2</sub> durchgeführt. Nach einem Rußumsatz von 42 % folgt die Desorptionsphase, wobei 89 µmol (1283 µmol/g) CO<sub>2</sub> desorbieren. Dabei könnte der Katalysator von ca. 11 µmol CO reduziert worden sein. In der nun folgenden NO<sub>2</sub>-Sequenz wird das Material 60 min lang 350 ppm NO<sub>2</sub> (dabei 20 ppm NO) ausgesetzt (Abbildung 5-33). Während dieser Phase ist kein NO<sub>2</sub>, sondern ausschließlich NO zu detektieren; integral werden 441 µmol NO und 376 µmol CO<sub>2</sub> beobachtet. Die dabei umgesetzte NO<sub>x</sub>-Menge beträgt 381 µmol/g und ist damit mit dem NO-Experiment vergleichbar (330 µmol/g, X(C) = 34 %). Dahingegen ist jedoch die während der NO<sub>2</sub>-Phase gebildete N<sub>2</sub>-Menge mit 147 µmol/g mehr als doppelt so groß (63 µmol/g). In der abschließenden TPO-Sequenz werden 30 µmol/g N<sub>2</sub> und 27 µmol/g NO beobachtet, so dass weniger Stickstoff als bei der Vergleichsmessung mit NO auf dem Ruß akkumuliert wird.



**Abbildung 5-33:** Konzentrationsverlauf von  $\text{CO}_2$  (—),  $\text{NO}$  (—) und  $\text{N}_2$  (—) während der  $\text{NO}_2$ -Phase des transienten Versuchs an der Ruß/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Mischung ( $m(\text{C}) = 0,120 \text{ g}$ ,  $X(\text{C}) = 42 \%$ ,  $m(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 3,194 \text{ g}$ ,  $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $c(\text{NO}_2) = 370 \text{ ppm}$ , Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min}$ ).

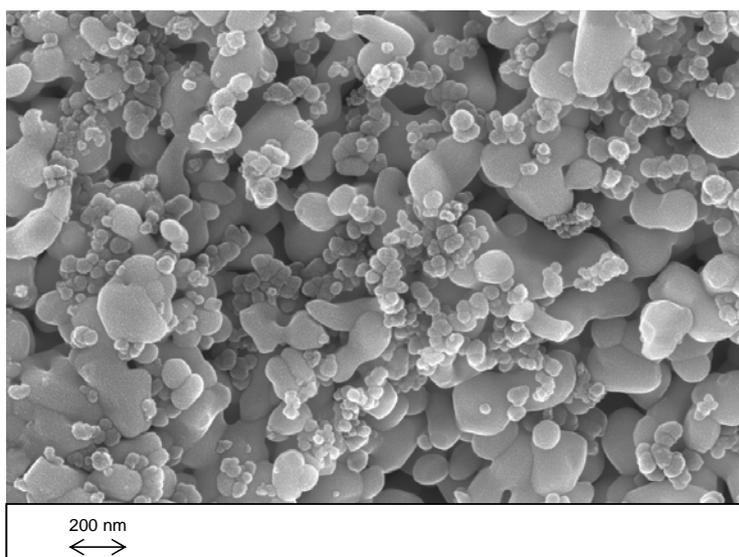
## 5.6 Untersuchungen zur Wirkungsweise des Katalysators

Im vorliegenden Abschnitt soll untersucht werden, ob der Kontakt zwischen Katalysator und Ruß während der Rußoxidation erhalten bleibt. Eine weitere Fragestellung umfasst die Wechselwirkung der beiden Feststoffe. Hierzu wären z.B. direkte Wechselwirkungen der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen mit dem Katalysator denkbar (vgl. Abschnitt 3.1.2). Schließlich soll geklärt werden, welche Rolle der  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysator bei der Bereitstellung des Sauerstoffs besitzt. Hierbei existieren mehrere Möglichkeiten, wie ebenfalls in Abschnitt 3.1.2 erläutert wurde.

### 5.6.1 Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Ruß/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Mischung

In Abschnitt 5.1.3 wurde gezeigt, dass sich die Partikelgrößenverteilung der Rußprimärpartikel im Laufe der Oxidation bis zu Umsätzen von 75 % praktisch nicht verändert. Wäre das im Fall der katalysierten Rußoxidation ebenso, könnte der

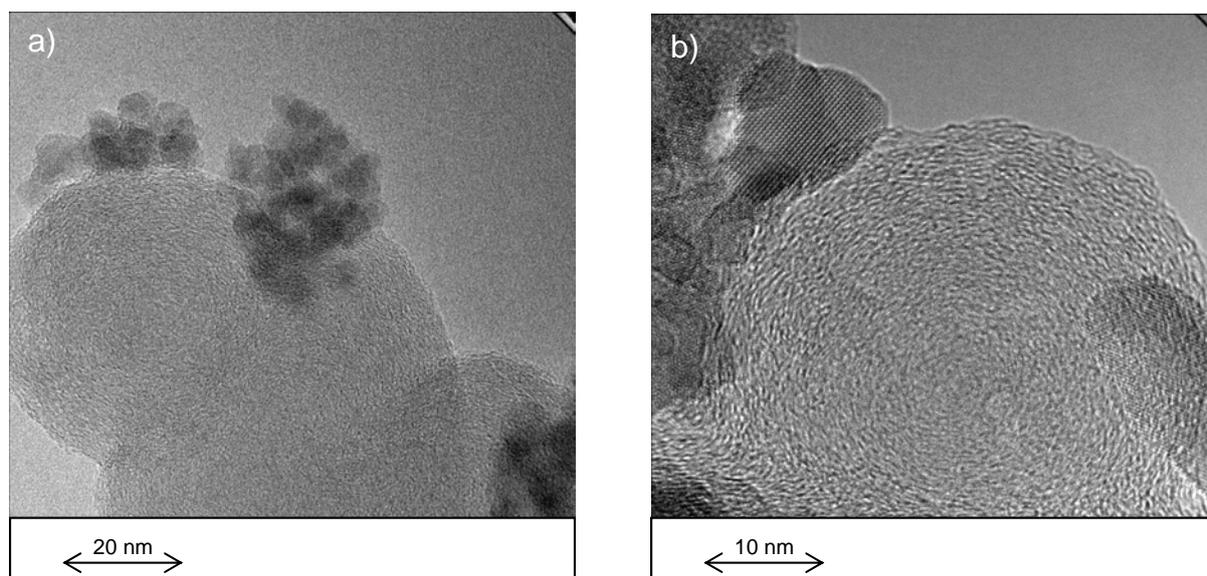
Kontakt zwischen Ruß und Katalysator bis zu sehr hohen Umsatzgraden bestehen bleiben. Daher wird die Entwicklung des Rußprimärpartikeldurchmessers der Mischung mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie verfolgt. Dafür wird eine Mischung aus  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und Ruß (vgl. Abschnitt 4.1.2) in einer TPO (6 Vol.-%  $\text{O}_2$ , 94 Vol.-%  $\text{N}_2$ ,  $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min}$ ,  $T = 150^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T/\Delta t = 1,5 \text{ K/min}$ ) umgesetzt, bis ein Rußumsatz von 25, 50 bzw. 75 % eingestellt ist. Dabei wird der Rußumsatzgrad durch Integration der  $\text{CO}_x$ -Konzentration verfolgt. Daraufhin wird die Reaktion durch schnelles Abkühlen in Inertgasatmosphäre gequencht. Mit Hilfe von REM-Aufnahmen dieser Reaktionsmischungen wird durch Ausmessen von ca. 180 Partikeln bestätigt, dass der wahrscheinlichste Rußprimärpartikeldurchmesser bis  $X(\text{C}) = 75 \%$  bei etwa 50 nm bleibt. In Abbildung 5-34 ist eine entsprechende REM-Aufnahme der  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /Ruß-Mischung gezeigt. Dabei sind die Rußprimärpartikel und deren Agglomerate auf den größeren  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikeln zu erkennen.



**Abbildung 5-34:** REM-Aufnahme der Mischung von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und Ruß nach einem Rußumsatz von 75 % ( $U = 10 \text{ kV}$ ).

Eine genauere Betrachtung der Grenzfläche wird mittels der HRTEM-Technik vorgenommen. Hierfür wird zur besseren Unterscheidung von Katalysator und Rußpartikeln nanoskaliges  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (vgl. Abschnitt 5.2.3) eingesetzt. Dessen Mischung mit Ruß wird ebenfalls einer TPO unterzogen, bis ein Rußumsatz von 70 bzw. 90 % erhalten wird. Dabei wird deutlich, dass sowohl bei einem Rußumsatzgrad

von 70 % als auch sogar von 90 % der Kontakt zwischen Ruß und nanoskaligem  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestehen bleibt (Abbildung 5-35). Ferner kann durch diese Aufnahmen das Ergebnis der REM-Untersuchungen bestätigt werden, wonach keine deutliche Abnahme der Rußpartikeldurchmesser zu bemerken ist. Im Gegensatz dazu ist aber eine Vergrößerung der nanoskaligen  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel durch Sintern zu erkennen.

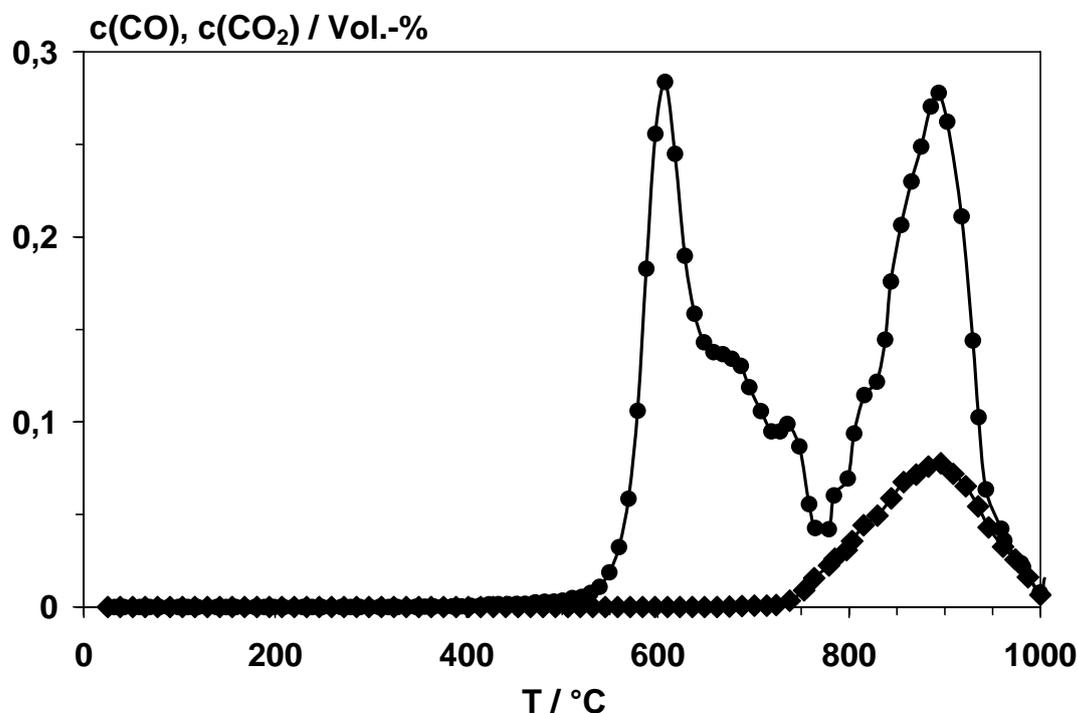


**Abbildung 5-35:** HRTEM-Aufnahmen der frischen Mischung des nanoskaligen  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Ruß (a) bzw. nach einem Rußumsatz von 90 % (b) (U = 200 kV).

### 5.6.2 Carbothermische Reaktion der Ruß/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischung

Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung der Entwicklung des Kontakts zwischen Katalysator und Ruß stellt die carbothermische Reaktion dar, bei der der Katalysator durch den festen Kohlenstoff unter CO<sub>x</sub>-Bildung reduziert wird (vgl. Abbildung 5-20). Hierzu wird die Mischung aus Bulk- $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ruß (vgl. Abschnitt 4.1.2) in Inertgas (Ar) von Raumtemperatur linear mit einer Rate von 10 K/min aufgeheizt (vgl. Abschnitt 4.1.4). Die hohe Heizrate führt zu einer höheren Intensität der Signale von CO<sub>2</sub> bzw. CO (Abbildung 5-36). Es sind zwei verschiedene Stufen der CO<sub>x</sub>-Entwicklung zu erkennen. Die Bildung von CO<sub>2</sub> beginnt bei ca. 400°C, und ein erstes Konzentrationsmaximum ist bei 610°C zu erkennen. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration fällt in der Folge bis 770°C ab. Bis zur Temperatur von 685°C werden integral 3,30 mmol CO<sub>2</sub> (bzw. bis 630°C 1,94 mmol) gebildet. Im weiteren Verlauf werden bis

770°C 1,25 mmol CO<sub>2</sub> bzw. 0,08 mmol CO gefunden. Schließlich werden bis 1000°C weitere 5,37 mmol Kohlenstoff umgesetzt. Dabei befindet sich das zweite, ausgeprägte CO<sub>2</sub>-Konzentrationsmaximum bei 895°C.



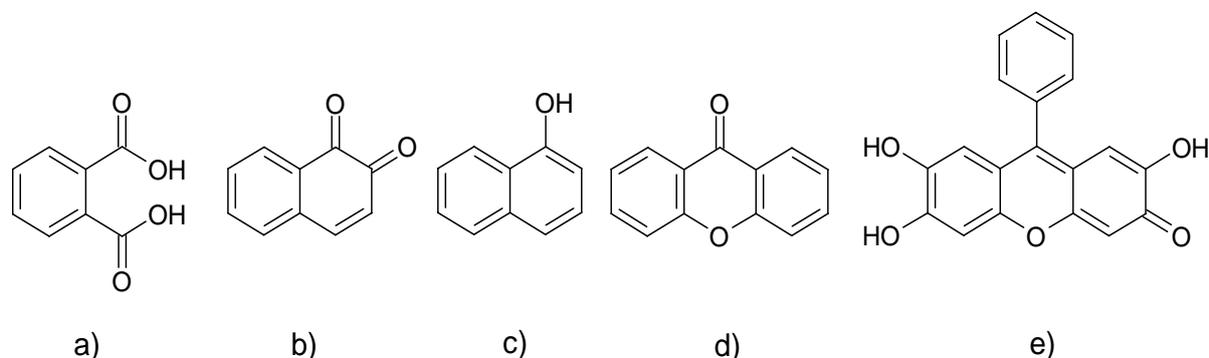
**Abbildung 5-36:** Konzentrationsverlauf von CO (◆) bzw. CO<sub>2</sub> (●) während der carbothermen Reaktion von Ruß und  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $m(\text{C}) = 0,120 \text{ g}$ ,  $m(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 3,194 \text{ g}$ ,  $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min}$  (Ar),  $\Delta T/\Delta t = 10 \text{ K/min}$ ).

### 5.6.3 DRIFTS-Untersuchung der Mischung von $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ruß

Die Wechselwirkung zwischen Katalysator und Ruß wird mittels DRIFT-Spektroskopie untersucht. Dabei wäre besonders eine Wechselwirkung über sauerstoffhaltige Oberflächengruppen des Rußes mit dem Katalysator möglich. Da das DRIFT-Spektrum von Ruß sehr breite Banden aufweist (vgl. Abbildung 5-5), werden zusätzlich Modellsubstanzen mit definierten IR-Banden herangezogen. Ferner wird aufgrund der größeren Oberfläche und der daraus resultierenden höheren Anzahl an möglichen Kontaktpunkten der nanoskalige Katalysator verwendet. In Analogie zu den TPO-Untersuchungen beträgt das molare Verhältnis

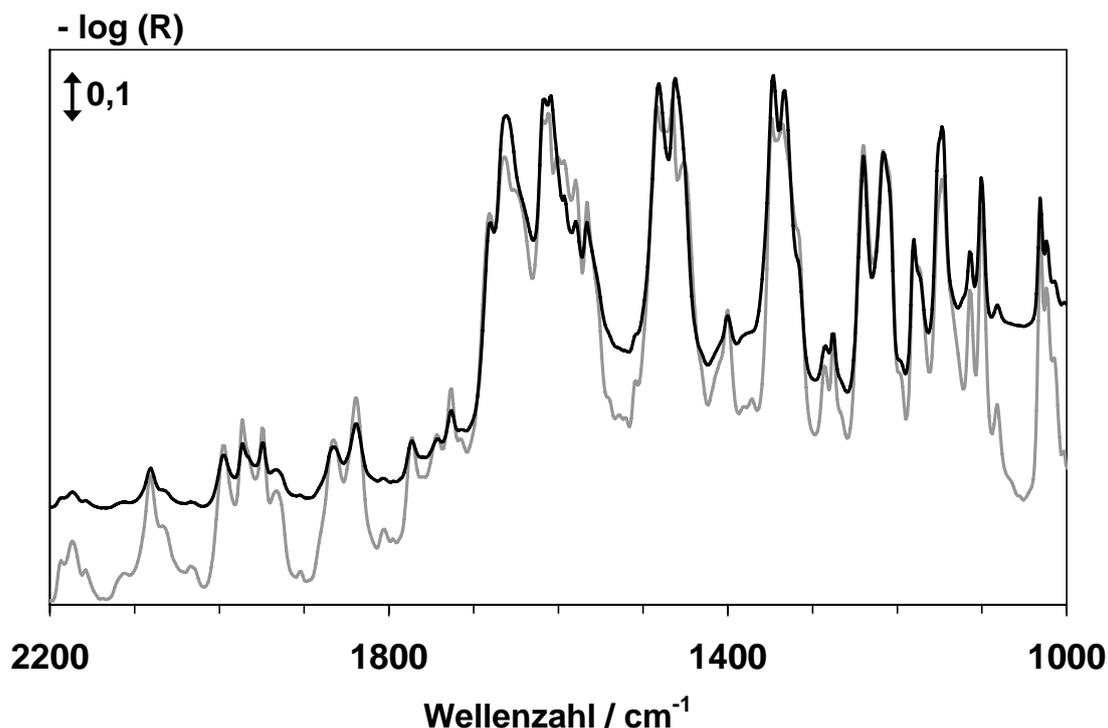
von Katalysator zu Ruß bzw. Modellsubstanz 2:1. Die jeweilige Modellsubstanz bzw. der Ruß und der Katalysator werden innig vermischt und gemörsert.

Neben Anthracen werden solche Modellsubstanzen herangezogen, die auch im Ruß vorhandene funktionelle Gruppen besitzen. In Abbildung 5-37 sind die Strukturformeln dieser Modellsubstanzen gegeben. Die Phthalsäure (a) enthält Carbonsäurefunktionen, das Chinonderivat (b) dient als Modell für Carbonylgruppen, das 1-Naphthol (c) für Hydroxylgruppen sowie das Xanthon (d) für Etherfunktionalitäten. Schließlich trägt das 9-Phenyl-2,3,7-Trihydroxy-6-Fluoron (e) eine Kombination der vorgenannten funktionellen Gruppen.



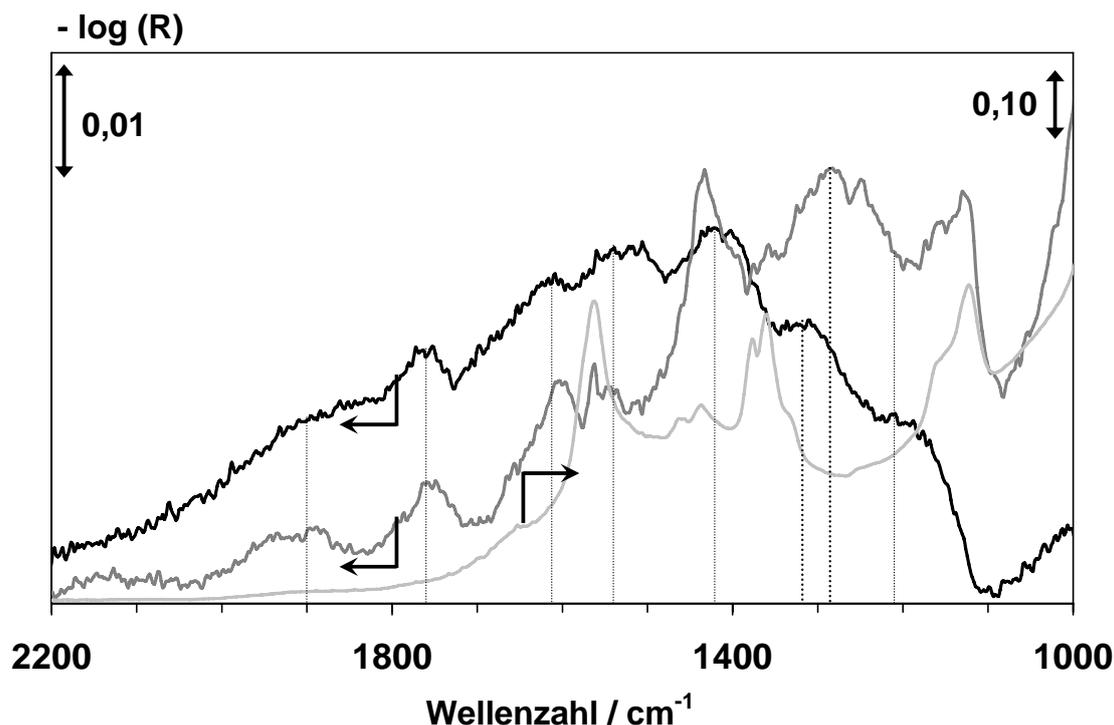
**Abbildung 5-37:** Strukturformeln der für die DRIFTS-Untersuchungen verwendeten Ruß-Modellsubstanzen: a) Phthalsäure, b) 1,2-Naphthochinon, c) 1-Naphthol, d) Xanthon, e) 9-Phenyl-2,3,7-Trihydroxy-6-Fluoron.

In Bezug auf die Phthalsäure konnte mittels DRIFT-Spektroskopie in einigen Experimenten eine sehr geringe aber nicht reproduzierbare Verschiebung (ca.  $20\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet werden. Hinsichtlich der Modellsubstanzen b bis e sowie beim Anthracen kann in keinem Fall eine Wechselwirkung zwischen Katalysator und Modellsubstanz durch Verschiebung der Banden (zu geringerer Wellenzahl) bestätigt werden. Als Beispiel ist in Abbildung 5-38 das DRIFT-Spektrum von Xanthon und dessen Mischung mit nanoskaligem  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dargestellt. Dabei sind die Banden bei  $1665\text{ cm}^{-1}$  auf die Valenzschwingung der (C=O)-Doppelbindung und bei  $1215\text{ cm}^{-1}$  auf die Valenzschwingung der Etherfunktion ( $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-O-C}_{\text{aryl}}$ ) zurückzuführen [80,81], die in Anwesenheit des Katalysators unverändert bleiben. Ferner kann kein Einfluss des Katalysators auf die Banden der C-H-Schwingungen, die durch Wechselwirkungen mit dem aromatischen Kern der Modellsubstanzen zustande kommen könnten, beobachtet werden.



**Abbildung 5-38:** DRIFT-Spektrum des reinen Xanthons (—) bzw. der Mischung aus Xanthon und nanoskaligem  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  im molaren Verhältnis von 1:2 (—); ( $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $F_{\text{ges}} = 500 \text{ ml/min}$  ( $\text{N}_2$ ), Auflösung  $4 \text{ cm}^{-1}$ , scans 1500).

Es wird auch ein ex-situ zu 75 % oxidierter Ruß, der eine hohe Anzahl an Oberflächengruppen besitzt mit dem nanoskaligen  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mittels DRIFTS untersucht (Abbildung 5-39). Oberhalb von 2200 bzw. unterhalb 1000  $\text{cm}^{-1}$  ist kein Einfluss des Katalysators zu erkennen (das Spektrum im gesamten Wellenzahlenbereich von 4000 bis 800  $\text{cm}^{-1}$  ist im Anhang, Abbildung C-1 gegeben). Aus Abbildung 5-39 geht hervor, dass lediglich die Bande bei 1320  $\text{cm}^{-1}$  in Katalysatoranwesenheit um etwa 30  $\text{cm}^{-1}$  zu tieferen Wellenzahlen verschoben wird.



**Abbildung 5-39:** DRIFT-Spektrum des reinen Rußes (—) bzw. der Mischung aus Ruß und nanoskaligem  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im molaren Verhältnis von 1:2 (---) und des reinen nanoskaligen  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (···); ( $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $F_{\text{ges}} = 500 \text{ ml/min}$  ( $\text{N}_2$ ), Auflösung  $4 \text{ cm}^{-1}$ , scans 1500).

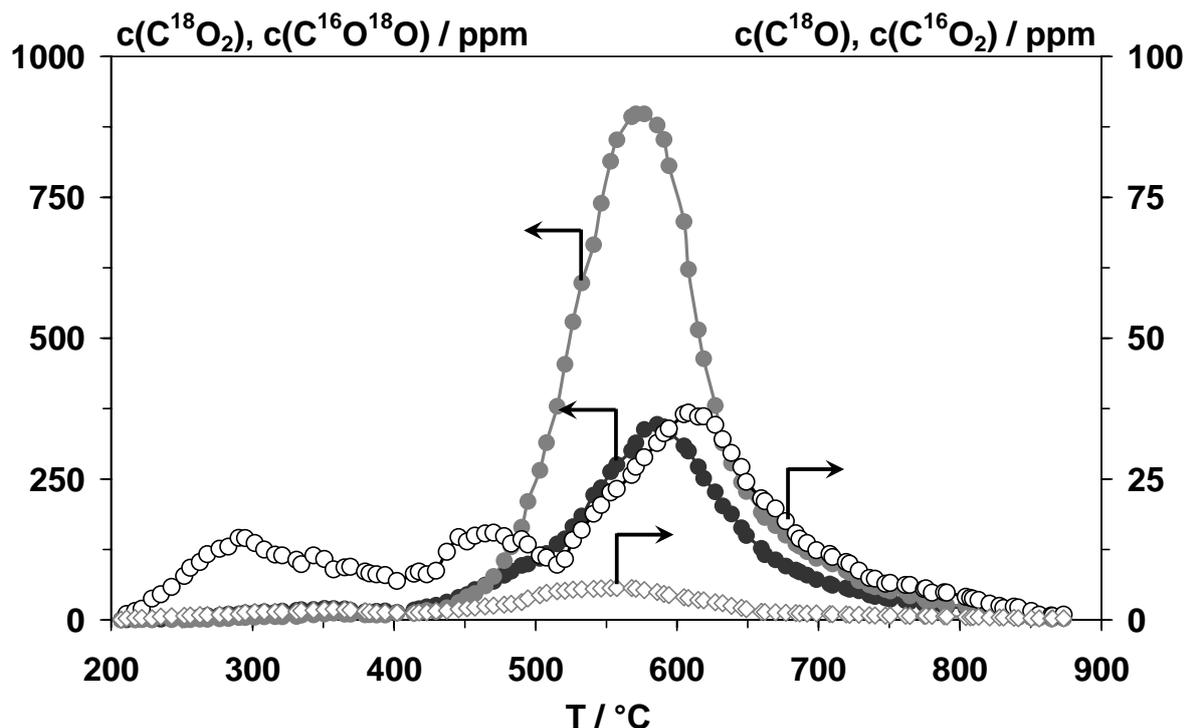
Im Fall der Mischung von Ruß mit dem nanoskaligen Katalysator sind die Banden des Rußes relativ gut aufgelöst. Im Vergleich dazu sind im DRIFT-Spektrum der Bulk- $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /Ruß-Mischung (Abbildung C-2, Anhang) die charakteristischen Banden des Rußes nicht aufgelöst, da die Eigenabsorption des Katalysators sehr hoch ist und somit die breiten Banden des Bulk- $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  die des Rußes überlagern.

Innerhalb eines in-situ-Oxidationsexperiments an der Bulk- $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /Ruß-Mischung wird dieser Effekt durch zunehmende Oxidation des Rußes sogar noch verstärkt, so dass keine definierten DRIFTS-Banden erkennbar sind (Abbildung C-2). Dabei wird der bulk-Katalysator eingesetzt, da Voruntersuchungen gezeigt haben, dass bei Temperaturen oberhalb  $360^\circ\text{C}$  das nanoskalige Material thermisch unbeständig ist und sintert. Mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie sind also keine Aussagen über die in Anwesenheit des Katalysators bevorzugt gebildeten Rußoberflächenspezies zu treffen.

#### 5.6.4 Einsatz von $^{18}\text{O}_2$ in der TPO der Mischung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und Ruß

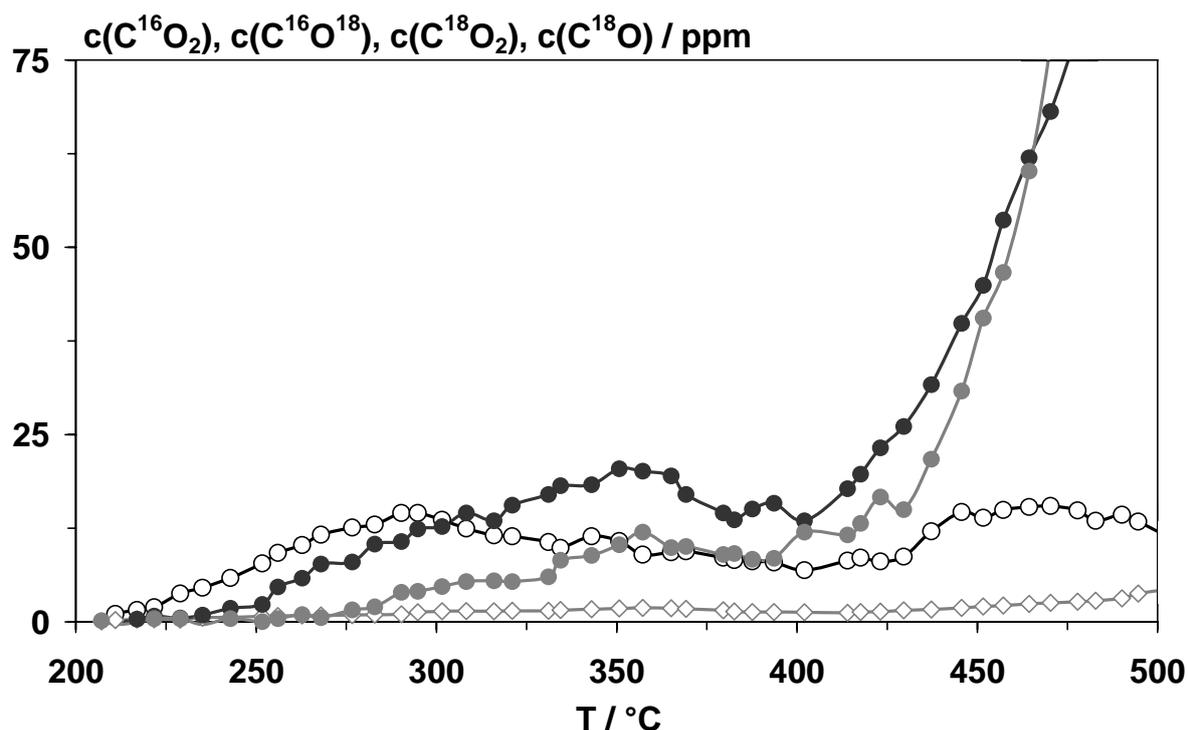
Da der Kontakt zwischen Katalysator und Ruß bis zu hohen Rußumsatzgraden bestehen bleibt und eine starke Wechselwirkung mittels DRIFTS nicht bestätigt werden kann, wäre es möglich, dass der Katalysator die Reaktion von Ruß mit Sauerstoff und  $\text{NO}_x$  durch den Übertrag von Sauerstoff auf den Ruß beschleunigt. Da allerdings die Ruß/ $\text{NO}_x$ -Reaktion eine Nebenreaktion der Rußoxidation mittels Sauerstoff darstellt, wird in diesem Abschnitt nur die katalysierte Reaktion von Ruß und Sauerstoff betrachtet. Hierbei wird der Sauerstoffübertrag auf den Ruß mit Hilfe eines TPO-Experiments untersucht, bei dem isotopenmarkierter  $^{18}\text{O}_2$  Gasphasensauerstoff zum Einsatz kommt. Um die erforderliche Sauerstoffmenge zu minimieren, werden die Reaktionsbedingungen in Vorversuchen modifiziert. Dabei hat sich eine Masse von 60 mg der Bulk- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /Ruß-Mischung (entsprechend 362  $\mu\text{mol}$   $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bzw. 181  $\mu\text{mol}$  Ruß) als zielführend erwiesen; die Temperatur wird von 200°C mit einer Rate von 20 K/min auf 880°C erhöht. Die  $^{18}\text{O}_2$ -Konzentration beträgt 1860 ppm und als Balance dient Argon bei einem Gesamtfluss von 500 ml/min. Die Gasanalyse wird mit Hilfe des CI-Massenspektrometers vorgenommen (Abbildung 5-40). Der TPO wird ein  $\text{H}_2$ -TPR-Experiment angeschlossen, mit dessen Hilfe die gegebenenfalls auf den Katalysator übergegangene Menge an  $^{18}\text{O}$  ermittelt wird (Abbildung 5-43).

Das Ergebnis dieser TPO-Messung zeigt unmittelbar, dass die im Vergleich zu Abbildung 5-17 veränderten Versuchsparameter unterschiedliche  $\text{CO}_x$ -Konzentrationsprofile zur Folge haben. Die  $\text{CO}_2$ -Bildung beginnt bei 200°C, und die vollständige Rußoxidation ist erst bei 870°C erreicht. Das Maximum der  $\text{C}^{18}\text{O}_2$ -Konzentration liegt bei 570°C, das von  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  bei 585°C und das des  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  bei 615°C. Das Hauptprodukt der an  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  katalysierten Rußoxidation stellt eindeutig das  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  dar. Dieses wird integral zu 116  $\mu\text{mol}$ , entsprechend 64 % des eingesetzten Rußkohlenstoffs, gebildet. Das Kreuzprodukt  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  wird hingegen in deutlich geringerem Maße beobachtet (55  $\mu\text{mol}$ , entsprechend 30 % des Rußkohlenstoffs). Zu berücksichtigen ist, dass das  $^{16}\text{O}$ -Isotop des Kreuzprodukts dem Katalysator entstammt. Darüber hinaus werden relativ geringe Mengen an  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  (9  $\mu\text{mol}$ , 5 %) und  $\text{C}^{18}\text{O}$  (1  $\mu\text{mol}$ , 1 %) detektiert, während  $\text{C}^{16}\text{O}$  zu keiner Zeit zu beobachten ist.



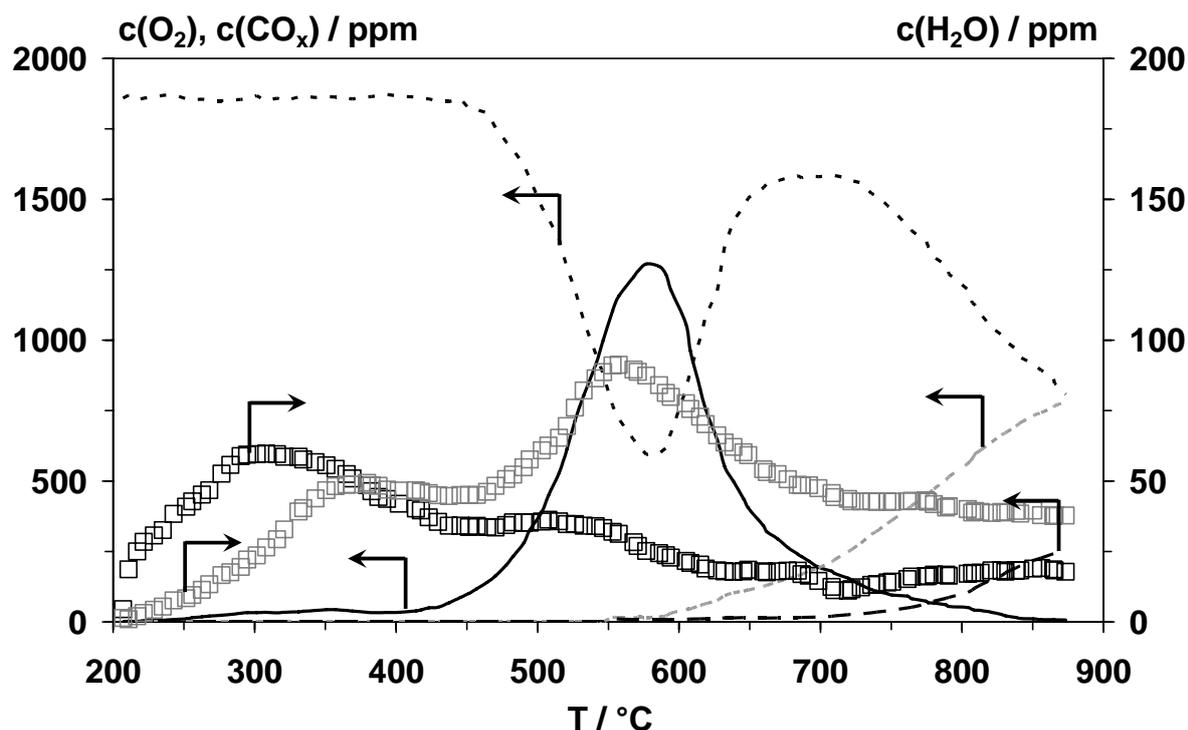
**Abbildung 5-40:** Konzentrationsverlauf von  $C^{18}O_2$  (●),  $C^{16}O^{18}O$  (●),  $C^{16}O_2$  (○) und  $C^{18}O$  (◇) während der TPO der Mischung von Ruß und  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  unter Verwendung von isotonenmarkiertem  $^{18}\text{O}_2$ -Gasphasensauerstoff ( $m(\text{C}) = 2 \text{ mg}$ ,  $m(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 58 \text{ mg}$ ,  $c(^{18}\text{O}_2) = 1860 \text{ ppm}$ , Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min}$ ,  $\Delta T/\Delta t = 20 \text{ K/min}$ ). Eine  $C^{16}O$ -Entwicklung ist nicht zu beobachten.

Es ist besonders auffallend, dass  $C^{16}O_2$  bereits bei relativ geringer Temperatur in messbaren Konzentrationen entsteht. Bei genauerer Betrachtung wird das sequentielle Einsetzen der  $C^{16}O^{18}O$ - und  $C^{18}O_2$ -Bildung bei jeweils höherer Temperatur deutlich (Abbildung 5-41). Das  $C^{18}O$  ist dagegen erst bei höherer Temperatur detektierbar. Die unterschiedlichen Bildungsraten der isotonenmarkierten  $\text{CO}_2$ -Moleküle sind dabei von besonderer Bedeutung. Während zwischen  $200^\circ\text{C}$  und  $300^\circ\text{C}$  die  $C^{16}O_2$ -Bildung am schnellsten ist, wird oberhalb  $250^\circ\text{C}$  das Kreuzprodukt  $C^{16}O^{18}O$  gefunden. Ab  $280^\circ\text{C}$  wird dann auch  $C^{18}O_2$  beobachtet; dessen Konzentration wird schließlich bei  $460^\circ\text{C}$  größer als die des  $C^{16}O^{18}O_2$ .



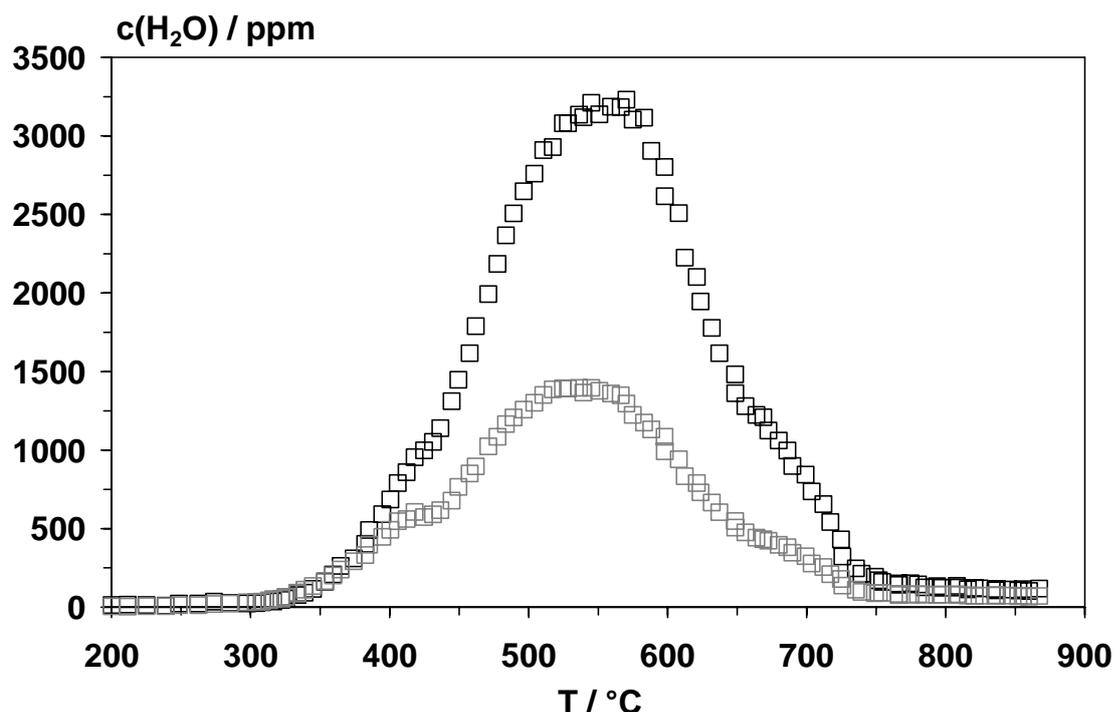
**Abbildung 5-41:** Konzentrationsverlauf von  $C^{18}O_2$  (●),  $C^{16}O^{18}O$  (●),  $C^{16}O_2$  (○) und  $C^{18}O$  (◇) während der TPO der Mischung von Ruß und  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  unter Verwendung von isotonenmarkiertem  $^{18}\text{O}_2$ -Gasphasensauerstoff ( $m(\text{C}) = 2 \text{ mg}$ ,  $m(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 58 \text{ mg}$ ,  $c(^{18}\text{O}_2) = 1860 \text{ ppm}$ , Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min}$ ,  $\Delta T/\Delta t = 20 \text{ K/min}$ ).

Des Weiteren ist der Verlauf des bei der Oxidation entstehenden Wassers interessant (Abbildung 5-42). Hierbei kann auch zuerst das  $^{16}\text{O}$ -haltige Produkt detektiert werden, bis schließlich oberhalb  $250^\circ\text{C}$  auch  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  entsteht. Integral werden  $21 \mu\text{mol H}_2^{16}\text{O}$  und  $33 \mu\text{mol H}_2^{18}\text{O}$  gebildet, entsprechend der im Ruß enthaltenen Menge an Wasserstoffatomen (vgl. Abschnitt 5.1.1). Ferner ist oberhalb  $550^\circ\text{C}$  ein Sauerstoffaustausch der Gasphase mit der Katalysatoroberfläche zu beobachten, was bei Temperaturen größer  $700^\circ\text{C}$  sogar zur Bildung von  $^{16}\text{O}_2$  führt. Bei  $850^\circ\text{C}$  sind schließlich  $215 \text{ ppm } ^{16}\text{O}_2$ ,  $730 \text{ ppm } ^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  und  $915 \text{ ppm } ^{18}\text{O}_2$  zu detektieren. Somit werden im Verlauf der TPO integral  $41 \mu\text{mol } ^{16}\text{O}_2$  und  $152 \mu\text{mol } ^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  gefunden.



**Abbildung 5-42:** Konzentrationsverlauf von  $\text{CO}_x$  (—) (als Summe aller C-haltiger Reaktionsprodukte),  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  ( $\square$ ),  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  ( $\square$ ),  $^{18}\text{O}_2$  (- -),  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  (- -),  $^{16}\text{O}_2$  (- -) während der TPO der Mischung von Ruß und  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  unter Verwendung von isotopenmarkiertem  $^{18}\text{O}_2$ -Gasphasensauerstoff ( $m(\text{C}) = 2 \text{ mg}$ ,  $m(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 58 \text{ mg}$ ,  $c(^{18}\text{O}_2) = 1860 \text{ ppm}$ , Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min}$ ,  $\Delta T/\Delta t = 20 \text{ K/min}$ ).

Während des TPO-Experiments werden am Katalysator  $328 \mu\text{mol } ^{16}\text{O}^{2-}$  gegen  $^{18}\text{O}^{2-}$ -Ionen ausgetauscht, was einem Austauschgrad von 30 % entspricht. Um diesen Austauschgrad der O-Isotopen im Katalysator und die Sauerstoffbilanz (Tabelle 5-6) zu überprüfen, wird der oben beschriebenen TPO direkt eine  $\text{H}_2$ -TPR (vgl. Abschnitt 5.2.3) angeschlossen. Hierfür wird die Probe nach der TPO auf  $120^\circ\text{C}$  abgekühlt und bei einer  $\text{H}_2$ -Konzentration von 10 Vol.-% mit einer Rate von 20 K/min auf  $960^\circ\text{C}$  gebracht. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 5-43 dokumentiert.



**Abbildung 5-43:** Konzentrationsverlauf von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  ( $\square$ ) bzw.  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  ( $\square$ ) während der  $\text{H}_2$ -TPR am  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , die direkt im Anschluss an die  $^{18}\text{O}_2$ -TPO erfolgt ( $m(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 58 \text{ mg}$ ,  $c(\text{H}_2) = 10,0 \text{ Vol.-%}$ , Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min}$ ,  $\Delta T/\Delta t = 20 \text{ K/min}$ ).

Tabelle 5-6 fasst nochmals die Ergebnisse zusammen und zeigt die eingesetzten Stoffmengen der  $^{16}\text{O}$ - bzw.  $^{18}\text{O}$ -haltigen Reaktanden bezogen auf die Sauerstoffatome bzw. -ionen. Insgesamt werden  $1086 \mu\text{mol } ^{16}\text{O}$  in Form des Katalysators und  $2993 \mu\text{mol } ^{18}\text{O}$  als Gasphasensauerstoff und damit in der Summe  $4079 \mu\text{mol}$  eingesetzt. Schließlich werden im Verlauf des TPO-Experiments  $3021 \mu\text{mol}$  und während der  $\text{H}_2$ -TPR nochmals  $1046 \mu\text{mol } ^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  detektiert. Die geringe Abweichung von  $12 \mu\text{mol}$  der eingesetzten von der detektierten Sauerstoffmenge zeigt die hohe Güte der Bilanz.

**Tabelle 5-6:** Stoffmenge der sauerstoffhaltigen Substanzen während der  $^{18}\text{O}_2$ -TPO und der anschließenden  $\text{H}_2$ -TPR, bezogen auf die entsprechenden O-Atome.

	ein		aus	
	$n(^{16}\text{O})$ / $\mu\text{mol}$	$n(^{18}\text{O})$	$n(^{16}\text{O})$	$n(^{18}\text{O})$ / $\mu\text{mol}$
TPO	1086 ( $\text{Fe}_2^{16}\text{O}_3$ )			
		2993 ( $^{18}\text{O}_2$ )	82 ( $^{16}\text{O}_2$ )	2220 ( $^{18}\text{O}_2$ )
			152 ( $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ )	152 ( $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ )
				1 ( $\text{C}^{18}\text{O}$ )
			18 ( $\text{C}^{16}\text{O}_2$ )	232 ( $\text{C}^{18}\text{O}_2$ )
			55 ( $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ )	55 ( $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ )
			21 ( $\text{H}_2^{16}\text{O}$ )	33 ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ )
TPO aus	(Summe)		328 ( $^{16}\text{O}$ )	2693 ( $^{18}\text{O}$ )
$\text{H}_2$ -TPR			717 ( $\text{H}_2^{16}\text{O}$ )	329 ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ )
Summe	1086 ( $^{16}\text{O}$ ein)	2993 ( $^{18}\text{O}$ ein)	1045 ( $^{16}\text{O}$ aus)	3022 ( $^{18}\text{O}$ aus)

## 5.7 Kinetik der Rußoxidation

Wie bereits in Abschnitt 5.4 deutlich wurde, stellt die Rußoxidation mittels  $O_2$  in Bezug auf die Ruß/ $O_2$ / $NO_x$ -Reaktion die Hauptreaktion dar. Daher werden im folgenden Kapitel die  $CO_x$ -Bildungsgeschwindigkeiten und daraus die Aktivierungsenergie der unkatalysierten bzw. der katalysierten Rußoxidation bestimmt. Die erforderlichen Parameter werden in isothermer Versuchsführung mit Hilfe eines gradientenfreien Kreislaufreaktors bestimmt.

### 5.7.1 Bestimmung der $CO_x$ -Bildungsgeschwindigkeit mit Hilfe des Kreislaufreaktors

Aufgrund der hohen Wärmetönung<sup>3</sup> der Rußoxidation ist es nötig, zur Ermittlung von unverfälschten kinetischen Daten ein Reaktorsystem zu verwenden, bei dem vor allem Konzentrationsgradienten und lokale Temperaturspitzen (hot spots) auszuschließen sind. Diese Anforderungen werden von einem idealen Rührkesselreaktor erfüllt, der durch den in Abschnitt 4.2 beschriebenen Kreislaufreaktor sehr gut angenähert werden kann. Bei der Verwendung von Pulverschüttungen kann der hohe effektive Volumenstrom (rund 42 l/min) jedoch einen erheblichen Gegendruck bewirken. Um diesen Effekt zu vermeiden, hat sich im Fall der Untersuchungen am reinen Ruß eine Verdünnung mit Quarzwolle bewährt, während bei Anwesenheit des Katalysators auf eine Verdünnung verzichtet werden konnte. Dieser Tatsache wird bei Ermittlung des Verweilzeitverhaltens des Reaktors durch eine Quarzwolle-Schüttung Rechnung getragen. Um die in Ab- und Anwesenheit des Katalysators ermittelten Daten miteinander vergleichen zu können, erfolgen die Experimente in einem engen Temperaturbereich von 290 bis 430°C (reiner Ruß) bzw. von 250°C bis 340°C (Ruß/Katalysator-Mischung).

#### 5.7.1.1 Charakterisierung des verwendeten Kreislaufreaktors

Zur Verifizierung des idealen Rührkesselverhaltens des Kreislaufreaktors wird das entsprechende Verweilzeitspektrum aufgenommen. Hierfür wird der Reaktor mit 0,500 g gemörserter Quarzwolle beladen. Das Bett der inerten Schüttung wird mit Hilfe von Quarzwolle fixiert. Zur zusätzlichen Stabilisierung ist nach der Schüttung

---

<sup>3</sup> Bildungsenthalpien :  $\Delta_f H^\circ (CO) = -111 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_f H^\circ (CO_2) = -394 \text{ kJ/mol}$  [82].

stromabwärts ein Cordierit-Wabenkörper (Zelldichte von 200 cpsi) angebracht, der durch das Thermoelement gehalten wird. Aufgrund des hohen Volumenstroms ist ein Einfluss von Wärmeleitung in diesem Wabenkörper zu vernachlässigen. Der Gesamtvolumenstrom beträgt 290 ml/min und das Kreislaufverhältnis  $\Psi = 145$ . Zur experimentellen Bestimmung der Verweilzeitsummenfunktion wird eine Sprungfunktionsmarkierung mit  $\text{CO}_2$  als Markierungssubstanz ( $c(\text{CO}_2) = 300 \text{ ppm}$ ) durchgeführt. Unter den eingestellten Versuchsbedingungen konnte keine Wechselwirkung zwischen Quarzwolle bzw. Wabenkörper und  $\text{CO}_2$  bemerkt werden. Somit gilt für die Stoffbilanz des Bilanzraums (vgl. Gleichung 4-5):

$$\frac{dc(\text{CO}_2)_{\text{aus}}}{dt} = \frac{c(\text{CO}_2)_{\text{ein}}}{\tau} - \frac{c(\text{CO}_2)_{\text{aus}}}{\tau} \quad (\text{Gleichung 5-4}).$$

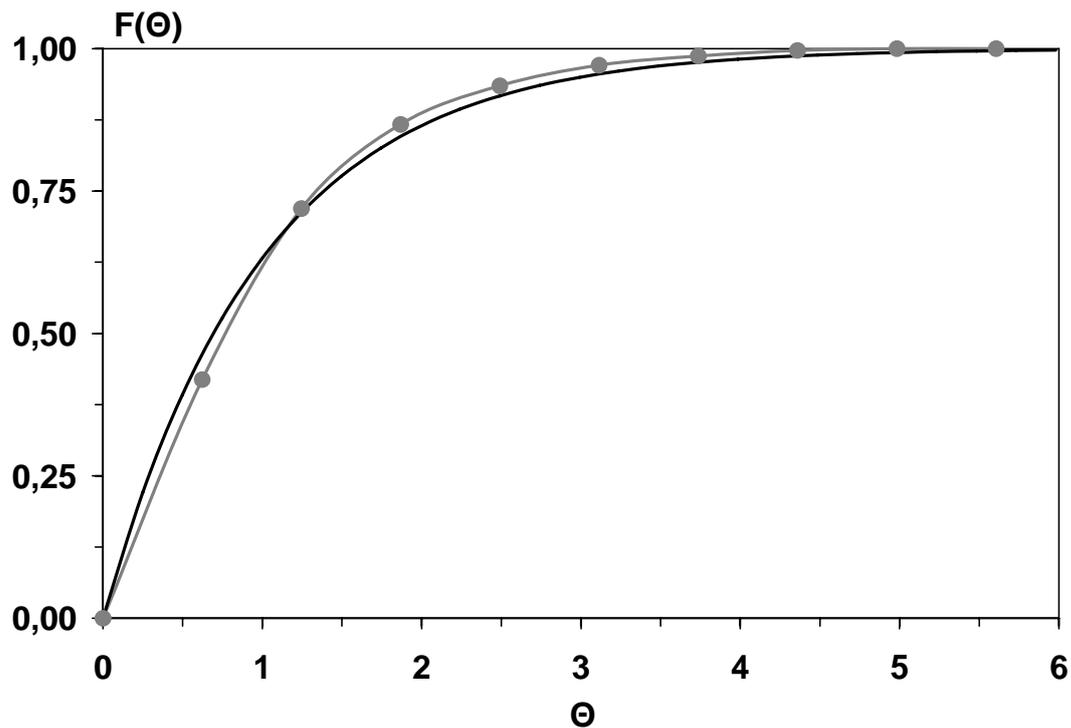
Durch Integration von Gleichung 5-4 im Intervall von  $t = 0$  bis  $t$  bzw.  $c(\text{CO}_2)_{\text{ein}} = 0$  ppm für  $t = 0$  und Einführung der normierten Verweilzeit  $\Theta$  als Quotient aus absoluter Zeit und mittlerer Verweilzeit ( $\Theta = t/\tau$ ) ergibt sich die Verweilzeitsummenfunktion  $F(\Theta)$ :

$$F(\Theta) = 1 - e^{-\Theta} \quad (\text{Gleichung 5-5}).$$

Dessen Differential entspricht dem Volumenteil, der eine Verweilzeit zwischen  $t$  und  $dt$  hat. Die mittlere Verweilzeit ist dann definiert zu:

$$\tau = \int_0^1 t \cdot dF(\Theta) \quad (\text{Gleichung 5-6}).$$

Die Verweilzeitsummenfunktion des theoretischen idealen Rührkessels ist in Abbildung 5-44 mit den entsprechenden Daten des verwendeten Reaktors verglichen. Mit Hilfe von Gleichung 5-6 wird eine mittlere Verweilzeit von 81 Sekunden ermittelt. Das Reaktorvolumen beträgt  $392 \text{ cm}^3$ .



**Abbildung 5-44:** Vergleich des experimentell bestimmten Verweilzeitverhaltens (●) des Kreislaufreaktors mit dem theoretisch gültigen Verhalten (—) ( $m(\text{Quarzwolle}) = 0,500 \text{ g}$ ,  $c(\text{CO}_2)_{\text{ein}} = 300 \text{ ppm}$ , Balance  $\text{N}_2$ ,  $F_{\text{ein}} = 290 \text{ ml/min}$ ,  $\Psi = 145$ ,  $T = 330^\circ\text{C}$ ).

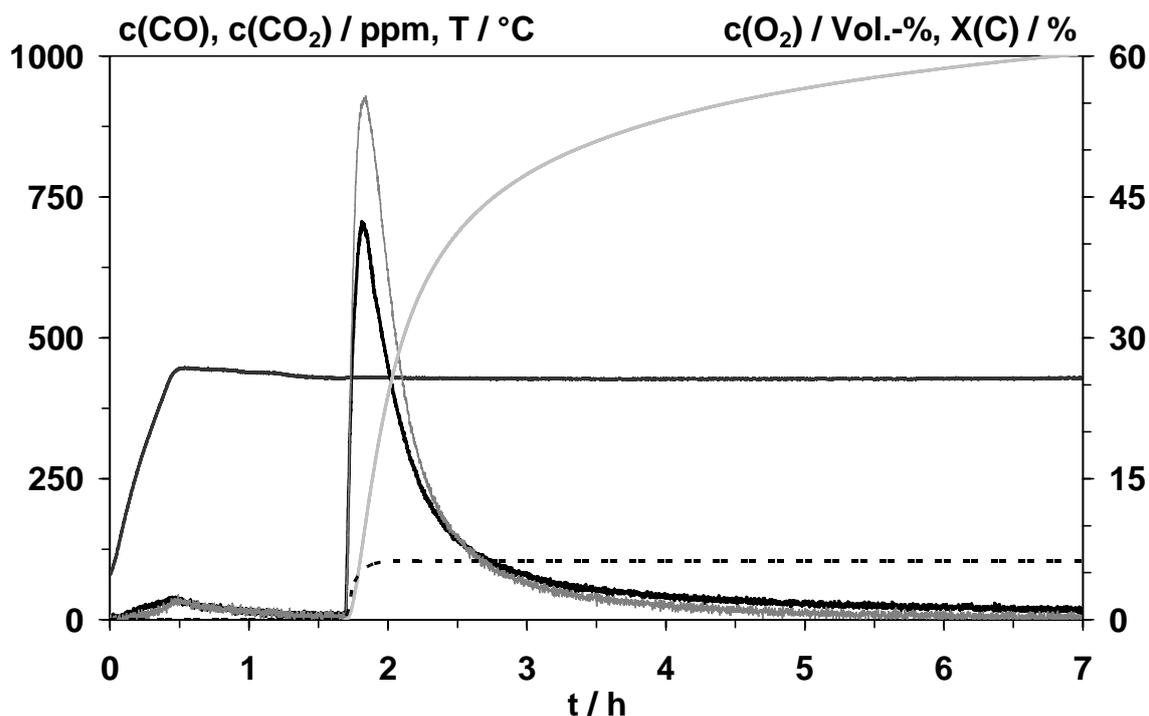
Die größte relative Abweichung der experimentell Daten beträgt etwa 15 % ( $\Theta = 0,5$ ) und zeigt somit die gute Übereinstimmung mit der theoretischen Kurve. Diese Tatsache rechtfertigt die Annahme, dass das Verhalten des Reaktorsystems dem eines idealen Rührkessels entspricht. In Voruntersuchungen konnte im Fall der Ruß/Katalysator-Mischung bei Variation der Partikelgröße (125-250 statt 250-500  $\mu\text{m}$ ) bzw. Variation der Pumpenleistung ( $\Psi = 92$ ) keine Veränderung der effektiven  $\text{CO}_x$ -Bildungsgeschwindigkeit beobachtet werden. Dadurch ist eine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch inneren bzw. äußeren Stofftransport auszuschließen. Ferner ist die Abweichung zwischen Ein- und Auslasstemperatur kleiner 10 K. Schließlich treten keine Blindreaktionen im leeren Reaktor auf. Somit ist der verwendete Reaktor geeignet, die Reaktionskinetik unabhängig von Stoff- und Wärmetransport zu untersuchen [44,83,84]. Im Folgenden wird für den Kreislaufreaktor das Akronym KLR verwendet.

### 5.7.1.2 Bestimmung der CO<sub>x</sub>-Bildungsgeschwindigkeit am reinen Ruß

Zur Bestimmung der CO<sub>x</sub>-Bildungsgeschwindigkeit am reinen Ruß wird dieser gepresst (40 MPa) und aufgrund des geringeren Gegendrucks der resultierenden Schüttung auf eine vom Standard abweichende Korngröße von 250-500 µm granuliert. Eine Menge von 24 mg (2 mmol) Rußgranulat wird mit 476 mg gemörserter Quarzwolle vermischt, um den Gegendruck der Schüttung zu minimieren und lokale Temperaturspitzen („hot spots“) zu vermeiden. Diese Mischung wird im Reaktor mit Hilfe von Quarzwolle und einem Wabenkörper fixiert (vgl. Abschnitt 5.7.1.1), so dass die Bettlänge (Rußgranulat und Quarzwolle) etwa 1,2 cm beträgt. Im Anschluss daran wird im Kreislaufbetrieb in Inertgasatmosphäre (N<sub>2</sub>) die gewünschte Temperatur eingestellt. Wenn die Temperatur konstant ist, wird Sauerstoff (c(O<sub>2</sub>) = 6 Vol.-%) zudosiert. Die Reaktionsprodukte CO und CO<sub>2</sub> werden mittels NDIR-Spektroskopie erfasst, während Sauerstoff magnetomechanisch detektiert wird (vgl. Abschnitt 4.2). Der zeitliche Verlauf eines typischen Experiments ist in Abbildung 5-45 wiedergegeben. Dabei sind neben den Konzentrationen der Gaskomponenten auch der (durch Integration bestimmte) Rußumsatzgrad sowie die mittlere Temperatur dargestellt.

Trotz Variation der Versuchsparameter, wie etwa Einwaage ( $m = 12, 24, 30$  mg), Kreislaufverhältnis ( $\Psi = 92, 145$ ) oder Sauerstoffkonzentration (1, 6, 20 Vol.-%), ist keine stationäre CO<sub>x</sub>-Entwicklung zu beobachten. Daher wird die jeweilige Bildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom jeweiligen Rußumsatzgrad (10, 12,5, 15, 17,5, 20, 25 und 30 %) ermittelt und zur weiteren Auswertung herangezogen. Wie aus Abbildung 5-45 ersichtlich wird, ist in diesem Umsatzbereich die Bildungsrate maximal. Ebenso ist hier auch die relative Oberfläche ( $S/S_0 \approx 3 (\pm 5 \%)$ , vgl. Abbildung 6-1) am größten.

Die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit  $R$  wird durch Kombination der Konzentration von CO bzw. CO<sub>2</sub> mit dem Stoffmengenstrom ( $\dot{n} = 20,14 \cdot 10^{-5}$  mol/s) erhalten. Schließlich wird diese Rate auf die zu Beginn vorhandene Stoffmenge an Ruß normiert, um der Abhängigkeit von  $R$  von der Anfangsrußmenge Rechnung zu tragen. In Tabelle 5-7 sind die Ergebnisse der Untersuchung bei 430°C zusammengefasst. Die entsprechenden Daten der bei 290°C, 320°C und 390°C bestimmten CO<sub>x</sub>-Bildungsgeschwindigkeit sind im Anhang (Tabelle E-1) zusammengestellt.



**Abbildung 5-45:** Konzentrationsverlauf von  $O_2$  (- -),  $CO_2$  (—),  $CO$  (···) bzw. der Rußumsatzgrad (—) und die Temperatur (—) während der isothermen Oxidation von reinem Ruß im KLR ( $m(C) = 24$  mg (250-500  $\mu$ m),  $m(\text{Quarzwolle}) = 476$  mg,  $c(O_2) = 6,0$  Vol.-%, Balance  $N_2$ ,  $F_{\text{ein}} = 290$  ml/min,  $\Psi = 145$ ,  $T = 430^\circ\text{C}$ ).

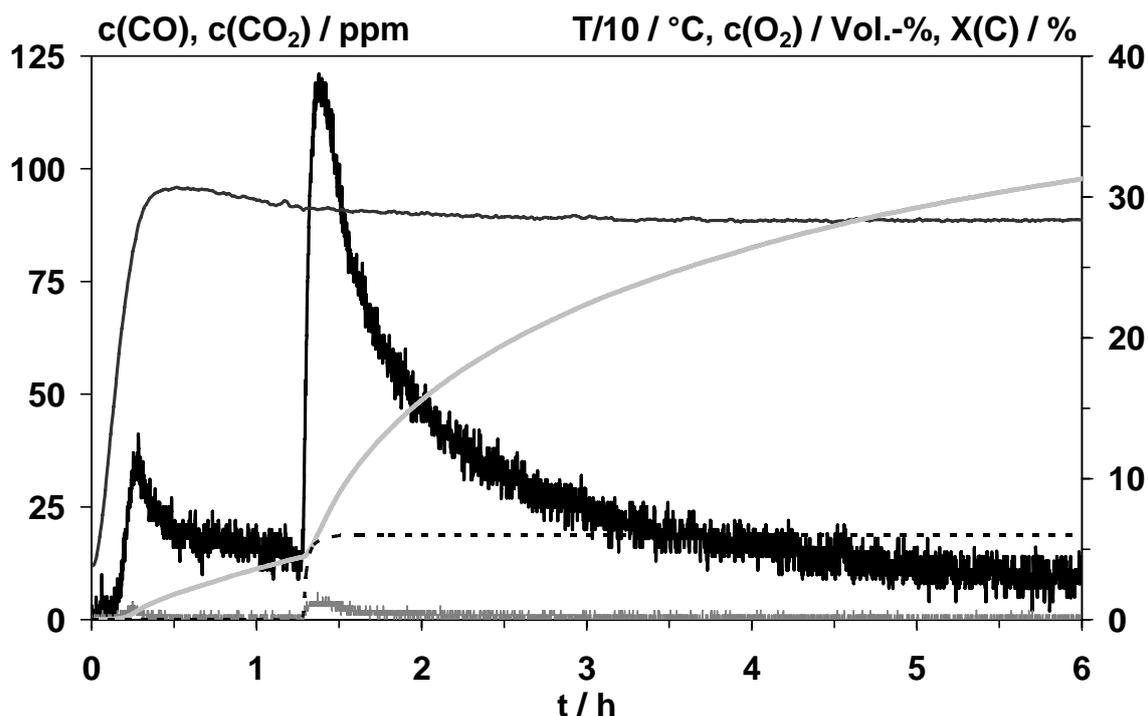
**Tabelle 5-7:**  $CO_x$ -Bildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Rußumsatzgrad bei der im KLR untersuchten Ruß/ $O_2$ -Reaktion ( $T = 430^\circ\text{C}$ ).

$X(C)$ / %	$c(CO_2)$ / ppm	$c(CO)$ / ppm	$R(CO_2)$ / ( $10^{-5} \cdot \text{mol}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ )	$R(CO)$ / ( $10^{-5} \cdot \text{mol}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ )	$R(CO_x)$ / ( $10^{-5} \cdot \text{mol}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ )
10	690	930	6,95	9,36	16,31
12,5	660	902	6,65	9,08	15,73
15	610	853	6,14	8,59	14,73
17,5	562	789	5,66	7,94	13,60
20	520	715	5,24	7,20	12,44
25	426	550	4,29	5,54	9,83
30	330	388	3,32	3,91	7,23

### 5.7.1.3 Bestimmung der CO<sub>x</sub>-Bildungsgeschwindigkeit an der α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ruß-Mischung

Hinsichtlich der kinetischen Untersuchungen in Anwesenheit des Katalysators wird eine Mischung von 0,160 g (0,10 mmol) α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,006 g (0,05 mmol) Ruß (Korngröße: 250-500 µm) verwendet. Daraus resultiert eine Bettlänge von 0,2 cm. Die Durchführung der Messungen erfolgt analog der in Abschnitt 5.7.1.2 beschriebenen Prozedur. Beispielhaft sind in Abbildung 5-46 die CO- bzw. CO<sub>2</sub>-Konzentrationen bei 280°C gezeigt. Daraus geht hervor, dass beim Aufheizen in N<sub>2</sub> bereits eine Desorption von CO<sub>2</sub> zu erkennen ist (vgl. Abbildung 5-45). In Abschnitt 5.1.2 wurde deutlich, dass an Ruß unterhalb 280°C sowohl CO<sub>2</sub> als auch CO desorbiert. Daher könnte der Katalysator im vorliegenden Fall durch desorbiertes CO geringfügig reduziert werden. Allerdings ist die detektierte CO<sub>2</sub>-Menge von 3 µmol (entsprechend 2 % der Katalysatormenge) sehr gering, so dass eine Reduktion des Katalysators bzw. ein Einfluss auf die Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion zu vernachlässigen ist. Würde man dagegen die Katalysator/Ruß-Mischung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre aufheizen, wäre bereits vor Beginn der Messung ein hoher Rußumsatz (sehr viel größer als 10 %) erreicht und in der Folge nur ein sehr geringer Wert der CO<sub>x</sub>-Bildungsgeschwindigkeit zu detektieren.

In Tabelle 5-8 sind im Unterschied zu Tabelle 5-7 die Ergebnisse der Messungen an der Katalysator/Ruß-Mischung in Abhängigkeit von der Temperatur ( $X(C) = 10\%$ ) zusammengefasst. Die darin aufgeführten Werte sind ebenfalls auf die Anfangsrußmenge normiert. Die Daten der CO<sub>x</sub>-Bildungsgeschwindigkeit bei höheren Umsatzgraden sind im Anhang gegeben (Tabelle E-2).



**Abbildung 5-46:** Konzentrationsverlauf von  $O_2$  (- -),  $CO_2$  (—),  $CO$  (—) bzw. der Rußumsatzgrad (—) und die Temperatur (—) während der isothermen Oxidation der Ruß/ $\alpha$ - $Fe_2O_3$ -Mischung im KLR ( $m(C) = 6$  mg,  $m(\alpha-Fe_2O_3) = 160$  mg,  $d = 250$ - $500$   $\mu m$ ,  $c(O_2) = 6,0$  Vol.-%, Balance  $N_2$ ,  $F_{ein} = 290$  ml/min,  $\Psi = 145$ ,  $T = 280^\circ C$ ).

**Tabelle 5-8:**  $CO_x$ -Bildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur bei der im KLR untersuchten katalysierten Ruß/ $O_2$ -Reaktion ( $X(C) = 10$  %).

T / °C	$c(CO_2)$ / ppm	$c(CO)$	$R(CO_2)$	$R(CO)$	$R(CO_x)$
			/ ( $10^{-5} \cdot mol / (mol \cdot s)$ )		
250	43	0	1,73	0,00	1,73
280	81	2	3,26	0,08	3,34
305	141	4	5,68	0,16	5,84
330	173	4	6,97	0,16	7,13
340	217	3	8,74	0,12	8,86

### 5.7.2 Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergien

In diesem Abschnitt wird aus der Summe der CO- und CO<sub>2</sub>-Bildungsgeschwindigkeiten die Aktivierungsenergie der Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion ermittelt, die sich aber nicht auf eine Elementarreaktion, sondern global auf den gesamten betrachteten Prozess bezieht. Daher muss diese streng genommen als scheinbare Aktivierungsenergie behandelt werden (vgl. Abschnitt 6). Ferner wird zur Bestimmung der Aktivierungsenergie die Summe der CO- und CO<sub>2</sub>-Bildungsgeschwindigkeiten herangezogen, da nämlich nicht die Produktselektivität, sondern die Kinetik hinsichtlich der Rußoxidation unter Bildung der aktiven Zentren für die NO<sub>x</sub>-Umsetzung Gegenstand des Interesses ist. Zusätzlich wird die Aktivierungsenergie der Rußoxidation mit und ohne Katalysator verglichen, um den Einfluss des Katalysators zu ermitteln. Hierfür werden die im vorangegangenen Abschnitt bestimmten CO<sub>x</sub>-Bildungsraten in der Arrhenius-darstellung (sh. Abschnitt 3.3) aufgetragen, so dass sich aus der Steigung der Ausgleichsgeraden die Aktivierungsenergie bestimmen lässt. In den Abbildungen 5-47 bzw. 5-48 sind die Arrheniusdarstellungen der nicht katalysierten bzw. an α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalysierten Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion in Abhängigkeit vom Rußumsatzgrad gezeigt.

Die Ausgleichsgeraden werden jeweils mit der Computersoftware MS Excel (Version 2002) bestimmt. Aus dem Vergleich der Abbildungen 5-47 und 5-48 wird deutlich, dass bei vergleichbarer Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit in Anwesenheit des Katalysators sehr viel höher liegt als ohne Katalysator.

Während im unkatalysierten Fall die Aktivierungsenergie beim Rußumsatzgrad von 10 % 115 kJ/mol (± 14 kJ/mol) beträgt, liegt sie bei Beteiligung des Katalysators bei 56 kJ/mol (± 4 kJ/mol). Dabei werden die jeweiligen Fehler durch die Fehlerfortpflanzung (sh. Anhang, Abschnitt F) bestimmt. Hierbei gehen als systematische Fehler eine Abweichung von 2 % (entspr. 20 ppm bei 1000 ppm CO, CO<sub>2</sub>) bzgl. der Kalibriergaskonzentration und eine experimentell ermittelte Abweichung der Detektorlinearität von 5 % ein. Als zufälliger Fehler werden 5 ppm und für die Schwankung des Messsignals 10 ppm einbezogen. Zur Abschätzung des Gesamtfehlers wird jeweils der Wert herangezogen, der die größte prozentuale Abweichung vom Messwert aufweist. Dieser ist typischerweise der bei der geringsten Temperatur ermittelte Wert.

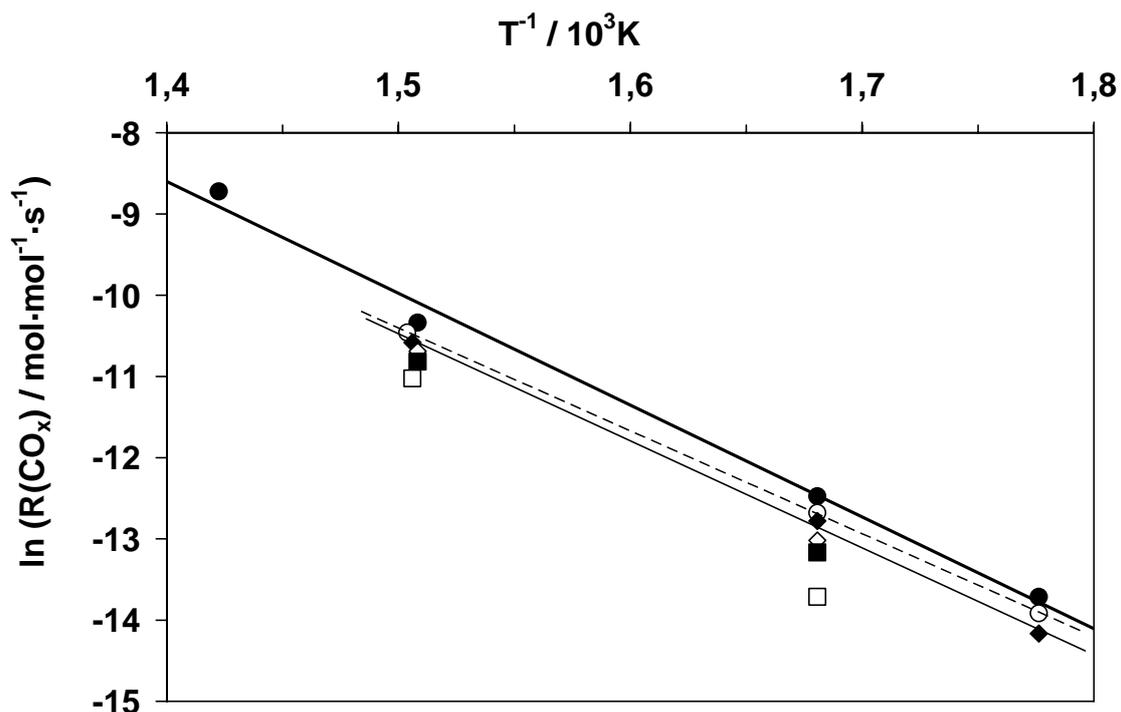


Abbildung 5-47: Arrheniusdiagramm der Ruß/ $\text{O}_2$ -Reaktion bei einem Rußumsatzgrad von 10 % (●), 12,5 % (○), 15 % (◆), 17,5 % (◇), 20 % (■) bzw. 25 % (□).

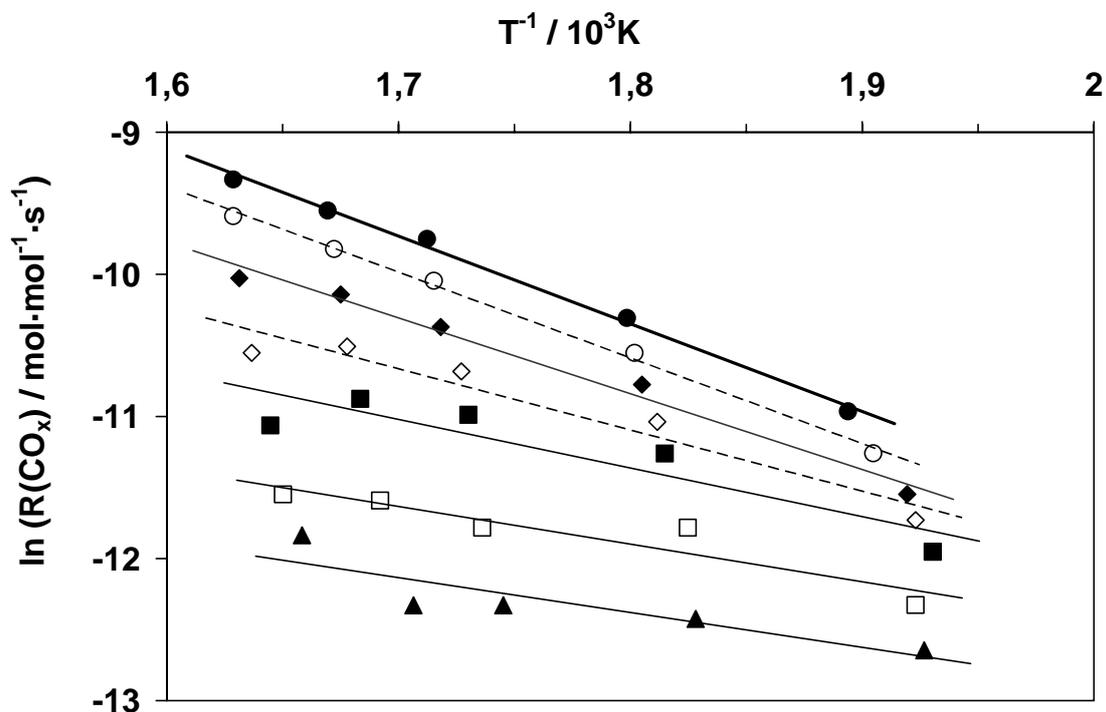
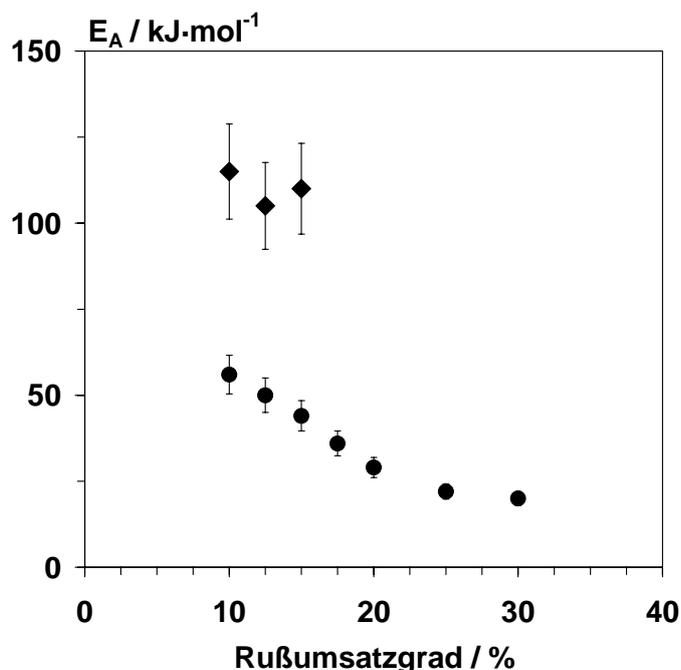


Abbildung 5-48: Arrheniusdiagramm der an  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  katalysierten Ruß/ $\text{O}_2$ -Reaktion bei einem Rußumsatzgrad von 10 % (●), 12,5 % (○), 15 % (◆), 17,5 % (◇), 20 % (■), 25 % (□) bzw. 30 % (▲).

Besonders auffällig ist auch die Entwicklung der Aktivierungsenergie mit steigendem Rußumsatzgrad. Während im Fall des reinen Rußes praktisch keine Änderung auftritt, sinkt die Aktivierungsenergie mit Katalysator auf 20 kJ/mol ab (Abbildung 5-49).

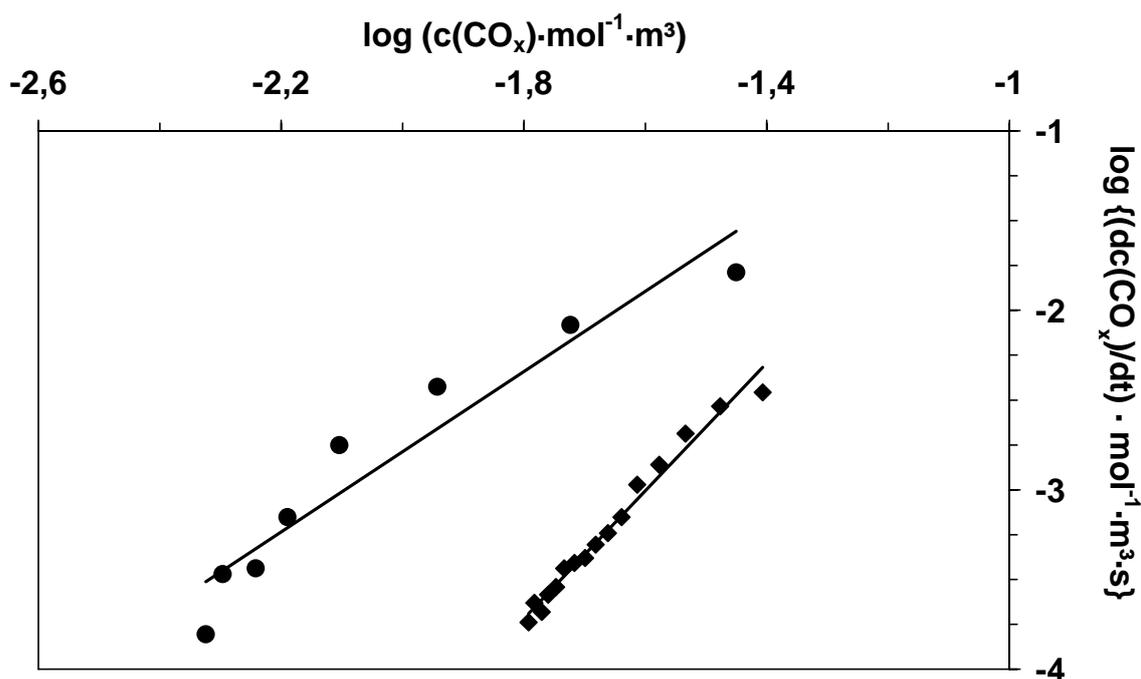


**Abbildung 5-49:** Aktivierungsenergie der Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion (◆) bzw. der an α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalysierten Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion (●) in Abhängigkeit vom Rußumsatzgrad.

### 5.7.3 Ermittlung der Desorptionsgeschwindigkeit der Rußoberflächengruppen

Die Untersuchung der Desorptionsgeschwindigkeit der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen kann Hinweise auf den Mechanismus des thermischen Zerfalls dieser Gruppen unter CO<sub>x</sub>-Desorption liefern. Daher werden mit Hilfe der Differentialmethode (vgl. Abschnitt 3.3.4) die Geschwindigkeitskonstante ( $k_{des}$ ) und die Reaktionsordnung der CO- bzw. der CO<sub>2</sub>-Desorption ( $n_{CO}$  bzw.  $n_{CO_2}$ ) während der Desorptionsphase der transienten Versuche ermittelt (vgl. Abschnitt 5.5.1 und 5.5.3). Da durch die DRIFTS-Ergebnisse bestätigt werden konnte (Abschnitt 5.1.3), dass sich durch die Oxidation mittels O<sub>2</sub> lediglich die Anzahl und nicht die Art der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen ändert, sollte die jeweilige Desorptionsordnung und Geschwindigkeitskonstante in erster Näherung vom Rußumsatzgrad

unabhängig sein. Dadurch können die bei unterschiedlichem Umsatzgrad bestimmten Werte gemittelt werden. Die Desorptionsgeschwindigkeit in Abwesenheit des Katalysators wird bei 560°C nach einem Rußumsatz von 30, 50, 60 und 80 % ermittelt. In Anwesenheit des Katalysators beträgt die Temperatur 400°C und die CO<sub>2</sub>-Desorptionsgeschwindigkeit wird nach Rußumsatzgraden von 30, 50, 65 und 70 % bestimmt. In Abbildung 5-50 ist exemplarisch die doppelt logarithmische Auftragung der CO- bzw. CO<sub>2</sub>-Konzentration bei der Desorption gegen deren zeitliche Änderung zur Ermittlung von  $k_{\text{des}}(\text{CO})$ ,  $n_{\text{CO}}$  bzw.  $k_{\text{des}}(\text{CO}_2)$ ,  $n_{\text{CO}_2}$  in Abwesenheit des Katalysators nach einem Rußumsatz von 50 % dargestellt. Dabei sind bzgl. der CO<sub>2</sub>-Desorption eigentlich zwei Regimes zu erkennen. Zur Vereinfachung werden diese aber durch eine Ausgleichsgerade angenähert, wobei dadurch ein Bestimmtheitsmass  $R^2$  von 0,9203 erreicht wird (Software MS Excel, Version 2002). In Bezug auf die Regressionsgerade der CO-Desorption beträgt  $R^2 = 0,9807$ . Die Ergebnisse ohne Katalysator sind in Tabelle 5-9 zusammengefasst.



**Abbildung 5-50:** Doppelt-logarithmische Auftragung der zeitlichen Änderung der CO<sub>x</sub>-Konzentration gegen die jeweilige CO<sub>x</sub>-Konzentration des Abklingsignals nach einem Rußumsatz von 50 %. Dabei steht (◆) für CO und (●) für CO<sub>2</sub>.

**Tabelle 5-9:** Nach der Differentialmethode am reinen Ruß ermittelte Ordnung ( $n_{\text{CO}}$ ,  $n_{\text{CO}_2}$ ) bzw. Geschwindigkeitskonstante der Desorption ( $k_{\text{des}}(\text{CO})$ ,  $k_{\text{des}}(\text{CO}_2)$ ) bzgl. CO und  $\text{CO}_2$  bei  $560^\circ\text{C}$ .

X(C) / %	$n_{\text{des}}(\text{CO})$ / log ( $\text{s}^{-1}$ )	log $k_{\text{des}}(\text{CO})$	$n_{\text{des}}(\text{CO}_2)$ / log ( $\text{s}^{-1}$ )	log $k_{\text{des}}(\text{CO}_2)$
30	3,2	1,89	1,8	0,75
50	3,4	2,40	2,2	1,68
60	3,2	2,13	2,3	1,74
80	3,5	3,43	3,0	3,77
Mittelwert	3,3	2,46	2,3	1,98
$\sigma$	0,1	0,68	0,5	1,10

Daraus geht hervor, dass im Fall des reinen Rußes sowohl die CO- als auch die  $\text{CO}_2$ -Desorption keine Reaktionsordnung nahe eins aufweist. Es muss vielmehr von einem komplexen Zerfallsmechanismus ausgegangen werden.

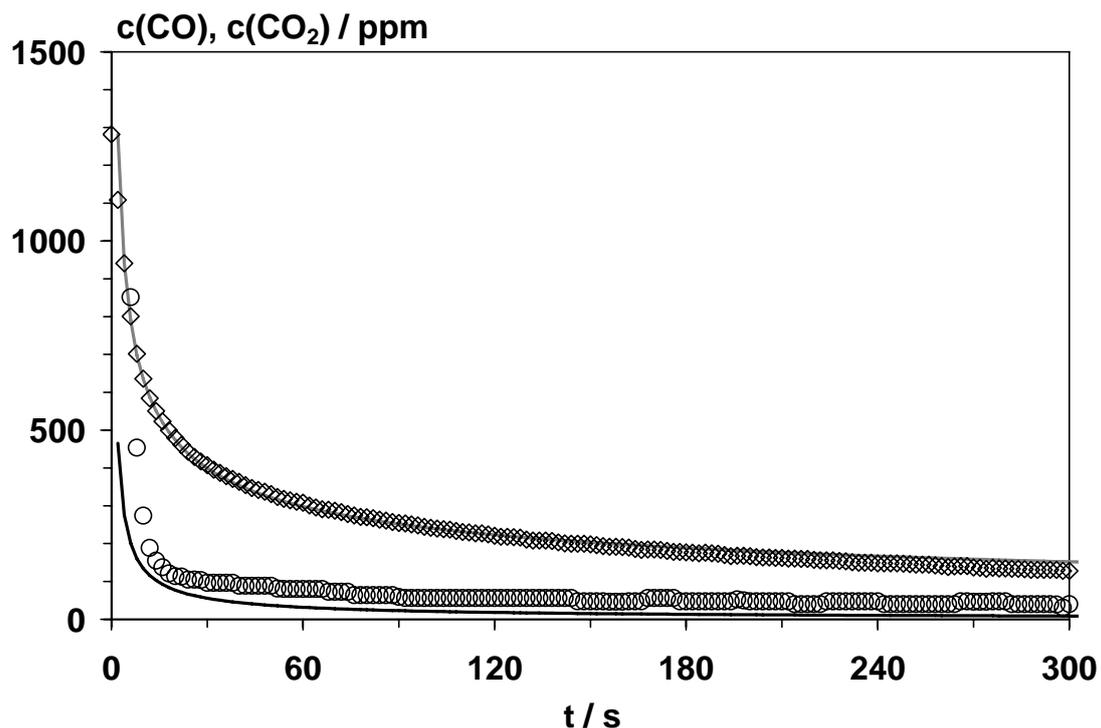
In Anwesenheit des Katalysators ist während der Desorptionsphase in den transienten Versuchen lediglich eine  $\text{CO}_2$ -Desorption zu beobachten. Das  $\text{CO}_2$ -Abklingverhalten wird analog den Experimenten am reinen Ruß untersucht. Dabei könnte die  $\text{CO}_2$ -Desorption auch von der schnellen Oxidation des desorbierenden CO durch den  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysator überlagert sein. Die Ergebnisse der Untersuchungen in Anwesenheit des Katalysators sind in Tabelle 5-10 gegeben.

**Tabelle 5-10:** Nach der Differentialmethode an der  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /Ruß-Mischung ermittelte Ordnung ( $n_{\text{CO}_2}$ ) bzw. Geschwindigkeitskonstante ( $k_{\text{des}}(\text{CO}_2)$ ) der  $\text{CO}_2$ -Desorption bei  $400^\circ\text{C}$ .

X(C) / %	$n_{\text{des}}(\text{CO}_2)$	log $k_{\text{des}}(\text{CO}_2)$ / log ( $\text{s}^{-1}$ )
30	2,4	1,86
50	2,1	0,88
65	2,1	0,95
70	2,1	1,30
Mittelwert	2,2	1,37
$\sigma$	0,2	0,46

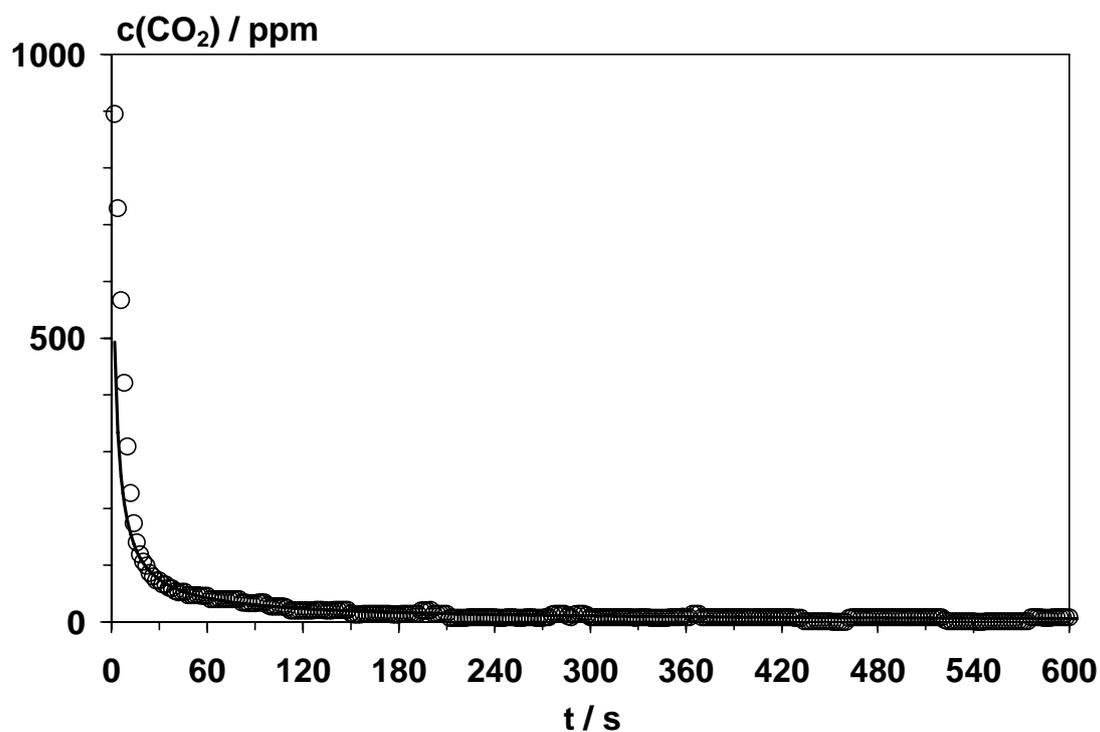
Auch mit Katalysator weicht die Reaktionsordnung der  $\text{CO}_2$ -Desorption stark von eins ab. Ferner lässt sich feststellen, dass die Reaktionsordnung bzgl. der  $\text{CO}_2$ -Desorption in An- ( $n_{\text{CO}_2} = 2,2$ ) und Abwesenheit ( $n_{\text{CO}_2} = 2,3$ ) des Katalysators nahezu gleich ist.

Die Gültigkeit der experimentell bestimmten und gemittelten Werte wird überprüft, indem das experimentell bestimmte CO- bzw.  $\text{CO}_2$ -Konzentrationsprofil mit dem nach Gleichung 3-40 berechneten verglichen wird. Dementsprechend wird das CO-Konzentrationsprofil für den Fall des reinen Rußes mit einer Reaktionsordnung von 3,3 und einer Geschwindigkeitskonstanten von  $291 \text{ s}^{-1}$  und die  $\text{CO}_2$ -Konzentration mit einer Ordnung von 2,3 und einer Geschwindigkeitskonstanten von  $96 \text{ s}^{-1}$  berechnet (Abbildung 5-51). Einen qualitativ gleichen Verlauf der CO- bzw.  $\text{CO}_2$ -Desorption eines zuvor oxidierten Rußes stellen Zhuang et al. vor [74].



**Abbildung 5-51:** Konzentrationsverlauf von  $\text{CO}_2$  (○) und CO (◇) während der Desorptionsphase beim transienten Versuch am reinen Ruß ( $m(\text{C}) = 0,120 \text{ g}$ ,  $X(\text{C}) = 50 \%$ ,  $c(\text{O}_2) = 5,5 \text{ Vol.-%}$ , Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min}$ ,  $T = 560^\circ\text{C}$ ). Mit Hilfe von Gleichung 3-40 berechnete Konzentration an  $\text{CO}_2$  (—) und CO (—) ( $n_{\text{des}}(\text{CO}_2) = 2,3$ ;  $k_{\text{des}}(\text{CO}_2) = 96 \text{ s}^{-1}$ ;  $n_{\text{des}}(\text{CO}) = 3,3$ ;  $k_{\text{des}}(\text{CO}) = 291 \text{ s}^{-1}$ ).

Im Fall der  $\text{CO}_2$ -Desorption in Anwesenheit des Katalysators wird der Konzentrationsverlauf ebenso mit Hilfe der aus Tabelle 5-10 zugänglichen Mittelwerte der Reaktionsordnung (2,2) und der Geschwindigkeitskonstanten ( $23 \text{ s}^{-1}$ ) mit Gleichung 3-40 berechnet (Abbildung 5-52).



**Abbildung 5-52:** Konzentrationsverlauf von  $\text{CO}_2$  (○) während der Desorptionsphase beim transienten Versuch an Ruß und  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $m(\text{C}) = 0,120 \text{ g}$ ,  $X(\text{C}) = 70 \%$ ,  $m(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 3,194 \text{ g}$ ,  $c(\text{O}_2) = 5,0 \text{ Vol.-%}$ , Balance Ar,  $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min}$ ,  $T = 400^\circ\text{C}$ ). Mit Hilfe von Gleichung 3-40 berechnete Konzentration von  $\text{CO}_2$  (—) ( $n_{\text{des}}(\text{CO}_2) = 2,2$ ;  $k_{\text{des}}(\text{CO}_2) = 23 \text{ s}^{-1}$ ).

## 6 Kinetische Modellierung der Ruß/O<sub>2</sub>- und der Ruß/NO-Reaktion

Die in Abschnitt 5.7.2 dargelegten Ergebnisse werden im Folgenden dazu genutzt, ein kinetisches Modell der Ruß/O<sub>2</sub>- und der Ruß/NO-Reaktion zu erstellen. Aufgrund der komplexen Mikrokinetik der beiden Reaktionen ist bislang in der Literatur kein detailliertes Modell beschrieben worden, das z.B. die Heterogenität der Rußoberfläche bei der O<sub>2</sub>-Chemisorption, der Bildung der sauerstoffhaltigen Rußoberflächengruppen und der CO<sub>x</sub>-Desorption einbezieht (vgl. Kapitel 3). Da der Ruß generell eine Vielzahl an unterschiedlichen Rußoberflächengruppen und somit eine sehr heterogene Oberfläche aufweist (Abschnitt 5.1.2), wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein formalkinetischer Ansatz verwendet; Haynes bestätigt, dass eine formalkinetische Beschreibung der Rußoxidation bei heterogenen Kohlenstoffen zielführend ist, da hierbei die Verteilung der Aktivierungsenergie der Adsorption bzw. der Desorption meist breit ist [85].

Für die kinetische Modellierung werden die in Abschnitt 5.4.1 und 5.4.2 gezeigten TPO-Profile herangezogen. Dabei wird vereinfachend die Summe von CO und CO<sub>2</sub>, also CO<sub>x</sub>, betrachtet, da keine differenzierten Aussagen über die Elementarschritte bei der an der Rußoberfläche stattfindenden CO- und CO<sub>2</sub>-Bildung getroffen werden können (vgl. Abschnitt 5.7.2). Daher gehen auch die in Abschnitt 5.7.2 ermittelten scheinbaren Aktivierungsenergien bzw. eine scheinbare Reaktionsordnung bzgl. der Konzentration von O<sub>2</sub> ein. Ferner wird die Beteiligung von NO<sub>x</sub> an der Rußoxidation vernachlässigt, da diese im Vergleich zur Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion eine Nebenreaktion darstellt (vgl. Abschnitt 7.1). Zur Entwicklung des kinetischen Modells wird wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben vorgegangen. In einem ersten Schritt wird die Entwicklung der BET-Oberfläche des Rußes in Abhängigkeit vom Rußumsatz bestimmt. Mit Hilfe dieser Formel wird die formalkinetische Beschreibung der Ruß/O<sub>2</sub>- und der Ruß/NO-Reaktion und durch die kinetische Modellierung schließlich der jeweilige (scheinbare) präexponentielle Faktor zugänglich.

### 6.1 Entwicklung der BET-Oberfläche des Rußes während der Oxidation

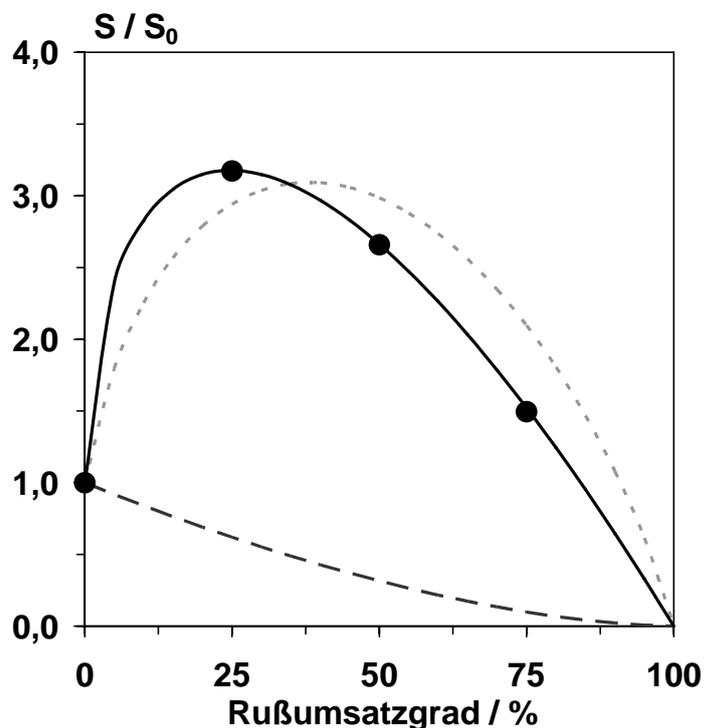
Aus Abschnitt 5.1.3 geht hervor, dass sich im Verlauf der unkatalysierten Rußoxidation die Größenverteilung der Rußprimärpartikeldurchmesser bis zum Rußumsatzgrad von 75 % nicht verändert. Weiterhin wird ein starker Anstieg der BET-Oberfläche mit zunehmendem Rußumsatz gefunden. Daraus ist zu schließen, dass die Dichte der Rußpartikel sinkt und die Porosität ansteigt. Dieses Verhalten wird auch von Neeft et al. bzw. Ishiguro et al. hinsichtlich eines realen Dieselrußes berichtet [24,40]. Zur Erstellung eines formalkinetischen Ansatzes zur Beschreibung der Oberfläche mit zunehmendem Umsatzgrad kann also nicht das „Shrinking Core“ Modell (vgl. Abschnitt 3.1.1) angewendet werden, das nicht in der Lage ist, eine wachsende BET-Oberfläche zu beschreiben, sondern es muss vielmehr ein solches Modell herangezogen werden, bei dem die spezifische Oberfläche des Rußes ansteigt. Betrachtet man die experimentell bestimmten Daten der BET-Oberfläche als relatives Verhältnis  $S/S_0$ , so fällt auf, dass die Oberflächenentwicklung des hier verwendeten Rußes ein Maximum durchläuft (Abbildung 6-1). Die Oberflächenentwicklung  $S/S_0$  ist dabei als Verhältnis der absoluten Oberfläche  $S$  beim Rußumsatz  $X$  zur absoluten Oberfläche zu Beginn der Oxidation ( $S_0$ ) zu verstehen (Gleichung 6-1).

$$\frac{S}{S_0} = \frac{S(X) \cdot m(X)}{S(X=0) \cdot m(X=0)} \quad (\text{Gleichung 6-1})$$

Wird berücksichtigt, dass die Masse  $m(X)$  abhängig vom Rußumsatz ist und während der Oxidation abnimmt, kann mit Hilfe der spezifischen Oberfläche beim betrachteten Rußumsatzgrad  $S(X)$  die absolute Oberfläche  $S$  berechnet werden. Da die in Abschnitt 3.1.1 vorgestellten Modelle zur Oberflächenentwicklung für den selbst generierten Ruß nicht zielführend sind, wird durch Vergleich und Kombination des „Random Pore“ und des Modells von „Reyes und Jensen“ empirisch Formel 6-2 entwickelt [36,37,39].

$$\frac{S}{S_0} = (1-X) \cdot \sqrt[3]{1+X \cdot f} \quad (\text{Gleichung 6-2})$$

In Abbildung 6-1 sind die mit Hilfe der  $N_2$ -Physisorption (Tabelle 5-1) ermittelten Werte der absoluten Oberfläche, der Verlauf der Oberflächenentwicklung nach Formel 6-2 sowie nach dem Modell des schrumpfenden Partikels und des „Random Pore“-Modells gezeigt (vgl. Abschnitt 3.1.1). Darin wird für den Verlauf nach dem „Random Pore“-Modell der Strukturfaktor  $\alpha = 50$  gesetzt, da dadurch die experimentell bestimmten Werte am besten wiedergegeben werden konnten. Allerdings liegen die in der Literatur beschriebenen Werte ( $\alpha < 16$ , [36]) deutlich niedriger. Der empirische Faktor  $f$ , der in Gleichung 6-2 eingeht, wird zu 300 gesetzt.



**Abbildung 6-1:** Oberflächenentwicklung in Abhängigkeit vom Rußumsatzgrad. Die experimentell ermittelten Werte sind mit (●) dargestellt; ferner sind die Oberflächenentwicklung  $S/S_0$  nach dem „Shrinking Core“-Modell (- -), nach dem „Random Pore“-Modell mit  $\alpha = 50$  (- · -) und nach Gleichung 6-2 mit  $f = 300$  (—) gezeigt.

## 6.2 Kinetische Modellierung der Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion

Die formalkinetische Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung der Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion wurde in Abschnitt 3.3.3 (Gleichung 3-32) hergeleitet. Bei Kenntnis der Oberflächenentwicklung im Verlauf der Oxidation (Gleichung 6-2) kann nun die CO<sub>x</sub>-Bildung durch Gleichung 6-3 ausgedrückt werden.

$$r(\text{CO}_x) = A_{\text{CO}_x} \cdot e^{\left(\frac{E_{A,\text{CO}_x}}{RT}\right)} \cdot \lambda \cdot S_0 \cdot m(X) \cdot \sqrt[3]{1+f \cdot X} \cdot c(\text{O}_2)^{n_{\text{O}_2}} \quad (\text{Gleichung 6-3})$$

$A_{\text{CO}_x}$  = scheinbarer präexponentieller Faktor (Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion) [m<sup>3</sup>/(mol·s)]

$E_{A,\text{CO}_x}$  = scheinbare Aktivierungsenergie der Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion [J/mol]

$\lambda$  = Oberflächenkonzentration der reaktiven Zentren [mol/m<sup>2</sup>]

$X$  = Rußumsatz,  $X \leq 1$  [-]

$S_0$  = BET-Oberfläche zu Beginn ( $X = 0$ ) [m<sup>2</sup>/g]

$m(X)$  = Masse nach Rußumsatz von  $X$  [g]

$f$  = empirischer Faktor [-]

$c(\text{O}_2)$  = Konzentration von O<sub>2</sub> [mol/m<sup>3</sup>]

$n_{\text{O}_2}$  = scheinbare Reaktionsordnung bzgl. O<sub>2</sub> [-]

Der Ausdruck in Gleichung 6-3 kann auch als Differentialgleichung hinsichtlich des Rußumsatzes formuliert werden. Dabei ist die vorhandene Rußmasse  $m(X)$  nach Gleichung 6-4 zu beschreiben.

$$m(X) = m_0 \cdot (1 - X) \quad (\text{Gleichung 6-4})$$

Der Restanteil des Rußes  $f(t)$  in Abhängigkeit von der Zeit wird durch Gleichung 6-5 zugänglich, wobei die bis zum Zeitpunkt  $t$  detektierte Menge an CO<sub>x</sub> aufsummiert (Gesamtfluss  $F_{\text{ges}}$ ) wird. Schließlich folgt für den Rußumsatz  $X$  Gleichung 6-6.

$$f(t) = \frac{\frac{m_0}{M_C} - \sum (c(\text{CO}_x) \cdot F_{\text{ges}} \cdot \Delta t)}{\frac{m_0}{M_C}} \quad (\text{Gleichung 6-5})$$

$$X(t) = 1 - f(t) = \frac{1}{n_0} \cdot \int_0^t c(\text{CO}_x) \cdot F_{\text{ges}} \cdot dt \quad (\text{Gleichung 6-6}).$$

Durch Ersetzen des CO<sub>x</sub>-Stoffmengenflusses ( $c(\text{CO}_x) \cdot F_{\text{ges}}$ ) durch die CO<sub>x</sub>-Bildungsgeschwindigkeit  $r(\text{CO}_x)$ , Differentiation und Umformen ergibt sich Gleichung 6-7.

$$n_0 \cdot \frac{dX}{dt} = r(\text{CO}_x) \quad (\text{Gleichung 6-7})$$

Da die TPO-Experimente mit einer konstanten linearen Heizrate  $\beta$  durchgeführt werden, gilt zwischen der Zeit  $t$  und der Temperatur  $T$  der in Gleichung 6-8 beschriebene Zusammenhang.

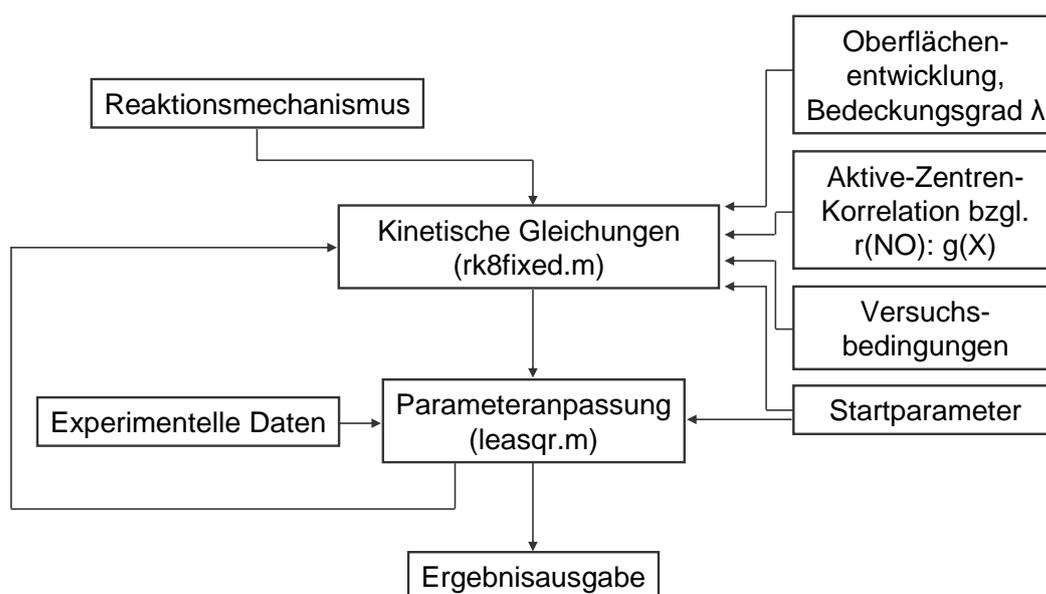
$$T = T_0 + \beta \cdot t \quad (\text{Gleichung 6-8})$$

Durch die Kombination von Gleichung 6-3 und Gleichung 6-7 kann schließlich mit der Vereinfachung  $T_0 = 0 \text{ K}$  die Differentialgleichung 6-9 aufgestellt werden.

$$n_0 \cdot \beta \cdot \frac{dX}{dT} = A_{\text{CO}_x} \cdot e^{\left(\frac{E_{A,\text{CO}_x}}{RT}\right)} \cdot \lambda \cdot S_0 \cdot m_0 \cdot (1-X) \cdot \sqrt[3]{1+f \cdot X} \cdot c(\text{O}_2)^{n_{\text{O}_2}} \quad (\text{Gleichung 6-9})$$

Mit Hilfe dieser Gleichung ist es möglich, das TPO-Profil der Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion zu beschreiben. Die hierzu verwendeten Daten sind in Tabelle 6-1 gegeben. Vereinfachend wird die scheinbare Reaktionsordnung bzgl. O<sub>2</sub> zu eins angenommen. Dies steht in Übereinstimmung mit Neeft et al., die eine O<sub>2</sub>-Reaktionsordnung beschreiben, die sehr nahe eins liegt (0,8 bis 1,0) [24]. Ferner wird vereinfachend

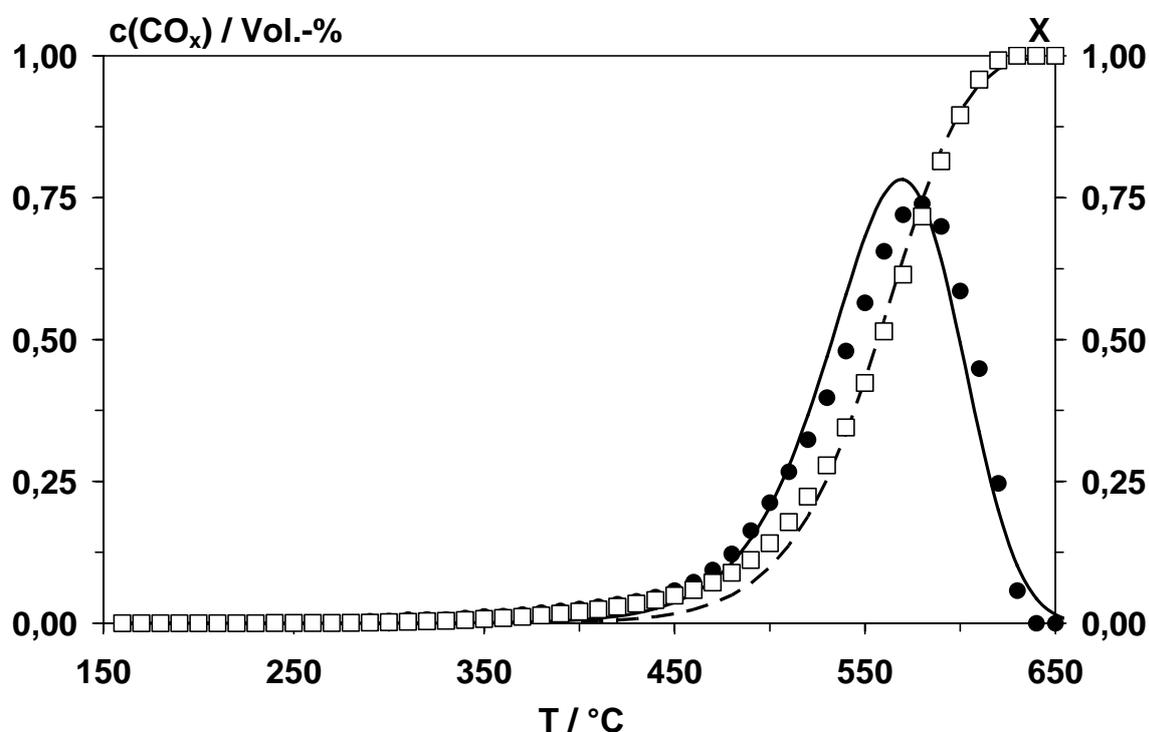
vorausgesetzt, dass die Oberflächenkonzentration  $\lambda$  der reaktiven C<sub>f</sub>-Zentren vom Rußumsatzgrad unabhängig ist. Da aber die reaktive Oberfläche bzw. die tatsächliche Menge der reaktiven Zentren experimentell schwer zugänglich ist, wird oftmals eine lineare Beziehung zwischen der Oberflächenkonzentration ( $\lambda$ ) und der Oberfläche ( $S(X)$ ) zur Ermittlung der Anzahl der reaktiven Zentren herangezogen [24]. Mit Hilfe des kinetischen Modells und der experimentell bestimmten Aktivierungsenergie (Abschnitt 5.7.2) kann nun durch Anpassungsrechnung der unbekannte (scheinbare) präexponentielle Faktor  $A_{CO_x}$  der unkatalysierten Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion bestimmt werden (vgl. Abschnitt 5.7.2). Hierzu wird die Differentialgleichung 6-9 mit der Computersoftware MatLab unter Verwendung eines Runge-Kutta-Verfahrens achter Ordnung („rk8fixed.m“) numerisch gelöst [86,87]. Dabei wird auf der Basis der experimentell bestimmten CO<sub>x</sub>-Konzentration bei der Temperatur T der Rußumsatzgrad  $X(T)$  ermittelt (Gleichung 6-5). Mit Hilfe von Gleichung 6-9 wird dann die berechnete Kurve  $X(T)$  durch Variation von  $A_{CO_x}$  angepasst, so dass die Differenzen (Residuenquadrat, Programm „leasqr.m“) zwischen experimentellen und berechneten Werten möglichst gering sind. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$ , in das die Summe der Residuenquadrate eingeht, liefert schließlich eine Aussage über die Güte der berechneten Umsatzdaten. Im Schema 6-1 ist dieses Vorgehen in Bezug auf die Ruß/O<sub>2</sub>- und die Ruß/NO-Reaktion (Abschnitt 6.3) schematisch abgebildet.



**Schema 6-1:** Flussschema der Programmstruktur der kinetischen Modellierung.

**Tabelle 6-1:** Daten für die kinetische Modellierung der Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion.

Heizrate	$\beta$	1,5 K/min (0,025 K/s)	Abschnitt 5.4.1
Oberflächenkonzentration an C <sub>f</sub>	$\lambda$	$8,7 \cdot 10^{-6}$ mol/m <sup>2</sup>	Abschnitt 5.1.3
BET-Oberfläche	S <sub>0</sub>	91 m <sup>2</sup> /g	Abschnitt 5.1.2
Anfangsrußmasse	m <sub>0</sub>	0,120 g	Abschnitt 5.4.1
Sauerstoffkonzentration	c(O <sub>2</sub> )	6 Vol.-% (2,5 mol/m <sup>3</sup> )	Abschnitt 5.4.1
scheinbare Reaktionsordnung bzgl. O <sub>2</sub>	n <sub>O<sub>2</sub></sub>	1	aus [24]
Gesamtfluss	F <sub>Ges</sub>	0,5 l/min ( $8,3 \cdot 10^{-6}$ m <sup>3</sup> /s)	Abschnitt 5.4.1
Molvolumen (STP)	V <sub>m</sub>	24 l/mol ( $2,4 \cdot 10^{-2}$ m <sup>3</sup> /mol)	Abschnitt 5.4.1
scheinbare Aktivierungsenergie	E <sub>A,COx</sub>	$115 \cdot 10^3$ J/mol	Abschnitt 5.7.2
scheinbarer präexponentieller Faktor	A <sub>COx</sub>	$7,3 \cdot 10^4$ m <sup>3</sup> /(mol·s)	berechnet (Abschnitt 6.2)

**Abbildung 6-2:** Konzentrationsverlauf von CO<sub>x</sub> während der TPO des reinen Rußes (●) und der nach Gleichung 6-9 berechnete Konzentrationsverlauf (—) bzw. der experimentell ermittelte (□) und berechnete kumulierte Rußumsatz (— —).

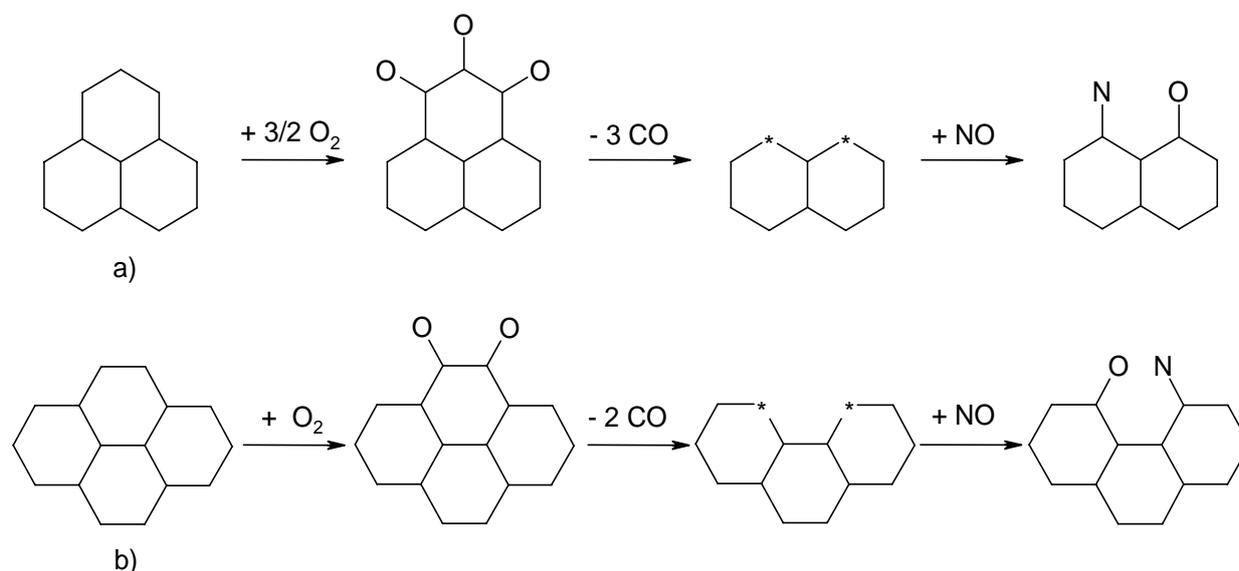
In Abbildung 6-2 sind die experimentell bestimmten und die mit Hilfe der kinetischen Modellierung berechnete CO<sub>x</sub>-Konzentrationskurve bzw. der Rußumsatz in Bezug auf die unkatalysierte Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion dargestellt. Durch eine Anpassungsrechnung konnte somit der (scheinbare) präexponentielle Faktor  $A_{CO_x}$  zu  $7,3 \cdot 10^4 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$  ermittelt werden (sh. auch Tabelle 6-1). Das Bestimmtheitsmaß hinsichtlich der Übereinstimmung der berechneten und der experimentellen Umsatzdaten liegt bei 0,9982. Aus Abbildung 6-2 wird deutlich, dass die Temperatur des berechneten CO<sub>x</sub>-Konzentrationsmaximums lediglich bei etwa 10 K tieferer Temperatur beobachtet wird (570°C statt 580°C), während die berechnete CO<sub>x</sub>-Konzentration an dessen Maximum etwas größer (ca. 5 %) als die experimentell bestimmte ist. Daher zeigt die berechnete CO<sub>x</sub>-Konzentrationskurve eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Daten, so dass das postulierte Modell der reaktiven Zentren  $C_f$ , die mit O<sub>2</sub> reagieren können und mit einer konstanten Oberflächenkonzentration auf dem Ruß zu finden sind, das experimentell beobachtete Verhalten sehr gut beschreibt.

### 6.3 Kinetische Modellierung der Ruß/NO-Reaktion

Bei der kinetischen Modellierung der NO<sub>x</sub>-Reduktion am Ruß ist es ausreichend, das NO-Molekül zu betrachten, da die NO<sub>2</sub>-Reaktion am Ruß sequentiell verläuft (Abschnitt 5.5.3). Dabei wird zunächst der Ruß unter NO-Bildung oxidiert und in einem weiteren Schritt wird das NO am Ruß unter dissoziativer Adsorption an aktiven Kohlenstoffzentren zu N<sub>2</sub> bzw. N<sub>2</sub>O umgesetzt. Dabei ist eine Akkumulation des Stickstoffs auf der Rußoberfläche bzw. die molekulare Adsorption von NO in Anwesenheit von O<sub>2</sub> vernachlässigt, da durch die Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion stetig neue aktive Zentren gebildet werden. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da die während der transienten Versuche direkt gebildete N<sub>2</sub>-Menge mit zunehmendem Rußumsatz stark ansteigt (Abbildung 5-29). Dabei ist die umgesetzte NO-Menge stets sehr viel geringer als die durch vorherige CO<sub>x</sub>-Desorption entstandene Menge an reaktiven Zentren  $C_f$  (vgl. Abschnitt 7.3.1). Daher werden im Folgenden die Kohlenstoffzentren, die tatsächlich zur dissoziativen NO-Adsorption beitragen, mit  $C^*$  bezeichnet. Deren Menge ist in Abhängigkeit von der zuvor desorbierten CO<sub>x</sub>-Menge aus den Ergebnissen der transienten Versuche in Form der umgesetzten NO-Menge zugänglich (Abschnitt 5.5.1). Zur dissoziativen Chemisorption von NO muss eine geeignete Oberflächensituation vorhanden sein, die sowohl zwei benachbarte, freie Kohlenstoffzentren ( $C_f$ ) als auch deren passende geometrische Anordnung

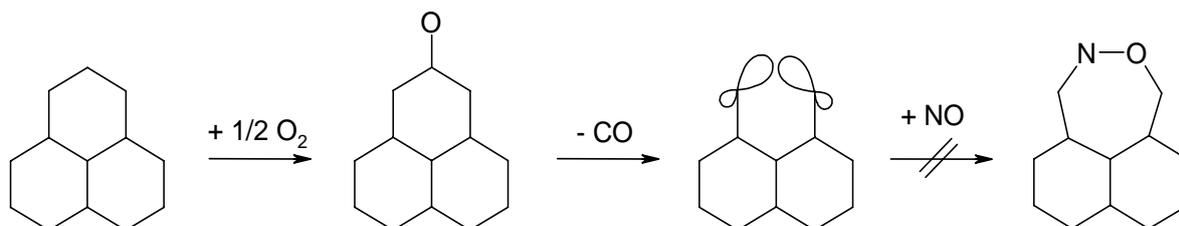
zueinander beinhalten muss. Nur wenn beide Bedingungen erfüllt sind, kann  $C_f$  als zur NO-Umsetzung aktives  $C^*$ -Zentrum bezeichnet werden (vgl. Schema 6-2 und 6-3). Eine eingehende Diskussion hierzu wird in Abschnitt 7.3 durchgeführt.

Unter der Annahme, dass NO bevorzugt an den in der Literatur beschriebenen Zick-Zack-Kanten (Schema 6-2 a) bzw. der Armlehnenkonformation (Schema 6-2 b) adsorbiert, ist pro NO-Molekül zuvor die Desorption mindestens zweier  $CO_x$ -Moleküle erforderlich [53]. Die in Schema 6-2 bzw. 6-3 verwendeten Ausschnitte der polyaromatischen Rußschicht sind zur Vereinfachung analog der Literatur ohne Doppelbindungen und Wasserstoffatome, die die terminalen Kohlenstoffatome absättigen, dargestellt [53]. Ferner sind die aktiven Kohlenstoffzentren mit „\*“ bezeichnet.



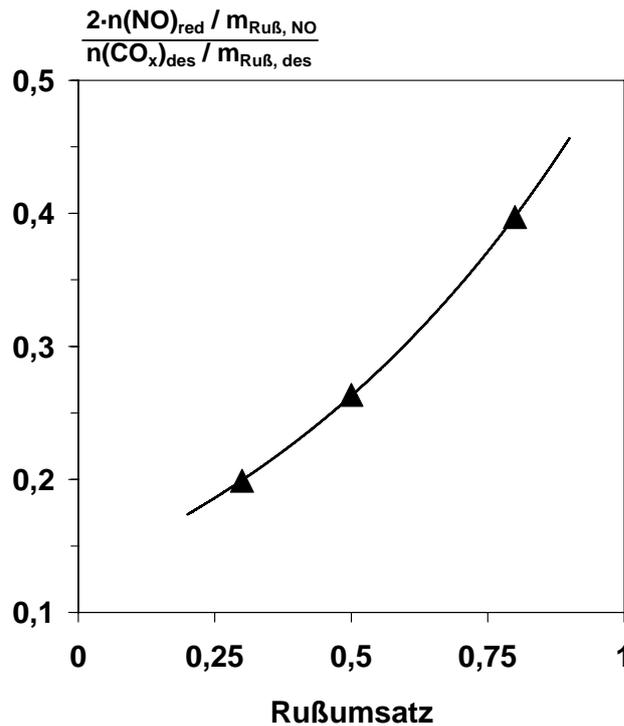
**Schema 6-2:** Mögliche Wege der Bildung von aktiven  $C^*$ -Zentren und anschließender NO-Chemisorption an einem Ausschnitt einer polyaromatischen Graphenschicht. Auf die Darstellung der Doppelbindungen und der H-Atome wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Dahingegen wäre auch die Bildung von zwei reaktiven Zentren durch die Desorption eines CO<sub>x</sub>-Moleküls denkbar. Dies ist aber vermutlich energetisch nicht begünstigt, da die darauf folgende Adsorption des NO-Moleküls parallel zur Oberfläche über einen siebengliedrigen Zustand verlaufen müsste bzw. die Geometrie der zur NO-Chemisorption nötigen (sp<sup>2</sup>)-Orbitale der beteiligten Kohlenstoffzentren wohl eher ungeeignet ist (Schema 6-3).



**Schema 6-3:** Möglicher Weg der Bildung von Zentren an einem Ausschnitt einer polyaromatischen Graphenschicht, die wahrscheinlich keine NO-Chemisorption erlauben. Auf die Darstellung der Doppelbindungen und der H-Atome wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Hinsichtlich der NO-Umsetzung wird daher im Folgenden vereinfachend angenommen, dass durch die Desorption eines CO<sub>x</sub>-Moleküls ein aktives Zentrum gebildet wird. An zwei dieser Zentren kann nun ein NO-Molekül dissoziativ adsorbieren (Schema 6-2). Schließlich wird durch Kombination der Ergebnisse der transienten Versuche ohne Katalysator (Abbildungen 5-28 und 5-29) ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Menge der C\*-Zentren und der desorbierten CO<sub>x</sub>-Menge festgestellt (Abbildung 6-3). Beim Rußumsatz von 30, 50 bzw. 80 % beträgt die umgesetzte NO-Menge 10, 13 bzw. 20 % der zuvor desorbierten CO<sub>x</sub>-Menge. Dies bedeutet, dass der Anteil der C\*-Zentren 20, 26 bzw. 40 % der C<sub>f</sub>-Zentren beträgt.



**Abbildung 6-3:** Zusammenhang zwischen  $C^*$  und der desorbierten  $\text{CO}_x$ -Menge bei den transienten Versuchen am reinen Ruß (Abschnitt 5.5.1) in Abhängigkeit vom Rußumsatz. Dabei beschreibt  $2 \cdot n(\text{NO})_{\text{red}}$  die umgesetzte NO-Menge (Abschnitt 5.5.1), die gleich der Menge der  $C^*$ -Zentren ist. Die Stoffmengen sind jeweils auf die vor der Sequenz vorhandene Rußrestmasse normiert. Dabei steht „NO“ für die NO- bzw. „des“ für die Desorptions- und TPD-Phase.

Der experimentell bestimmte Zusammenhang zwischen der umgesetzten NO-Menge und der zuvor desorbierten  $\text{CO}_x$ -Menge in Abhängigkeit vom Rußumsatz wird im Folgenden als „Aktive-Zentren-Korrelation“  $g(X)$  bezeichnet (Gleichung 6-10). Durch deren empirischen Charakter ist eine mögliche Umlagerung des Kohlenstoffkörpers, der zum Verlust der NO-Reduktionsaktivität führen kann, berücksichtigt. Dabei stellt der exponentielle Zusammenhang zwischen  $n(C_f)$  und  $n(C^*)$  lediglich die beste Regression dar (MS Excel, Version 2002,  $R^2 = 0,9994$ ) und beinhaltet somit keinen detaillierten mechanistischen Ansatz.

$$n(C^*) = 0,13 \cdot e^{1,4 \cdot X} \cdot n(C_f) = g(X) \cdot n(C_f) \quad (\text{Gleichung 6-10})$$

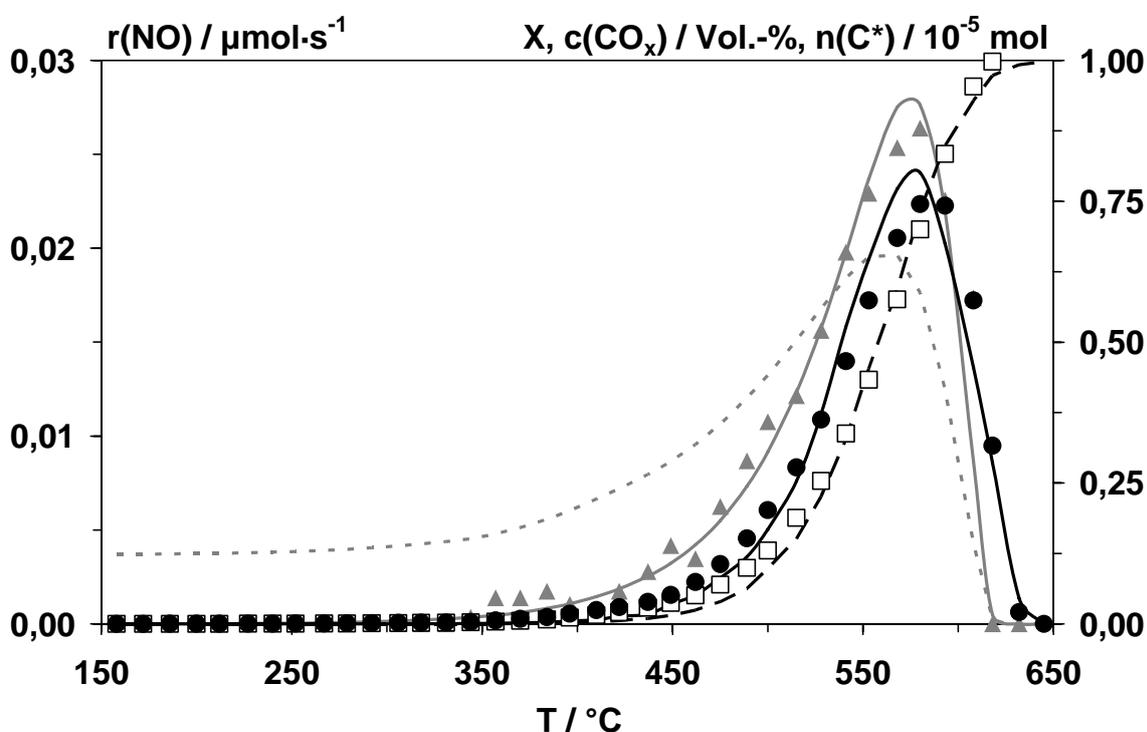
Die NO-Umsatzgeschwindigkeit  $r(\text{NO})$  wird nachfolgend mit Hilfe von Gleichung 3-35 beschrieben. Da die Menge der C<sub>f</sub>-Zentren durch die Oberflächendichte  $\lambda$ ,  $S(X)$  bzw.  $m(X)$  (Gleichung 3-7) zu ermitteln ist, wird durch Kombination von Gleichung 3-35 und 6-8 die NO-Umsatzgeschwindigkeit zugänglich (Gleichung 6-11). Diese ist durch die Abhängigkeit der Rußoberfläche vom Rußumsatz direkt mit der CO<sub>x</sub>-Bildung verknüpft, die daher simultan gelöst werden muss. Dabei muss die Reaktionsgeschwindigkeit der Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion stets wesentlich größer als die der NO-Umsetzung sein, da ansonsten eine Akkumulation des Stickstoffs auf der Rußoberfläche und somit eine Autoinhibierung auftreten könnte (vgl. Abschnitt 7.3.2). Dies ist aber im zugrunde liegenden Modell nicht berücksichtigt, da durch die Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion fortwährende aktive C\*-Zentren gebildet werden.

$$r(\text{NO}) = A_{\text{NO}} \cdot e^{\left(-\frac{E_{\text{A,NO}}}{RT}\right)} \cdot 0,13 \cdot e^{1,4 \cdot X} \cdot \lambda \cdot S(X) \cdot m(X) \cdot c(\text{NO})^{n_{\text{NO}}} \quad (\text{Gleichung 6-11})$$

Die Abschätzung der Parameter  $E_{\text{A,NO}}$  und  $A_{\text{NO}}$  erfolgt analog der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Prozedur der Anpassungsrechnung, wobei die TPO-Daten des Experiments am reinen Ruß (6 Vol.-% O<sub>2</sub> und 500 ppm NO<sub>x</sub>) herangezogen werden (Abbildung 5-16). Hinsichtlich eines Startwerts für die Anpassung kann auf die Literatur zurückgegriffen werden; so berichtet [52] unterhalb 600°C von einer Aktivierungsenergie der dissoziativen Adsorption von NO an Aktivkohle von 56 kJ/mol. Die scheinbare Reaktionsordnung bzgl. NO wird aufgrund der dissoziativen Adsorption zu eins angenommen [54]. Die in die kinetische Modellierung zusätzlich zu Tabelle 6-1 einfließenden Parameter sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst. Dort sind auch die durch die Anpassungsrechnungen erhaltene scheinbare Aktivierungsenergie und der scheinbare präexponentielle Faktor der Ruß/NO-Reaktion angegeben; das Bestimmtheitsmaß liegt in diesem Fall bei 0,9657 und bezieht sich auf die Abweichung der berechneten von der experimentell ermittelten NO-Umsatzgeschwindigkeit. Ferner wird auch in Anwesenheit von NO der scheinbare präexponentielle Faktor bzgl. der Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion bestätigt (vgl. Tabelle 6-1); R<sup>2</sup> beträgt hier 0,9980.

**Tabelle 6-2:** Daten für die kinetische Modellierung der Ruß/NO-Reaktion.

NO-Eingangskonzentration	$c(\text{NO})$	500 ppm ( $2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/m}^3$ )	
scheinbare Reaktionsordnung bzgl. NO	$n_{\text{NO}}$	1	aus [54]
scheinbare $E_A$ (Ruß/ $\text{O}_2$ -Reaktion)	$E_{A,\text{CO}_x}$	$115 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$	Abschnitt 5.7.3
scheinbares A (Ruß/ $\text{O}_2$ -Reaktion)	$A_{\text{CO}_x}$	$7,2 \cdot 10^4 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$	Abschnitt 6.2
scheinbare $E_A$ (Ruß/NO-Reaktion)	$E_{A,\text{NO}}$	$56 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$	berechnet
scheinbares A (Ruß /NO-Reaktion)	$A_{\text{NO}}$	$61 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$	berechnet



**Abbildung 6-3:** Verlauf der experimentell ermittelten ( $\blacktriangle$ ) und der nach Gleichung 6-11 berechneten ( $—$ ) NO-Umsatzgeschwindigkeit  $r(\text{NO})$  während der TPO des reinen Rußes. Ferner sind die Stoffmenge der aktiven  $\text{C}^*$ -Zentren ( $- -$ ) bzw. der experimentell ermittelte ( $\square$ ) und der berechnete kumulierte Rußumsatz ( $- -$ ) sowie die experimentell bestimmte ( $\bullet$ ) und nach Gleichung 6-9 berechnete  $\text{CO}_x$ -Konzentration ( $—$ ) angegeben.

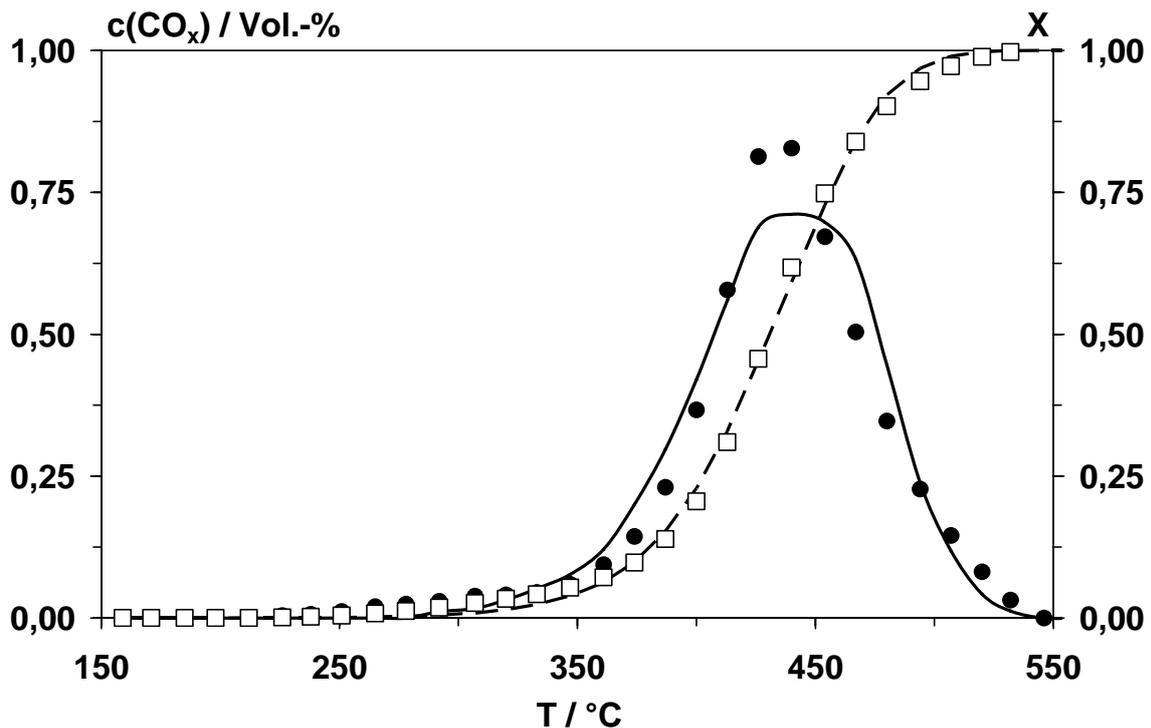
Die berechnete Kurve der NO-Umsatzgeschwindigkeit in Abbildung 6-3 zeigt ebenso ein flaches Ansteigen oberhalb ca. 320°C bzw. die steile Flanke bis zum Maximum von  $r(\text{NO})$  wie die experimentell bestimmten Werte. Hierbei liegt aber das berechnete Maximum der NO-Umsatzgeschwindigkeit etwa 5 % höher als der entsprechende experimentelle Wert. In Abbildung 6-3 ist zusätzlich der Verlauf der Stoffmenge der C\*-Zentren gezeigt, der direkt durch Gleichung 6-11 bestimmt werden kann. Daraus ist zu erkennen, dass die größte Geschwindigkeit der NO-Umsetzung und die größte C\*-Menge bei ähnlicher Temperatur zu finden sind. Durch Abbildung 6-3 wird weiterhin deutlich, dass der Verlauf der experimentellen NO-Umsatzgeschwindigkeit durch die nach Gleichung 6-11 berechnete Kurve sehr gut abgebildet werden kann. Das zugrunde liegende Modell der aktiven C\*-Zentren und die Abhängigkeit der C\*-Menge von der desorbierten CO<sub>x</sub>-Menge beschreiben also in befriedigender Weise die experimentellen Befunde. Dabei fließen in die mathematische Beschreibung der CO<sub>x</sub>-Entwicklung (Gleichung 6-9) und der NO-Umsatzgeschwindigkeit (Gleichung 6-11) Parameter ein, die durch viele verschiedene Experimente bestimmt wurden und so eine breite Basis für das postulierte Modell bilden.

#### 6.4 Kinetische Modellierung der katalysierten Ruß/O<sub>2</sub>- bzw. Ruß/NO-Reaktion

Der formalkinetische Ansatz zur Beschreibung der CO<sub>x</sub>-Bildung (Gleichung 6-9) wird auch in Bezug auf die an  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  katalysierte Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion angewendet. Da in diesem Fall eine Abhängigkeit der in Abschnitt 5.7.2 ermittelten scheinbaren Aktivierungsenergie vom Rußumsatz erkennbar ist (Abbildung 5-49) wird in diesem Abschnitt mit Hilfe der kinetischen Modellierung eine Anpassung sowohl des scheinbaren präexponentiellen Faktors  $A_{\text{katCO}_x}$  als auch der scheinbaren Aktivierungsenergie  $E_{A,\text{katCO}_x}$  der katalysierten Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion durchgeführt. Die dabei verwendeten Parameter sind in Abschnitt 6.2 und das Ergebnis der Anpassungsrechnung ist in Tabelle 6-3 bzw. Abbildung 6-4 gegeben.

**Tabelle 6-3:** Ergebnisse der Anpassungsrechnungen der an  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  katalysierten Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion (darin weiterhin eingehende Daten sind in Tabelle 6-1 gegeben).

scheinbare $E_A$ (kat. Ruß/O <sub>2</sub> -Reaktion)	$E_{A,\text{katCO}_x}$	$78 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$	berechnet
scheinbares A (kat. Ruß/O <sub>2</sub> -Reaktion)	$A_{\text{katCO}_x}$	$2,5 \cdot 10^3 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$	berechnet
Bestimmtheitsmaß	$R^2$	0,9992	



**Abbildung 6-4:** Konzentrationsverlauf von CO<sub>x</sub> während der TPO der Ruß/ α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischung (●) und der nach Gleichung 6-9 berechnete Konzentrationsverlauf (—) bzw. der experimentell ermittelte (□) und berechnete kumulierte Rußumsatz (---).

Aus Abbildung 6-4 wird deutlich, dass der berechnete CO<sub>x</sub>-Konzentrationsverlauf der an α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalysierten Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion in befriedigender Weise mit den experimentell ermittelten Daten übereinstimmt. Dabei ist besonders auffällig, dass das Modell am Konzentrationsmaximum von CO<sub>x</sub> zu einem wesentlich niedriger liegenden Wert (etwa 15 % geringer) als der experimentelle führt. Ferner liegt die durch Anpassung erhaltene scheinbare Aktivierungsenergie der katalysierten Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion mit 78 kJ/mol geringfügig höher als der experimentell bestimmte Wert (56 kJ/mol), der zudem noch mit steigendem Rußumsatz sinkt. Somit ist die Beschreibung der katalysierten Rußoxidation mit Hilfe von Gleichung 6-9 auch möglich. Im zugrunde gelegten Modell wird die Oberflächenkonzentration λ der reaktiven Zentren als konstant angenommen. Eine mögliche Abhängigkeit dieses Parameters vom Rußumsatz könnte zu einem unterschiedlichen Verlauf der Aktivierungsenergie der Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion führen (vgl. Abschnitt 5.7.2).

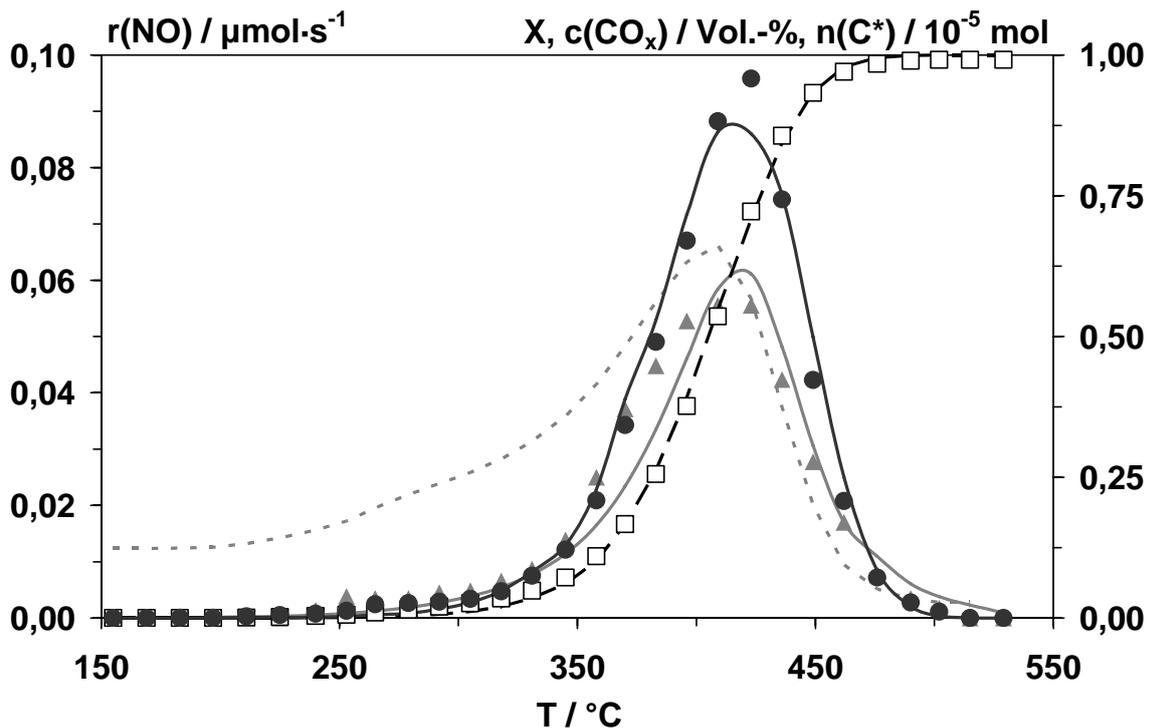
Hinsichtlich der NO-Reduktion während der katalysierten Rußoxidation wird ebenfalls eine Anpassung der scheinbaren Aktivierungsenergie sowie des präexponentiellen Faktors bzgl. der Ruß/O<sub>2</sub>- und der Ruß/NO-Reaktion durchgeführt. Unter der

Annahme, dass in Anwesenheit von Sauerstoff die NO-Reduktion nur am Ruß und ohne Beteiligung des Katalysators abläuft, wird die in Abschnitt 6.3 ermittelte scheinbare Aktivierungsenergie der NO-Reduktion zu 56 kJ/mol verwendet, und die weiterhin einfließenden Parameter sind in Tabelle 6-2 angegeben. Die Ergebnisse der Anpassungsrechnung sind in Tabelle 6-4 bzw. Abbildung 6-5 gegeben.

**Tabelle 6-4:** Daten für die kinetische Modellierung der an  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  katalysierten Ruß/O<sub>2</sub>- bzw. Ruß/NO-Reaktion.

$E_A$ (kat. Ruß/O <sub>2</sub> -Reaktion)	$E_{A,\text{katCO}_x}$	$85 \cdot 10^3$ J/mol	berechnet
$A$ (kat. Ruß/O <sub>2</sub> -Reaktion)	$A_{\text{katCO}_x}$	$1,8 \cdot 10^4$ m <sup>3</sup> /(mol·s)	berechnet
Bestimmtheitsmaß	$R^2$	0,9997	
$E_A$ (kat. Ruß/NO-Reaktion)	$E_{A,\text{katNO}}$	$56 \cdot 10^3$ J/mol	Abschnitt 6.3
$A$ (kat. Ruß/NO-Reaktion)	$A_{\text{katNO}}$	824 m <sup>3</sup> /(mol·s)	berechnet
Bestimmtheitsmaß	$R^2$	0,9191	

Auch im Fall der katalysierten Ruß/O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Reaktion lässt sich die CO<sub>x</sub>-Entwicklung und die NO-Umsatzgeschwindigkeit gut mit Hilfe der Modellgleichungen berechnen, wie aus Tabelle 6-4 deutlich wird. Dabei wird im Vergleich zum Experiment ohne Dosierung von NO (Abbildung 6-4) mit NO-Zugabe (Abbildung 6-5) eine etwas höhere scheinbare Aktivierungsenergie und ein um eine Größenordnung höherer (scheinbarer) präexponentieller Faktor der Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion bestimmt. Weiterhin liegen in Abbildung 6-5 die berechneten CO<sub>x</sub>-Konzentrationen, wie im Fall von Abbildung 6-4, ebenfalls unterhalb der experimentellen Werte. Dabei beträgt aber die größte Abweichung nur etwa 10 %, wohingegen die berechnete NO-Umsatzgeschwindigkeit am Maximum eine noch geringere Abweichung von den experimentell bestimmten Daten aufweist. Allerdings kann im Bereich zwischen 350°C und 400°C die berechnete Kurve das relativ breite NO-Umsatzmaximum nicht abbilden. Dieses Verhalten könnte auf den Einfluss von NO<sub>2</sub> zurückzuführen sein, das bei tieferer Temperatur die Bildung der aktiven Zentren und somit auch die NO-Umsetzung beschleunigt, jedoch nicht im entwickelten Modell berücksichtigt ist.



**Abbildung 6-5:** Verlauf der experimentell ermittelten ( $\blacktriangle$ ) und der nach Gleichung 6-11 berechneten ( $—$ ) NO-Umsatzgeschwindigkeit  $r(\text{NO})$  während der TPO der Ruß/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischung. Ferner sind die Stoffmenge der aktiven C\*-Zentren ( $- -$ ) bzw. der experimentell ermittelte ( $\square$ ) und der berechnete kumulierte Rußumsatz ( $- -$ ) sowie die experimentell bestimmte ( $\bullet$ ) und nach Gleichung 6-9 berechnete CO<sub>x</sub>-Konzentration ( $—$ ) angegeben.

Die Ergebnisse der kinetischen Modellierung in Anwesenheit des Katalysators lassen hinsichtlich der Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion keine exakten Schlüsse über einen unterschiedlichen Mechanismus der nicht-katalysierten Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion zu. In Bezug auf die NO-Umsetzung wird dagegen sowohl mit als auch ohne Katalysator eine scheinbare Aktivierungsenergie von 56 kJ/mol erhalten. Das lässt darauf schließen, dass der Katalysator in Anwesenheit von O<sub>2</sub> nicht direkt an der NO-Umsetzung beteiligt ist. Dieses Verhalten wird auch durch das Ergebnis der katalysierten TPO von NO mittels O<sub>2</sub> bestätigt, bei der kein N<sub>2</sub> bzw. N<sub>2</sub>O detektiert werden kann (Abbildung 5-13). Ferner wird durch die transienten Versuche deutlich, dass auch in Anwesenheit des Katalysators eine NO-Reduktion am Ruß stattfindet, wobei keine Akkumulation von Stickstoff auf dem Katalysator zu bemerken ist (Abbildung 5-30 und 5-31).

## 7 Diskussion der experimentellen Ergebnisse

### 7.1 Oxidation des Rußes mittels O<sub>2</sub>

Die Untersuchung der Reaktion zwischen Sauerstoff und Ruß nimmt innerhalb dieser Arbeit einen großen Stellenwert ein, da diese bei der Umsetzung von NO<sub>x</sub> und Sauerstoff an Ruß (nicht zuletzt aufgrund der sehr viel größeren Konzentration an O<sub>2</sub>) die Hauptreaktion darstellt. Diese Tatsache wurde bereits durch die Ergebnisse der TPO des Rußes in Anwesenheit von NO<sub>x</sub> deutlich (Abschnitt 5.4.1 ff.). Im Verlauf der TPO am reinen Ruß (ohne Katalysator) in Anwesenheit von 500 ppm NO<sub>x</sub> beträgt beispielsweise das integrale Verhältnis der Produkte der Rußoxidation zu denen der NO<sub>x</sub>-Umsetzung  $n(\text{CO}_x) / \{n(\text{N}_2) + n(\text{N}_2\text{O})\}$  etwa 300. In Anwesenheit des Katalysators ist dieses Verhältnis zwar niedriger, die Gewichtung liegt aber mit ca. 100 immer noch deutlich auf der Seite der Rußoxidation mittels O<sub>2</sub>. Dabei ist der Mechanismus der Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion in drei Schritte zu unterteilen (vgl. Abschnitt 3.1.1). Der reaktiven Adsorption des Sauerstoffs schließt sich die Bildung der sauerstoffhaltigen C(O)- bzw. C(O<sub>2</sub>)-Oberflächengruppen an, die im letzten Schritt unter CO- bzw. CO<sub>2</sub>-Desorption zerfallen. Die Reaktion von O<sub>2</sub> bzw. NO<sub>x</sub> mit den C-H-Fragmenten wird dagegen im Folgenden vernachlässigt. Dies ist gerechtfertigt, da zum einen der molare Wasserstoffanteil des selbst generierten Rußes lediglich bei 5 % liegt (Abschnitt 5.1.2). Zum anderen wird aus Abbildung 5-42 deutlich, dass die Bildung von H<sub>2</sub>O während der TPO qualitativ dem CO<sub>x</sub>-Konzentrationsverlauf folgt und somit die Vermutung nahe liegt, dass die Reaktion der C-H-Gruppe parallel zur Kohlenstoff/Sauerstoff-Reaktion erfolgt.

#### 7.1.1 Sauerstoffadsorption am Ruß

In einem ersten Schritt adsorbiert der Sauerstoff dissoziativ auf der Rußoberfläche. Dabei ist die Adsorption nicht unbedingt auf definierte Adsorptionsplätze beschränkt, sondern sie kann vielmehr an unterschiedlich reaktiven Zentren stattfinden. Diese Tatsache führt dazu, dass eine Verteilung der Aktivierungsenergie der O<sub>2</sub>-Chemisorption existiert. Es wird von einer linearen Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Bedeckungsgrad im Bereich von 3 bis 35 bzw. bis zu

135 kJ/mol berichtet [27,28,88]. Dabei ist eine merkliche O<sub>2</sub>-Adsorption an kohlenstoffhaltigen Materialien erst bei erhöhter Temperatur zu bemerken (100°C bis 200°C). Aus den DRIFTS-Ergebnissen (Abschnitt 5.1.3) geht ebenfalls hervor, dass bei niedriger Temperatur (50°C) am reinen Ruß keine Sauerstoffadsorption (6 Vol.-% O<sub>2</sub>, 94 Vol.-% Ar, 80 Minuten) zu bemerken ist. Dagegen ist bei der Reaktionstemperatur von 560°C eine deutliche Entwicklung von DRIFTS-Banden zu erkennen. Der Chemisorption schließt sich nämlich direkt die Bildung der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen an, die unterschiedliche thermische Stabilitäten aufweisen [23-26]. In Gleichung 7-1 ist die O<sub>2</sub>-Chemisorption unter Bildung einer sauerstoffhaltigen Oberflächengruppe dargestellt. Durch ein weiteres Sauerstoffatom kann dieser C(O)-Komplex weiter oxidiert werden (Gleichung 7-2). Dabei gilt zu bemerken, dass die mittels DRIFTS nachgewiesenen C(O)-Gruppen nur unter Dissoziation des O<sub>2</sub>-Moleküls gebildet werden können (Abbildung 5-8).



Hierbei bezeichnet C<sub>f</sub> ein freies Kohlenstoffatom, das z.B. an der Kante einer Graphenschicht zu finden ist. Dieses ist bzgl. des oxidativen Angriffs reaktiver als ein Kohlenstoffatom (C), das beispielsweise innerhalb dieser Schicht liegt. Schließlich muss bedacht werden, dass auch durch die Oxidation gebildetes CO<sub>2</sub> als Oxidationsmittel für den Ruß wirken kann. Allerdings ist die Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion deutlich der Ruß/CO<sub>2</sub>-Reaktion bevorzugt, wie Chen und Mitarbeiter berichten (E<sub>A</sub>: (Ruß/O<sub>2</sub>) = 210 kJ/mol, (Ruß/CO<sub>2</sub>) = 335 kJ/mol) [25]. Dies zeigt sich auch darin, dass das Boudouard-Gleichgewicht bei den vorherrschenden Temperaturen auf der Seite des CO<sub>2</sub> liegt.

### 7.1.2 Bildung der sauerstoffhaltigen Rußoberflächengruppen

Die in den Gleichungen 7-1 bzw. 7-2 beschriebenen C(O)- bzw. C(O)C(O)-Komplexe können von unterschiedlicher Art sein. In Abschnitt 5.1 sind DRIFT-Spektren des frischen sowie des oxidierten Rußes gezeigt. Allerdings ist eine eindeutige Zuordnung der Banden schwierig, da sich die DRIFTS-Banden der einzelnen funktionellen Gruppen stark überlagern. Daher werden im Folgenden die Bandenlagen der Oberflächengruppen diskutiert und anschließend in Abbildung 7-1 zusammengefasst.

Die Identifizierung der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen des Rußes erfolgt im Bereich von 1100 bis 2600  $\text{cm}^{-1}$ , da hier die charakteristischen Absorptionsfrequenzen der funktionellen Gruppen zu finden sind. Dabei deutet die Bande bei 1210  $\text{cm}^{-1}$  auf die Existenz von Ethergruppen ( $\nu(\text{C-O}) = 1200\text{-}1275 \text{ cm}^{-1}$  [45,74,75,89]), Phenolgruppen ( $\nu(\text{C-O}) = 1230 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{O-H}) = 1260\text{-}1410 \text{ cm}^{-1}$  [75,80]) und Carbonsäurefunktionen ( $\nu(\text{C-O}) = 1110\text{-}1220 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=O}) = 1670\text{-}1730 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{O-H}) = 1260\text{-}1410 \text{ cm}^{-1}$  [75,80,90]). Eine weitere ausgeprägte Bande ist bei 1320  $\text{cm}^{-1}$  zu finden. Diese ist auf die C-O-Streckschwingung eines Lactons ( $\nu(\text{C-O}) = 1160\text{-}1370 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=O}) = 1735\text{-}1770 \text{ cm}^{-1}$  [45,74,75]) und der Carbonsäureanhydride ( $\nu(\text{C-O}) = 1210\text{-}1310 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=O}) = 1740\text{-}1860 \text{ cm}^{-1}$  [45,74,75,89]) zurückzuführen. Ferner wird bei dieser Frequenz auch die O-H-Deformationsschwingung des Phenols ( $\delta(\text{O-H}) = 1260\text{-}1410 \text{ cm}^{-1}$  [75]) angeregt. Die intensivste Absorption ist bei 1420  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten, nämlich von alkylierten Methylengruppen ( $\delta(\text{C-H}) = 1430\text{-}1470 \text{ cm}^{-1}$  [80]) bzw. olefinischen H-Atomen ( $\delta(\text{C-H}) = 1440 \text{ cm}^{-1}$  [89]). Weiterhin trägt die O-H-Deformationsschwingung von Carbonsäuren ( $\delta(\text{O-H}) = 1260\text{-}1410 \text{ cm}^{-1}$  [80]) zur Absorption bei. Die recht breite Bande zwischen 1510 und 1600  $\text{cm}^{-1}$  (1540  $\text{cm}^{-1}$ ) stammt von den Streckschwingungen der polyaromatischen C-C-Doppelbindungen ( $\nu(\text{C=C}) = 1580\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$  [45,89]), sowie den C=C-Funktionen, die zu einer Carbonylgruppe konjugiert stehen und damit ein Chinon ausbilden ( $\nu(\text{C=C}) = 1510\text{-}1580 \text{ cm}^{-1}$ ,  $(\nu(\text{C=O}))_{\text{konj.}} = 1600\text{-}1630 \text{ cm}^{-1}$  [45,89]). Eine weitere Bande ist bei 1620  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen, die bei der ex-situ-Oxidation in besonderer Weise anwächst (Abbildung 5-7). Diese ist auf die bereits erwähnten Carbonylgruppen, die in Konjugation zum Doppelbindungssystem stehen, und auf isolierte Carbonyle zurückzuführen ( $\nu(\text{C=O}) = 1630\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$  [40,75,91]). Bei höherer Frequenz (1770  $\text{cm}^{-1}$ ) ist die Streckschwingung der C-O-Doppelbindung von Lactonen ( $\nu(\text{C=O}) = 1735\text{-}1770 \text{ cm}^{-1}$  [45,74,75]), cyclischen Carbonsäureanhydriden ( $\nu(\text{C=O}) = 1740\text{-}1860 \text{ cm}^{-1}$



Die Produktverteilung der während der Oxidation entstehenden sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen wurde durch in-situ-DRIFTS-Experimente untersucht, die zeigen, dass die jeweiligen Banden in unterschiedlichem Maße anwachsen (Abbildung 5-8). Dabei vergrößern sich vor allem die Banden der tieferen Wellenzahlen (1200 bis 1420  $\text{cm}^{-1}$ ) um einen Faktor 4 bis 5, während die Banden oberhalb 1420  $\text{cm}^{-1}$  nur um den Faktor 3 anwachsen. Unter der Annahme vergleichbarer Extinktionskoeffizienten der unterschiedlichen Gruppen, die eine C-O- bzw. C=O-Bindung enthalten, ließe sich sagen, dass während der Oxidation bei 560°C vor allem Gruppen mit einer C-O-Einfachbindung (Ether- oder Phenolgruppen) gebildet werden, die als CO desorbieren. Die bevorzugte Bildung von C(O)-Gruppen wird auch innerhalb des in-situ-DRIFTS-Experiments durch die der Oxidation angeschlossene TPD bestätigt, bei der hauptsächlich CO desorbiert (Tabelle 5-3). Durch diesen TPD-Schritt nimmt die Höhe aller Banden ungefähr im gleichen Verhältnis ab (ca. 30 %), während die Bande bei 1210  $\text{cm}^{-1}$  hingegen etwas stärker abnimmt (etwa 40 %). Dies könnte auf Ethergruppen hinweisen, deren charakteristische C-O-Bande bei 1200-1275  $\text{cm}^{-1}$  liegt [45,89]. Eine weitergehende Unterscheidung der bevorzugt gebildeten Gruppen ist aufgrund der Bandenüberlagerung nicht zu treffen. Allerdings wird auch durch die Ergebnisse der TPD-Untersuchungen die hauptsächliche Bildung von C(O)-Gruppen bestätigt (Tabelle 5-2). Wie im Fall der DRIFTS-Versuche steigt durch die Oxidation die integral während der TPD-Experimente detektierte CO-Menge um den Faktor 4 bis 5 und die  $\text{CO}_2$ -Menge ebenfalls nur um den Faktor 3 an. Mit zunehmendem Rußumsatz ist bei den TPD-Versuchen also ein stärkeres Anwachsen der integral desorbierten CO-Menge gegenüber der  $\text{CO}_2$ -Menge zu beobachten. Im Fall des frischen Rußes liegt das molare CO: $\text{CO}_2$ -Verhältnis etwa bei 9, wohingegen es bei einem Umsatz von 75 % bereits 14 beträgt. Zhuang et al. berichten ebenfalls von einem CO: $\text{CO}_2$ -Verhältnis (eines mittels TPD untersuchten Rußes) von ca. 10 [74]. Diese Beobachtungen führen also zu dem Schluss, dass durch die Oxidation bei 560°C in erster Linie Ethergruppen gebildet werden.

### 7.1.3 Desorption der sauerstoffhaltigen Rußoberflächengruppen

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Bildung von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen C(O) bzw. C(O)C(O) diskutiert, die gemäß Gleichung 7-3 bzw. 7-4 als CO bzw.  $\text{CO}_2$  in die Gasphase treten können.



Dabei wird mindestens ein reaktives, koordinativ ungesättigtes C-Zentrum (C<sub>f</sub>) gebildet. Diese reaktiven Zentren weisen im Vergleich zu den mit C bezeichneten Atomen eine sehr viel höhere Reaktivität bzgl. O<sub>2</sub> auf [51,63,64]. Davon zu unterscheiden sind die aktiven Zentren C\*, die auch mit NO reagieren können (vgl. Abschnitt 6.3 bzw. 7.3.1). Davon unabhängig ist auch die molekulare Adsorption von NO am Kohlenstoff gemäß Gleichung 3-11 zu betrachten, die aber nicht zur Bildung von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen beiträgt.

Beim DRIFTS-Experiment zur in-situ-Oxidation wurde deutlich, dass bis zur Temperatur von 720°C, die im Verlauf der TPD erreicht wurde, keine der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen vollständig von der Rußoberfläche entfernt wird (Abbildung 5-8). Bei den TPD-Versuchen im Quarzglasreaktor, bei denen die Temperatur bis 1000°C erhöht wurde, ist bei ca. 700°C gerade das Maximum der CO<sub>x</sub>-Desorption zu erkennen. Die CO<sub>x</sub>-Konzentrationsprofile bei diesen TPD-Untersuchungen (vgl. Abbildung 5-6) weisen auch keine definierten, sondern eher breite, sich über den gesamten Temperaturbereich (250°C bis 1000°C) erstreckende Maxima auf. Somit ist also davon auszugehen, dass der thermische Zerfall der Oberflächengruppen einem komplexen Mechanismus folgt und sich eventuell die einzelnen Oberflächenspezies auch gegenseitig beeinflussen. Dies steht in Einklang mit der Literatur. Vonarb et al. berichten beispielsweise von einer steigenden Aktivierungsenergie der Desorption bei sinkendem O-Bedeckungsgrad [29], während die Gruppe um Du dagegen eine Gauß-Verteilung der Aktivierungsenergie der Desorption postuliert [33].

In Abschnitt 5.7.3 wurden sowohl Ordnung als auch Geschwindigkeitskonstante der Desorption der sauerstoffhaltigen Oberflächenkomplexe in An- und Abwesenheit des Katalysators bestimmt. Mittels DRIFTS wurde bestätigt, dass durch die Oxidation des Rußes zwar die Menge, nicht aber die Art der Oberflächengruppen erhöht bzw. verändert wird. Somit ist es gerechtfertigt, die durch die Differentialmethode bestimmten Daten (unabhängig vom Rußumsatzgrad) zu mitteln. Daraus geht hervor, dass beim reinen Ruß die Ordnung der CO- bzw. CO<sub>2</sub>-Desorption mit 3,3 bzw. 2,3 (560°C) jeweils ungleich eins ist. Die entsprechende Ordnung im katalysierten Fall liegt bei 2,2 (400°C). Das lässt darauf schließen, dass jeweils

komplexe Mechanismen bzw. unterschiedliche sauerstoffhaltige Funktionen beteiligt sind, die unterschiedliche Desorptionsenergien besitzen. Kapteijn et al. stellen ebenfalls eine CO-Abklingkurve bei der Desorption an einer Aktivkohle bei ca. 1000°C vor [23,25]. Daraus lässt sich eine Ordnung bzgl. CO zu 2,6 ermitteln, die der in der vorliegenden Arbeit ermittelten Reaktionsordnung der CO-Desorption von 3,3 relativ ähnlich ist. Die Autoren identifizieren das CO-Desorptionssignal als Überlagerung eines schnellen und eines langsamen Zerfallsmechanismus. Dabei ist die schnelle Desorption auf sauerstoffreiche Oberflächengruppen (C(O)C(O)) zurückzuführen, die aber dennoch unter CO-Desorption zerfallen (Gleichung 7-5).



Schließlich muss während der Oxidation sicherlich ein komplexes Zusammenspiel von O<sub>2</sub>-Adsorption und CO<sub>x</sub>-Desorption berücksichtigt werden [26,64,85]. Der Fokus dieser Arbeit liegt allerdings auf der NO<sub>x</sub>-Umsetzung an den aktiven C\*-Zentren, wobei die vereinfachte Betrachtung der Rußoxidation mittels Sauerstoff im Hinblick auf die NO<sub>x</sub>-Reduktion gerechtfertigt ist. Dies wird durch die Ergebnisse der kinetischen Modellierung (Abschnitt 6) deutlich.

Zur formalkinetischen Beschreibung der Ruß/O<sub>2</sub>- bzw. Ruß/NO<sub>x</sub>-Reaktion ist die Oberflächenentwicklung des Rußes von entscheidender Bedeutung. Daher wurde mit Gleichung 6-2 eine empirische Formel gefunden, die durch Kombination der unterschiedlichen, in Abschnitt 3.1.1 vorgestellten Modelle („Random Pore“ Modell und das von Reyes und Jensen [36,37,39]) entstanden ist. Dabei ist zu berücksichtigen, dass dieser Formel keine detaillierte physikalisch-chemische Modellvorstellung zugrunde liegt; sie baut vielmehr auf der Literatur auf und wird eingesetzt, um bei den hier durchgeführten Untersuchungen die Entwicklung der Oberfläche in Abhängigkeit vom Rußumsatzgrad möglichst genau abbilden zu können. In Abschnitt 6.2 wird diese Formel schließlich zur kinetischen Modellierung des Rußumsatzes bzw. des CO<sub>x</sub>-Konzentrationsprofils während der TPO (Gleichung 6-9) eingesetzt. Die gute Übereinstimmung der berechneten mit der experimentell bestimmten CO<sub>x</sub>-Konzentrationskurve legt die Vermutung nahe, dass die Formel die Entwicklung der Oberfläche des in dieser Arbeit verwendeten, selbst generierten Rußes in guter Weise beschreibt.

## 7.2 Diskussion des Einflusses des Katalysators auf die Rußoxidation

### 7.2.1 Wirkung des $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators bei der Temperaturprogrammierten Oxidation

Der Einsatz des  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators führt bei der TPO (Abschnitt 5.4) des Rußes zu einer erheblichen Absenkung des Temperaturbereichs, in dem die Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion abläuft. Als Maß hierfür sei an dieser Stelle die Temperatur des CO<sub>x</sub>-Konzentrationsmaximums erwähnt, die von 580°C auf 410°C, also um 170 K, abgesenkt wird. Ferner wird in Anwesenheit des Katalysators praktisch ausschließlich CO<sub>2</sub> (S(CO<sub>2</sub>) > 99 %) detektiert. Des Weiteren wird durch den Katalysator die Stickstoffselektivität stark angehoben (von 55 auf 86 %), während die integral gebildete N<sub>2</sub>O-Menge unverändert bleibt. Dabei ist die Bildung von N<sub>2</sub> durch die Spaltung von N<sub>2</sub>O am Katalysator im relevanten Temperaturbereich von 350 bis 450°C zu vernachlässigen (Abbildung 5-19). In Anwesenheit des  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators werden also Ruß und NO<sub>x</sub> effektiv zu den gewünschten Produkten CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> umgesetzt. Von der hohen Aktivität des  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird auch von Kureti et al. berichtet [22]. Bemerkenswert ist, dass auch im Fall des so genannten „loose contact“, bei dem Katalysator und Ruß nur mit einem Spatel vermennt werden, eine relativ hohe Aktivität zu beobachten ist (Abbildung 5-18). Hierbei verläuft das CO<sub>2</sub>- bzw. N<sub>2</sub>-Konzentrationsprofil bis zur Temperatur von 410°C nahezu analog der TPO an der granulierten Mischung (vgl. Abbildung 5-17). Oberhalb 410°C fallen die Produktkonzentrationen jedoch langsam ab und die N<sub>2</sub>-Selektivität liegt trotz des geringen Kontakts von Ruß und  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> noch bei 83 %. Dies steht im Gegensatz zur Arbeit von van Setten et al., die bei dieser Art der Probenpräparation eine starke Aktivitätsabnahme beschreiben [18].

Durch die Erhöhung der NO<sub>x</sub>-Eingangskonzentration um den Faktor 12 bei der TPO in Anwesenheit des Katalysators wird zwar eine Vervierfachung der N<sub>2</sub>O- dagegen aber nur eine Verdopplung der N<sub>2</sub>-Menge erhalten. Im für die NO<sub>x</sub>-Umsetzung relevanten Temperaturbereich (250°C bis 450°C) liegt am  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator ungefähr eine äquimolare Mischung von NO und NO<sub>2</sub> vor (vgl. Abbildung 5-13). Das legt den Schluss nahe, dass die Aktivitätssteigerung bei höherer NO<sub>x</sub>-Konzentration auf die größere NO<sub>2</sub>-Menge zurückzuführen ist. Dieses besitzt aufgrund der niedrigeren Dissoziationsenergie im Vergleich zu O<sub>2</sub> eine höhere Oxidationsaktivität und kann so den Ruß stärker aktivieren [62,63]. Auf der anderen Seite wird die Temperatur des CO<sub>2</sub>-Konzentrationsmaximums durch die Erhöhung der

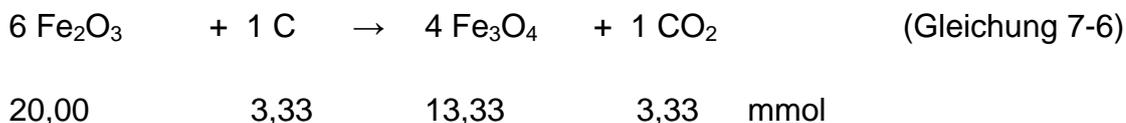
$\text{NO}_x$ -Konzentration (von 500 auf 6000 ppm) um ca. 40 K abgesenkt. Dies bedeutet, dass in Anwesenheit des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysators die Erhöhung der  $\text{NO}_x$ -Eingangskonzentration die Beschleunigung der Rußoxidation und der  $\text{NO}_x$ -Reduktion zur Folge hat. Dies geht aber etwas zu Lasten der  $\text{N}_2$ -Selektivität, die von 86 % ( $c(\text{NO}_x) = 500$  ppm) auf 73 % ( $c(\text{NO}_x) = 6000$  ppm) absinkt.

Bei der TPO eines ex-situ aktivierten Rußes ( $X(\text{C}) = 25$  %) wird in Anwesenheit des Katalysators bereits bei niedriger Temperatur ( $150^\circ\text{C}$ ) eine  $\text{NO}_x$ -Umsetzung zu wiederum den kinetischen Produkten  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{CO}$  bemerkt (Abbildung 5-23). Dagegen ist bei dieser Temperatur ohne Katalysator keine Reaktion zu bemerken. Durch die ex-situ-Aktivierung wurden also aktive Zentren geschaffen, an denen  $\text{NO}_x$  umgesetzt wird [52,62]. Diese Umsetzung ist allerdings nur möglich, wenn  $\text{O}_2$  und der Katalysator anwesend sind. Dies deutet darauf hin, dass die  $\text{O}_2$ -Komponente notwendig für  $\text{NO}_x$ -Reduktion ist. Durch den Sauerstoff werden immer neue, für die  $\text{NO}_x$ -Umsetzung geeignete aktive C-Zentren gebildet, wobei gerade bei tiefen Temperaturen von etwa  $150^\circ\text{C}$  nur die Beteiligung des Katalysators essentiell ist. Auf die Wirkungsweise des Katalysators bzw. den Mechanismus der  $\text{NO}_x$ -Umsetzung wird im Detail in Abschnitt 7.2.3 bzw. 7.3 eingegangen.

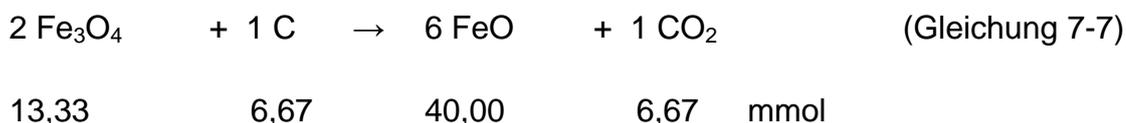
### **7.2.2 Entwicklung des Kontakts und der Wechselwirkung zwischen Katalysator und Ruß im Verlauf der Oxidation**

Da sich im Verlauf der Oxidation die Größenverteilung der Rußprimärpartikeldurchmesser nicht verändert (Abschnitt 5.6.1) und mittels HRTEM deutlich der Kontakt der beiden Feststoffe selbst nach einem Rußumsatz von 90 % erkennbar ist (Abbildung 5-35), ist davon auszugehen, dass der Kontakt zwischen dem  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysator und Ruß bis zu sehr hohen Rußumsatzgraden bestehen bleibt. Einen weiteren Hinweis dafür liefert das Ergebnis der carbothermen Reaktion der  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /Ruß-Mischung (Abbildung 5-36), in der ein kontinuierlicher Sauerstoffübertrag aus dem Kristallgitter des Katalysators auf den Ruß beobachtet wird. Die Migration des festen Kohlenstoffs zur oxidischen Oberfläche oder gar in diese hinein ist hingegen auszuschließen [93]. Zudem ist eine thermische Desorption von Sauerstoff am Katalysator erst oberhalb  $620^\circ\text{C}$  zu bemerken (Abbildung 5-9) und daher nicht verantwortlich für die carbothermische Reaktion. Der O-Übertrag muss aber nicht mit dem während der TPO-Experimente stattfindenden identisch sein, da im Fall der carbothermen Reaktion das gesamte Volumen des Katalysators reduziert wird. Im Verlauf der carbothermen Reaktion zeichnen sich zwei deutliche

CO<sub>x</sub>-Konzentrationsmaxima ab. Dabei lässt die Existenz des ersten Signals (n(CO<sub>2</sub>) = 3,3 mmol) zwischen 400°C und 685°C auf den ersten Reduktionsschritt, nämlich zum Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> schließen (Gleichung 7-6).



Die quantitative Bildung von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wurde in Abschnitt 5.2 auch bei der Verwendung anderer Reduktionsmittel (H<sub>2</sub>, CO) beobachtet. Im weiteren Verlauf der carbothermen Reaktion folgt ein zweites, ausgeprägtes CO<sub>2</sub>-Konzentrationsmaximum, das auf den Reduktionsschritt von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nach FeO deuten könnte. Die dabei detektierte CO<sub>x</sub>-Menge beträgt 6,7 mmol. Somit ist die Reaktion gemäß Gleichung 7-7 sehr wahrscheinlich.



Das feste Reaktionsprodukt der carbothermen Reaktion wird mittels XRD zu Fe und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> identifiziert. Da FeO aber nur oberhalb 560°C stabil ist und darunter zur Disproportionierung gemäß Gleichung 7-8 neigt, ist dieses im, bei Raumtemperatur aufgenommenen, Röntgendiffraktogramm nicht zu erkennen [78].



Der Kontakt zwischen Katalysator und Ruß bleibt folglich sogar bestehen, obwohl sich die Kristallstruktur des Katalysators verändert, nämlich von der hexagonal-dichtesten Kugelpackung des α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Korund-Struktur) zur kubisch-dichtesten Kugelpackung des Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (inverse Spinell-Struktur) und zu FeO (kubisch-dichteste Kugelpackung, NaCl-Struktur) [78].

Zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Katalysator und Ruß bzw. den Rußmodellsubstanzen, die alle relevanten sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen aufweisen, wird die DRIFT-Spektroskopie verwendet (Abschnitt 5.6.2), die aber keine Wechselwirkung zwischen α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und den verwendeten Rußmodellsubstanzen zeigt. Im Fall des Rußes konnte nur eine äußerst schwache Wechselwirkung festgestellt werden, indem durch die Katalysatoranwesenheit die Bande bei

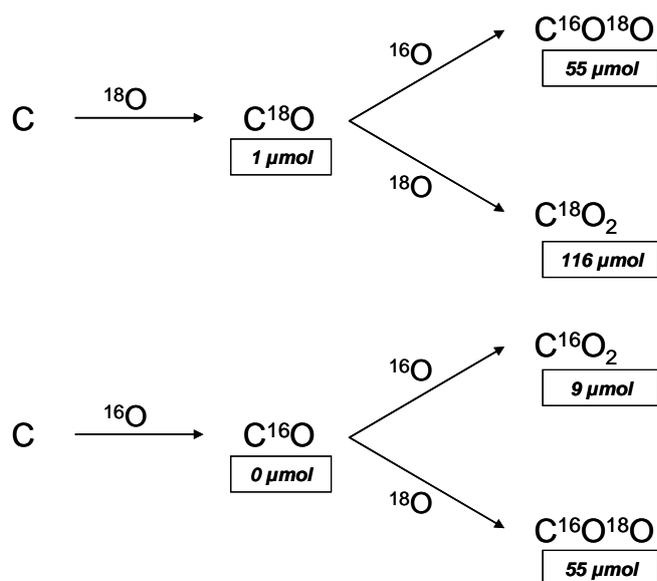
1320  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-Valenzschwingung des Carbonsäureanhydrids bzw. Lactons) um etwa 30  $\text{cm}^{-1}$  abgesenkt wird, wohingegen aber keine Veränderung bei den entsprechenden (C=O)-Banden zu erkennen ist. Schließlich sollte eine starke Wechselwirkung eine sehr viel größere Verschiebung bewirken ( $< 100 \text{ cm}^{-1}$ ), so dass zwischen Ruß und dem  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysator keine nennenswerte elektronische Wechselwirkung bestätigt werden kann. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Arbeitsgruppe um Mul, die bei DRIFTS-Experimenten an einer  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /Ruß-Mischung ebenfalls keine Verschiebung der Absorptionsbanden beobachtet und somit eine Bindung des Übergangsmetalls über ein Sauerstoffatom zum Ruß (M-O-C) ausschließt [45]. Dabei machen die Autoren aber keine Aussage über die Art des Kontakts zwischen Ruß und Eisenoxid. Lorenzelli und Busca berichten über die Wechselwirkung von Benzol und  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in Form einer  $\pi$ -Bindung [94]. Allerdings konnten in dieser Arbeit mit Hilfe der DRIFTS-Experimente auch keine Verschiebung der C-H-Schwingungsfrequenzen (z.B. beim Anthracen) beobachtet werden. Somit erscheint auch eine  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Katalysator und Ruß unwahrscheinlich zu sein.

### 7.2.3 Sauerstoffübertrag vom Katalysator auf den Ruß

In Abschnitt 3.1.2 sind verschiedene Mechanismen des Sauerstoffübertrags von einem Katalysator auf den Ruß vorgestellt worden. Zur Untersuchung des am  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vorliegenden Mechanismus wurde ein TPO-Experiment mit isotopenmarkiertem Gasphasensauerstoff  $^{18}\text{O}_2$  in Abwesenheit von  $\text{NO}_x$  durchgeführt (Abschnitt 5.6.3). Während der Rußoxidation in Anwesenheit von  $\text{Fe}_2^{16}\text{O}_3$  und  $^{18}\text{O}_2$  werden alle denkbaren Produkte, mit Ausnahme von  $\text{C}^{16}\text{O}$ , detektiert. Im folgenden Schema 7-1 sind die möglichen Reaktionspfade gezeigt. Dabei sind die jeweiligen Isotopenaustauschreaktionen in der Gasphase bzw. auf der Katalysatoroberfläche vernachlässigt. Die in den Kästen angegebenen Zahlen bezeichnen die während der TPO integral detektierten  $\text{CO}_x$ -Mengen in  $\mu\text{mol}$ .

Dabei kann das Hauptprodukt  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  durch den Übertrag von zwei  $^{18}\text{O}$ -Gasphasensauerstoffatomen vom Katalysator auf den Ruß oder aber durch die Desorption von  $\text{C}^{18}\text{O}$  und dessen anschließende Oxidation am Katalysator generiert werden. Die Bildung von  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  muss dagegen durch die Weitergabe eines  $^{16}\text{O}$ -Atoms vom Katalysator hervorgerufen werden. Somit sind also die Sauerstoffionen des Katalysators direkt an der Reaktion beteiligt. Das zeigt sich auch in der Tatsache, dass zu Beginn der TPO hauptsächlich  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  detektiert wird

(Abbildung 5-41). Dieses Produkt wird zwar nur in äußerst geringem Maße, dafür aber im gesamten Reaktionsverlauf gebildet. Dies zeigt, dass der Katalysator während des gesamten TPO-Experiments an der Reaktion durch den Sauerstoffübertrag auf den Ruß beteiligt ist, was auch durch die HRTEM-Untersuchungen (Abbildung 5-35) und die carbothermische Reaktion (Abbildung 5-36) bestätigt wird.

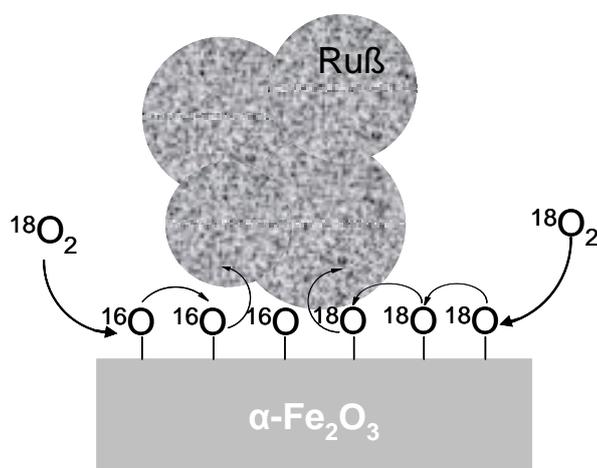


**Schema 7-1:** Reaktionspfade bei der TPO unter Verwendung von isotopenmarkiertem  $^{18}\text{O}_2$ -Gasphasensauerstoff. Das  $^{16}\text{O}$ -Isotop stammt aus dem  $\alpha\text{-Fe}_2^{16}\text{O}_3$ .

Sowohl die Sauerstoff-Massenbilanz (Tabelle 5-6) der TPO mit isotopenmarkiertem Gasphasensauerstoff als auch das anschließende  $\text{H}_2$ -TPR-Experiment ergibt, dass ca. 30 % des Sauerstoffs des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (328  $\mu\text{mol}$  O-Ionen) durch  $^{18}\text{O}$  ausgetauscht wurden. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass der Hauptpfad der Austausch der Sauerstoffisotopen des Gasphasensauerstoffs mit dem Katalysator (zu  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  bzw.  $^{16}\text{O}_2$ ) darstellt (Abbildung 5-42). Auf diesem Weg werden 234  $\mu\text{mol}$   $^{16}\text{O}^{2-}$ -Ionen des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysators durch  $^{18}\text{O}$  ersetzt. Dahingegen werden lediglich 94  $\mu\text{mol}$   $^{16}\text{O}$  als  $\text{CO}_x$  bzw. 21  $\mu\text{mol}$  als  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  detektiert. Das bedeutet also, dass lediglich ein relativ geringer Teil des Sauerstoffs des Katalysators, nämlich gerade 115  $\mu\text{mol}$ , an der Rußoxidation beteiligt ist. Legt man den Durchmesser eines  $\text{O}^{2-}$ -Ions von 0,14 nm zugrunde [95] und nimmt vereinfachend an, dass der Katalysator an der Oberfläche durch eine kontinuierliche Schicht von  $\text{O}^{2-}$ -Kugeln umgeben ist, dann lässt sich näherungsweise die Anzahl der Sauerstoff-Monolagen berechnen, die an

der Reaktion direkt beteiligt waren. Die BET-Oberfläche des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  liegt bei  $0,867\text{ m}^2$  ( $S_{\text{BET}} = 15\text{ m}^2/\text{g}$ ) und somit ergibt sich eine Menge von  $93\text{ }\mu\text{mol O}^{2-}$ -Ionen in der Monolage. Daraus resultiert, dass nur die oberste und die darunterliegende O-Schicht an der Reaktion beteiligt sind und somit eine erhebliche Beteiligung der Sauerstoffionen aus dem Inneren der  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Kristallite relativ unwahrscheinlich ist. Somit ist die Katalyse der Ruß/ $\text{O}_2$ -Reaktion an  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ein reiner Oberflächenprozess.

Aus dem in der TPO mit  $^{18}\text{O}_2$  gefundenen Austausch von Gasphasensauerstoff mit Sauerstoff der Katalysatoroberfläche ist weiterhin zu schließen, dass  $\text{O}_2$  dissoziativ auf der  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche adsorbiert (Abbildung 5-42). Da etwa eine Sauerstoff-Monolage des Katalysators an der katalysierten Rußoxidation beteiligt ist, kann davon ausgegangen werden, dass sich die  $^{18}\text{O}$  aus der Gasphase und die  $^{16}\text{O}$ -Oberflächensauerstoffionen des Katalysators äquivalent auf dessen Oberfläche verhalten und auf dieser diffundieren können. Ferner bestehen sehr wahrscheinlich keine Unterschiede beim Übertrag der Sauerstoffisotope auf den Ruß, der nur an den Kontaktpunkten der beiden Festkörper stattfindet. Die durch diese Übergabe entstehenden „Sauerstoffdefizite“ können durch die dissoziative Adsorption von  $^{18}\text{O}_2$  an anderer Stelle des Katalysators und anschließender Oberflächen-Diffusion wieder aufgefüllt werden. Schließlich bestätigen Balle et al., dass die  $\text{O}_2$ -Adsorption an  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nicht aktiviert verläuft, die Aktivierungsenergie der Adsorption also sehr klein (0 bzw. nahe 0) ist [96]. In Schema 7-2 ist der Verlauf des Sauerstoffübertrags auf den Ruß am  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysator dargestellt.



**Schema 7-2:** Sauerstoffübertrag vom Katalysator auf den Ruß.

Allerdings ist in untergeordnetem Maße auch ein so genannter Spill-Over-Mechanismus nicht auszuschließen, bei dem O<sub>2</sub> direkt in der Nähe der Kontaktstelle auf dem Katalysator adsorbiert und molekular auf den Ruß übertragen wird [48].

Mit Hilfe des in Abbildung 5-40 dargestellten TPO-Experiments mit isotopenmarkiertem Gasphasensauerstoff ist festzustellen, dass eine Verteilung der Temperatur der Konzentrationsmaxima existiert. Während das Konzentrationsmaximum des C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>-Profils bei der niedrigsten Temperatur (570°C) liegt, erreicht das Kreuzprodukt (C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O) erst bei einer um 15 K höheren Temperatur sein Konzentrationsmaximum. Das Maximum von C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> liegt dagegen nochmals ca. 30 K höher. Daraus kann gefolgert werden, dass die unterschiedlichen Produkte nicht durch Austauschreaktionen des CO<sub>2</sub> mit der Katalysatoroberfläche hervorgerufen werden, da in diesem Fall die Konzentrationsprofile qualitativ gleich verlaufen müssten. Dieses Verhalten könnte weiterhin auf eine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit der Rußoxidation durch die Sauerstoffbereitstellung hindeuten.

### 7.3 Diskussion des Mechanismus der Ruß/O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Reaktion

Nachdem nun hinsichtlich der katalysierten Reaktion von Ruß, Sauerstoff und NO<sub>x</sub> die Rußoxidation mittels O<sub>2</sub> als Hauptreaktion identifiziert und die Rolle des Katalysators als Sauerstoffüberträger auf den Ruß erläutert wurde, soll im Folgenden die Reaktion zwischen NO und Ruß genauer betrachtet werden. Die Basis hierfür bilden die Ergebnisse der transienten Versuche (sh. Abschnitt 5.5.1), der Charakterisierung des Rußes (Abschnitt 5.1), der kinetischen Modellierung (Abschnitt 6.3 & 6.4) sowie Hinweise aus der Literatur (vgl. Abschnitt 3.2). Der vorgeschlagene Mechanismus beinhaltet mehrere Reaktionsschritte. Dabei ist die Bildung der zur NO-Umsetzung fähigen, aktiven C\*-Zentren ein zentraler Bestandteil. In Bezug auf die aktiven C\*-Zentren könnte eine gewisse Analogie zu den radikalischen Kohlenstoffatomen bestehen, die im Rahmen der so genannten NO-Reburning-Reaktion beteiligt sind. Hierbei reagiert NO mit gasförmigen CH<sub>x</sub>-Komponenten bei hohen Temperaturen (oberhalb etwa 1300°C) über HCN bzw. NH<sub>3</sub> zu N<sub>2</sub> [97].

### 7.3.1 Rußaktivierung mittels O<sub>2</sub> unter Ausbildung aktiver Zentren

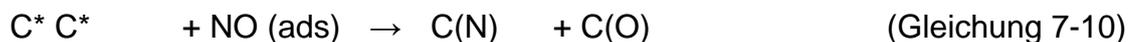
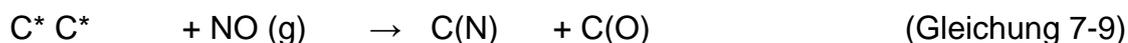
In einem ersten Schritt werden durch die Oxidation des Rußes mittels O<sub>2</sub> und Desorption der dadurch entstandenen sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen freie, ungesättigte und dadurch reaktive Kohlenstoffzentren (C<sub>f</sub>) ausgebildet (vgl. Abschnitt 7.1 bzw. [25]). In Bezug auf die Reaktion von NO am Ruß wurde im Rahmen der transienten Versuche deutlich, dass die umgesetzte NO-Menge grundsätzlich kleiner ist, als die zuvor desorbierte CO<sub>x</sub>-Menge. Dies könnte verschiedene Gründe haben. Zum einen wäre es möglich, dass das Kohlenstoffgerüst die durch die CO<sub>x</sub>-Desorption entstandenen Defekte durch Umlagerungen teilweise kompensieren kann. Dadurch würden nur wenige Zentren übrig bleiben, an denen NO adsorbieren kann. Zum anderen wäre denkbar, dass nur die Kohlenstoffzentren zur NO-Spaltung beitragen können, die elektronisch durch angrenzende Funktionalitäten, wie etwa C(O)-Gruppen, stabilisiert werden [52]. Schließlich könnten auch nur die Zentren zur NO-Umsetzung beitragen, die die dafür erforderlichen geometrischen und elektronischen Bedingungen erfüllen (vgl. Schema 6-2 und 6-3).

Dabei können sehr wahrscheinlich alle drei Möglichkeiten relevant sein, so dass im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine definitive Aussage über die Art der aktiven Zentren gegeben werden kann. Mittels der kinetischen Modellierung wurde aber erkannt, dass mit Hilfe des Modells der aktiven C\*-Zentren, die NO-Umsetzung während der TPO sehr gut beschrieben werden kann (Abschnitt 6.3). Dabei wurde mit Gleichung 6-10 über die Aktive-Zentren-Korrelation (g(X)) eine quantitative Beschreibung der Anzahl der zur NO-Umsetzung aktiven C\*-Zentren aus der experimentell zugänglichen, zuvor desorbierten CO<sub>x</sub>-Menge ermittelt.

### 7.3.2 Umsetzung des NO am Ruß

Im Hinblick auf die Umsetzung von NO mit Ruß ist in der Literatur allgemein anerkannt, dass das NO-Molekül dissoziativ an aktiven C\*-Zentren adsorbieren und somit stickstoffhaltige C(N)- bzw. sauerstoffhaltige C(O)-Rußoberflächenspezies ausbilden kann [51,53]. Dabei wird das NO direkt an zwei benachbarten aktiven Zentren dissoziativ adsorbiert (Gleichung 7-9) oder es kann an einem C<sub>f</sub>-Zentrum molekular adsorbieren (Gleichung 3-11) und auf dieser migrieren, bis es an einen Ort gelangt, der eine Chemisorption bzw. Spaltung ermöglicht (Gleichung 7-10). Dabei müssen die aktiven Zentren des Rußes immer in räumlicher Nähe liegen. Vermutlich ist hierfür auch eine besondere geometrische Oberflächensituation notwendig, die

eine passende Anordnung der Kohlenstoff-Atomorbitale zur NO-Chemisorption aufweist. Dahingegen kann aber auch eine molekulare Adsorption an einem aktiven C\*-Zentrum erfolgen (Gleichung 7-11) [53].



Im vorangegangenen Abschnitt wurde deutlich, dass die Anzahl der gebildeten aktiven Zentren mit steigendem Rußumsatz zunimmt. Im Verlauf der NO-Exposition der transienten Versuche, die in Abwesenheit von O<sub>2</sub> stattfindet, wächst die umgesetzte NO-Menge mit zunehmendem Rußumsatz stark an (Abschnitt 5.5.1). Allerdings ist dabei nicht nur eine unmittelbare N<sub>2</sub>-Bildung, sondern auch eine Akkumulation einer großen Menge an Stickstoffatomen auf der Rußoberfläche zu beobachten, die jedoch mit zunehmendem Rußumsatz abnimmt. Während nämlich bei einem Rußumsatz von 30 % ein Anteil von ca. 63 % des Stickstoffs des umgesetzten NO auf der Rußoberfläche akkumuliert, verbleiben bei X(C) = 80 % nur noch 40 % am Ruß (Abbildung 5-29). Dementsprechend steigt die während der NO-Exposition sofort gebildete N<sub>2</sub>-Menge nahezu exponentiell an. Dies lässt darauf schließen, dass mit steigendem Rußumsatz auch die Zahl der Oberflächen-situationen zunimmt, die eine prompte N<sub>2</sub>-Bildung ermöglichen. Im Gegensatz zur Akkumulation des Stickstoffs auf dem Ruß ist eine Anreicherung von Sauerstoff nicht zu beobachten (Abbildung 5-26). Die höhere thermische Stabilität der C(N)- gegenüber den C(O)-Komplexen steht auch in Einklang mit der Literatur [52].

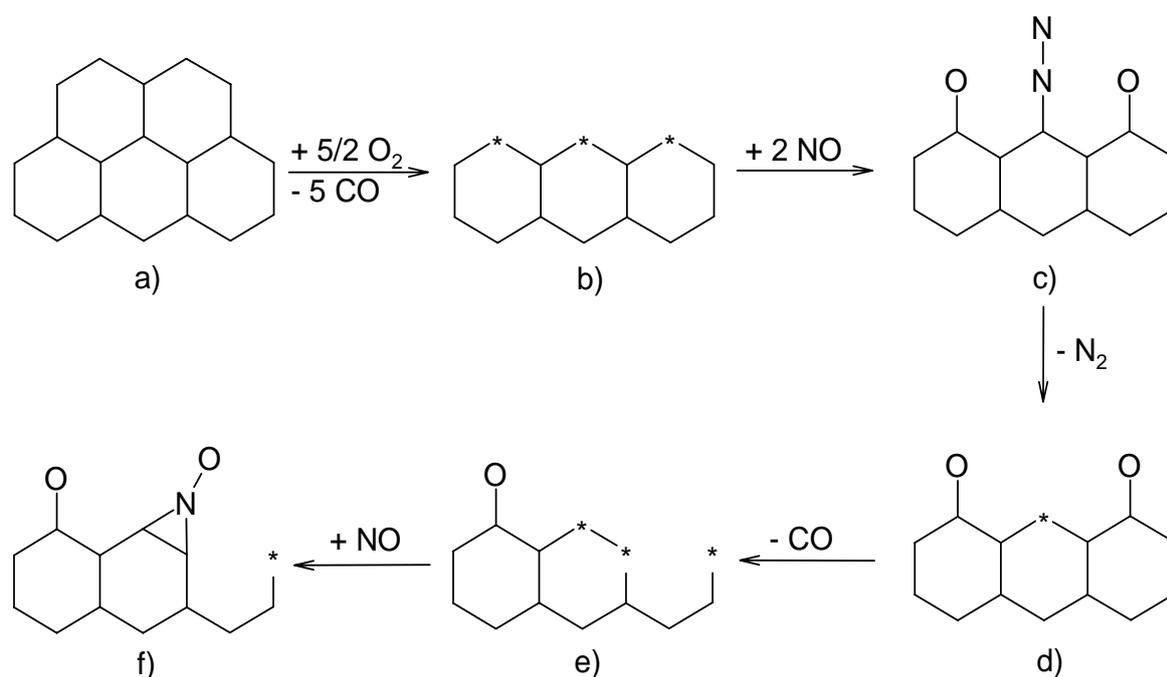
In Bezug auf den Mechanismus der NO-Umsetzung bzw. die Art der beteiligten C(N)-Komplexe ist in der Literatur relativ wenig bekannt (vgl. Abschnitt 3.2.1). Die Reduktion von NO an Ruß erfordert zunächst die dissoziative Adsorption zweier NO-Moleküle und im weiteren Reaktionsverlauf wird, ausgehend von zwei benachbarten C(N)-Funktionen, N<sub>2</sub> gebildet (Gleichung 7-12). Somit werden die aktiven Zentren regeneriert [51,52]. Allerdings werden keine Angaben über die Art und die geometrische Anordnung der C(N)-Komplexe relativ zueinander gemacht.



Erste Hinweise über einzelne Schritte der NO-Umsetzung bzw. die Art der dabei beteiligten C(N)-Funktionen werden von Tomita und Kyotani mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen vorgeschlagen (Schema 3-1, [53]). Der postulierte Reaktionsverlauf über eine cyclische  $C_3N_2O$ -Zwischenstufe könnte eine prompte  $N_2$ -Bildung während der NO-Exposition erklären. Allerdings wird keine Aussage über die weiteren Reaktionen nach der Bildung des ersten  $N_2$ -Moleküls angegeben.

Aufbauend auf diesen quantenchemisch ermittelten Spezies und auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse der transienten Versuche (Abschnitt 5.5.1) wird daher im Folgenden der Mechanismus der NO-Umsetzung am Ruß diskutiert. Bei den transienten Versuchen wird eine zeitliche Separierung der Ruß/ $O_2$ - und der Ruß/NO-Reaktion realisiert, und durch die Sauerstoffbehandlung wird eine vom Rußumsatz abhängige Menge an aktiven  $C^*$ -Zentren gebildet (Abbildung 5-29). Diese aktiven, ungesättigten Zentren befinden sich wahrscheinlich bevorzugt an den Kanten der Kohlenstoffschichten und weisen eine hohe Reaktivität auf [56]. Die so durch die Aktivierung des Rußes mittels  $O_2$  generierte Situation ist daher wahrscheinlich direkt mit den von Kyotani und Tomita quantenchemisch berechneten polyaromatischen Modellkohlenstoffen vergleichbar, die an der betrachteten Kante als ungesättigt (also ohne Wasserstoffatome) behandelt werden [53]. Im weiteren Reaktionsverlauf der transienten Experimente wird nun diese aktivierte Rußoberfläche mit NO behandelt, wobei im Speziellen die prompte Bildung von  $N_2$  bemerkenswert ist. Da die direkt gebildete  $N_2$ -Menge umso größer ist je höher der Rußumsatzgrad ist, müssen zuvor also auch mehr  $C^*$ -Zentren generiert worden sein (Abbildungen 5-28 und 5-29). Ferner folgt die  $CO_x$ -Konzentration während der NO-Exposition qualitativ dem  $N_2$ -Konzentrationsprofil, wobei der Sauerstoff des umgesetzten NO sehr wahrscheinlich quantitativ den Ruß als CO wieder verlässt. Während der 60-minütigen NO-Exposition kommt die NO-Umsetzung bzw.  $CO_x$ -Bildung nach relativ kurzer Zeit (etwa 15 Minuten) fast zum Erliegen. Da aber durch die Desorption von  $N_2$  bzw.  $CO_x$  stetig aktive Zentren regeneriert bzw. neue gebildet werden sollten (vgl. Gleichungen 7-12 bzw. 7-3 bis 7-5), lässt dies darauf schließen, dass zu Beginn der NO-Exposition eine große Menge an solchen Oberflächensituationen vorhanden ist, die zur direkten  $N_2$ -Bildung führen. Diese Menge nimmt aber mit fortschreitender NO-Umsetzung ab, was auf eine Autoinhibierung der NO-Reaktion am Ruß in Abwesenheit von  $O_2$  hindeutet.

Das Modell muss also eine schnelle N<sub>2</sub>-Bildung und die Akkumulation von Stickstoff auf dem Ruß beinhalten (Schema 7-3). Zur Vereinfachung wird an dieser Stelle (Schema 7-3 bzw. 7-4) wiederum auf die in der Literatur verwendete Darstellung eines repräsentativen Ausschnitts einer polyaromatischen Graphenschicht zurückgegriffen [53]. Dabei wird auf die Ausformulierung der Doppelbindungen innerhalb der Graphenschicht sowie auf die terminalen Wasserstoffatome verzichtet. In der Literatur wird den aktiven Zentren in der Form Rechnung getragen, dass die nach oben stehenden und an der Reaktion beteiligten Kohlenstoffatome als nicht abgesättigt behandelt werden [53].



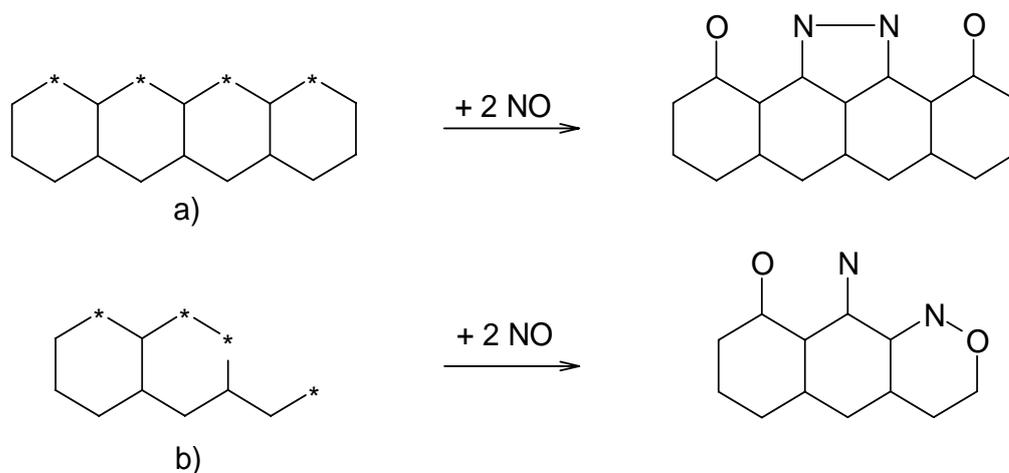
**Schema 7-3:** Modell zur NO-Umsetzung an einer polyaromatischen Graphenschicht unter direkter N<sub>2</sub>-Bildung, N-Akkumulation und daraus folgender Autoinhibierung. Auf die Darstellung der Doppelbindungen bzw. H-Atome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Entsprechend der transienten Experimente (Oxidations-, Desorptions- und TPD-Phase) wird, ausgehend von Graphenschicht a, durch Oxidation und anschließende CO<sub>x</sub>-Desorption (vereinfacht als CO) die Oberflächensituation b erhalten. Diese ist durch das Vorhandensein benachbarter, aktiver C\*-Zentren gekennzeichnet. Die Adsorption zweier NO-Moleküle kann zu Situation c führen, die durch quantenchemische Berechnungen bestätigt ist (vgl. Schema 3-1, [53]). Die

nachfolgende Desorption von  $N_2$  regeneriert das „mittlere“ Kohlenstoffzentrum in Spezies d, so dass wieder ein aktives  $C^*$ -Zentrum vorhanden ist. Durch die Desorption von CO, die ebenfalls in den transienten Experimenten zu beobachten ist, könnte Verbindung e erhalten werden. Diese weist nun zwei nebeneinander liegende aktive Zentren auf. Im weiteren Verlauf ist eine verbrückende Adsorption des Stickstoffs an diese beiden aktiven Zentren mit der N-Seite denkbar, woraus Verbindung f resultieren kann. Die Bildung dieser Spezies ist auf Grundlage der quantenchemischen Berechnungen von Tomita und Kyotani möglich [53]. Insgesamt werden nach diesem Schema 3 NO-Moleküle umgesetzt, wobei ein  $N_2$ - und ein CO-Molekül (O aus NO) die Rußoberfläche verlassen haben. Dabei wurde zur Vereinfachung die Desorption nur einer C(O)-Funktion dargestellt. Die zweite C(O)-Gruppe in Spezies d verhält sich aber chemisch äquivalent, so dass diese sehr wahrscheinlich auch desorbieren würde (ohne Abbildung). Ferner ist ein weiteres NO-Molekül auf dem Ruß chemisorbiert worden, das vermutlich nicht sofort zur  $N_2$ -Bildung beitragen kann. Ferner wäre am aktiven Zentrum von Spezies f die molekulare Adsorption eines weiteren NO-Moleküls möglich.

In jedem Fall wird aber die Reaktion von NO mit dem Ruß abbrechen, da zum einen das molekular adsorbierte NO sehr wahrscheinlich nicht gespalten werden und zum anderen im Verlauf der gesamten Reaktion nicht annähernd die reaktive Ausgangssituation b wiederhergestellt werden kann. In Abschnitt 5.5.1 wurde gefunden, dass die während der abschließenden TPO-Sequenz der transienten Versuche detektierte NO-Menge mit zunehmendem Rußumsatzgrad in ähnlichem Maße wie die direkte  $N_2$ -Bildung während der NO-Exposition ansteigt (Abbildung 5-29). Dies könnte auf die „Kopplung“ der dissoziativen und der molekularen NO-Adsorption gemäß Schema 7-3 und die Autoinhibierung der Reaktion deuten. Schließlich können die betrachteten Reaktionen in ähnlicher Weise auch an der Kante der Kohlenstoffschicht stattfinden, die in Armlehnenkonformation vorliegt. Diese Situation wird hier aber nicht gesondert behandelt. Abschließend ist zu berücksichtigen, dass dieses hier vorgestellte Modell auf den quantenchemischen Berechnungen von Tomita und Kyotani [53] und den experimentellen Ergebnissen der vorliegenden Arbeit aufbaut. Die Reaktionspfade und Zwischenstufen sind dabei modellhaft zu verstehen und sind experimentell nicht eindeutig nachgewiesen. Allerdings erklärt das vorgestellte Modell die experimentellen Beobachtungen der prompten  $N_2$ -Bildung und der N-Akkumulation.

Die Reaktion zweier benachbarter C(N)-Funktionen zu N<sub>2</sub>, die z.B. durch die gleichzeitige dissoziative Adsorption zweier NO-Moleküle an vier benachbarten aktiven Zentren denkbar wäre (Schema 7-4 a), soll damit jedoch nicht ausgeschlossen werden. Allerdings ist die dafür benötigte Oberflächensituation bereits komplexer als im Fall des C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O-Heterocyclus (Schema 3-1 bzw. 7-3), bei dem das erste adsorbierte Stickstoffatom zusätzlich den weiteren NO-Angriff in Richtung der N<sub>2</sub>-Bildung lenkt. In diesem „Vier-Zentren-Fall“ werden die aktiven Kohlenstoffzentren beim dissoziativen NO-Angriff statistisch belegt, so dass nur ein Viertel dieser Oberflächensituationen zu zwei benachbarten Stickstoffatomen führt (Schema 7-4 a). Dabei wäre dieser Mechanismus dem der NO-Spaltung auf (reduzierten) Edelmetalloberflächen ähnlich [98]. Eine noch komplexere Ausgangssituation ist beispielsweise erforderlich, wenn zwei Stickstoffatome in direkter 1,2-Nachbarschaft vorliegen sollen (Schema 7-4 b). Die in Schema 7-4 gezeigten Reaktionswege werden an dieser Stelle kritisch diskutiert und sind nicht durch quantenchemische Berechnungen abgesichert.



**Schema 7-4:** Mögliche Reaktionspfade, bei denen zwei Stickstoffatome in direkter Nachbarschaft stehen. Auf die Darstellung der Doppelbindungen bzw. H-Atome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

In Bezug auf Pfad a wird von Kyotani und Tomita die Bildung von N<sub>2</sub> ausgehend von einem C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>-Fünfring auf der Zick-Zack-Kante der Graphenschicht als sehr ungünstig angesehen, da die Elektronendichte der C-N-Bindungen sehr viel größer als die der N-N-Bindung ist. Hierbei betrachten die Autoren allerdings eine sauerstofffreie Graphenschicht. Durch den Einfluss der C(O)-Funktionen könnte dies aber

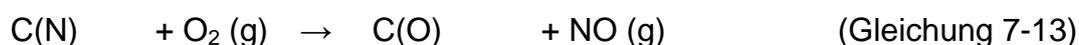
unterschiedlich sein, da die Anwesenheit von Sauerstoffatomen im Fall der NO-Adsorption die Oberflächenreaktion und die elektronischen Verhältnisse verändert, wie von der Gruppe um Schlögl berichtet wird [62]. Dies resultiert in einer deutlichen Abschwächung der N-O-Bindungselektronendichte, wie Kyotani und Tomita beschreiben (vgl. Abschnitt 3.2.1, [53]). Daher wäre durch die Anwesenheit der C(O)-Gruppen in Schema 7-4 a eine N<sub>2</sub>-Bildung nicht grundsätzlich auszuschließen. Das Produkt der Reaktion b kann dagegen vermutlich nicht zur N<sub>2</sub>-Bildung führen. Zum einen müssten die beiden C(N)-Funktionen in einem viergliedrigen Heterocyclus eine ungünstige geometrische Anordnung ausbilden und zum anderen ist der angrenzende C<sub>4</sub>NO-Heterocyclus thermodynamisch stabil, wie durch quantenchemische Berechnung bei der NO-Adsorption an der Armlehnenkante bestätigt wurde (vgl. Abbildung 3-1, [53]).

Wie bereits erwähnt, wird während der NO-Exposition im Verlauf der transienten Versuche ein relativ großer Teil an Stickstoff auf dem Ruß akkumuliert. In der Literatur wird grundsätzlich von der Bildung von (CN)<sub>x</sub>-Polymeren [57] bzw. Pyrrol-, Pyridin- und N-Oxid-Funktionen [55] berichtet (Abschnitt 3.2.1). Zur Beobachtung der C(N)-Komplexe wurde in der vorliegenden Arbeit die DRIFTS-Technik herangezogen (Abschnitt 5.5.2). Durch die nachfolgende Betrachtung wird deutlich, warum diese Methode aber nicht zum Erfolg geführt hat. Während der transienten Versuche (Abschnitt 5.5.1) akkumulieren im Mittel etwa 50 % des Stickstoffs auf dem Ruß. Im Fall einer Einwaage von 10 mg entspricht das 7 µmol N, die auf dem Ruß verbleiben. Das Volumen des Probenträgers beträgt  $98 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$  und der IR-Strahl ist laut Hersteller ca. 2 mm breit. Wenn dieser Strahl nun 2 mm tief in die Probe dringt, können lediglich 6 % der Probe mit dem IR-Strahl wechselwirken. Bei einer gesamten Stoffmenge von 7 µmol C(N)-Gruppen können also nur 0,4 µmol C(N)-Gruppen mit dem Strahl in Wechselwirkung treten. Unter der vereinfachenden Annahme ähnlicher Extinktionskoeffizienten der C(O)- und der C(N)-Gruppen kann nun eine Bandenintensität der C(N)-Funktionen abgeschätzt werden. Die intensivste DRIFTS-Bande ist bei  $1420 \text{ cm}^{-1}$  zu finden (Abbildung 5-5). Im Einstrahlspektrum entspricht diese Absorption einer Intensitätsabschwächung des reflektierten Strahls von ungefähr 30 %. Im gesamten Probenträger befinden sich bei 10 mg etwa 70 µmol C(O)-Gruppen. Lediglich 6 % davon sind dem Strahl ausgesetzt (also 4,2 µmol). Diese Menge an C(O)-Gruppen bewirkt also eine Abschwächung der Strahlintensität von 30 %. Somit entspricht 1 µmol C(O)-Gruppen einer Abschwächung der IR-Intensität von ca. 7 %. In Bezug auf die C(N)-Funktionen kann demnach maximal eine absolute Intensitätsabschwächung des einfallenden Strahls

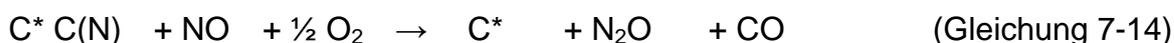
um (7 % /  $\mu\text{mol} \cdot 0,4 \mu\text{mol} =$ ) 3 % erreicht werden. Dieser Wert liegt jedoch im Rauschen des Messsignals, so dass mittels DRIFTS keine konkreten Aussagen über die Art der im Rahmen der vorliegenden Arbeit entstehenden C(N)-Funktionen getroffen werden können.

In Bezug auf den während der NO-Exposition bei den transienten Versuchen am reinen Ruß akkumulierenden Stickstoff können die Konzentrationsprofile von NO, N<sub>2</sub> bzw. CO<sub>x</sub> während des TPO-Schritts verglichen werden. Dabei ist auffallend, dass die NO-Desorption bereits zu Beginn und im gesamten Verlauf des TPO-Schritts bemerkbar ist. Ferner folgt diese qualitativ dem CO<sub>x</sub>-Konzentrationsverlauf. Dies könnte darauf deuten, dass molekular adsorbiertes NO durch die Oxidation seiner „Kohlenstoffgrundlage“ zur Desorption gezwungen wird und dagegen die Stickstoffatome, die zur N<sub>2</sub>-Bildung führen könnten, relativ stark im Kohlenstoffgerüst gebunden sind. Ferner wäre es möglich, dass unterschiedlich molekular adsorbierte C(NO)-Spezies mit verschiedenen Bindungsenergien existieren (vgl. Abbildung 3-1). Im Verlauf einer TPD (bis 720°C) nach der NO-Exposition kann im Gegensatz zur TPO (bis 720°C) kein NO bzw. N<sub>2</sub> detektiert werden (Abschnitt 5.5.1). Dies bedeutet, dass der akkumulierte Stickstoff in diesem Temperaturbereich nur durch die Oxidation des Kohlenstoffs und nicht durch thermische Desorption aus dem Kohlenstoffgerüst freigesetzt werden kann. Im Unterschied zur integral detektierten NO-Menge ist die Menge an N<sub>2</sub> während der TPO-Phase vom Rußumsatz unabhängig (Abbildung 5-29). Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass jeweils ein kleiner aber konstanter bzw. statistischer Anteil an solchen C(N)-Situationen generiert wird, die während der TPO-Sequenz zur N<sub>2</sub>-Bildung führen. Schließlich wäre es möglich, dass während der TPO-Phase desorbierendes NO wiederum am Ruß zu N<sub>2</sub> umgesetzt wird. Da aber mit zunehmendem Rußumsatz die desorbierte NO-Menge ansteigt wohingegen die N<sub>2</sub>-Menge konstant bleibt, ist diese Reaktion allenfalls von untergeordneter Bedeutung.

Zuletzt wäre es auch möglich, dass der im Kohlenstoffgerüst gebundene Stickstoff auch wieder mit Gasphasensauerstoff zu NO reagiert (Gleichung 7-13) und somit nicht zur NO-Reduktion beiträgt.



Das entwickelte Modell der NO-Umsetzung am Ruß wird nun auch zur Diskussion der TPO-Experimente (Abschnitt 5.4.1) herangezogen. In Anwesenheit von O<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> ist sehr wahrscheinlich immer eine große Anzahl an aktiven C\*-Zentren vorhanden, die durch stetige CO<sub>x</sub>-Desorption aufrechterhalten bzw. erhöht wird. In Bezug auf die NO<sub>x</sub>-Umsetzung werden bei den TPO-Experimenten am reinen Ruß N<sub>2</sub> bzw. N<sub>2</sub>O in ähnlichen Konzentrationen (ca. 15 ppm) und integralen Mengen (rund 125 µmol/g<sub>Ruß</sub>) gefunden (Abbildung 5-16). Im Gegensatz dazu ist aber bei den transienten Versuchen trotz eines sehr deutlichen N<sub>2</sub>-Konzentrationsmaximums (etwa 150 ppm) kein N<sub>2</sub>O zu beobachten (Abbildung 5-26). Daher lässt sich sagen, dass zur Bildung von Lachgas die Anwesenheit von O<sub>2</sub> erforderlich ist. Dabei kann N<sub>2</sub>O aber nicht aus stabilen C(N)-Oberflächenkomplexen stammen, da im Verlauf der transienten Versuche auch während der TPO-Phase keine Lachgasentwicklung beobachtet werden konnte. Somit wäre es auf der einen Seite möglich, dass N<sub>2</sub>O durch die Reaktion eines gasförmigen NO-Moleküls mit einer frisch gebildeten C(N)-Funktion (analog Gleichung 3-24) entsteht. Auf der anderen Seite könnte die Zwischenstufe bei der Bildung von N<sub>2</sub> durch die Einwirkung von O<sub>2</sub> vorzeitig zerfallen (Gleichung 7-14).



So könnte beispielsweise der durch quantenchemische Berechnungen bestätigte C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O-Heterocyclus (Schema 3-1) durch die Oxidation des Kohlenstoffs, der innerhalb des Rings mit dem Sauerstoff verbunden ist, zur N<sub>2</sub>O-Bildung führen.

### 7.3.3 Einfluss des α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators auf die Ruß/NO-Reaktion

In Abschnitt 3.2.3 wurde auf die katalysierte Reaktion des NO am Ruß in Sauerstoffabwesenheit eingegangen. Hinsichtlich des Katalysatorwirkmechanismus in Abwesenheit von O<sub>2</sub> gehen mehrere Arbeitsgruppen davon aus, dass NO dissoziativ auf dem Katalysator adsorbiert. Dabei wird durch den Sauerstoffübertrag vom Katalysator auf den Ruß die Katalysatoroberfläche für die NO-Adsorption regeneriert [43,58,59]. Durch die TPO-Experimente konnten unter den eingestellten Reaktionsbedingungen (500 ppm NO<sub>x</sub>, 7000 ppm CO, 6 Vol.-% O<sub>2</sub>, Abbildung 5-15) aber keine Hinweise auf eine direkte NO-Spaltung an der oxidierten Oberfläche des α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator gefunden werden (Abschnitt 5.3). Dahingegen wurde durch den transienten CO/NO-Versuch am α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestätigt, dass am reduzierten Eisenoxid

NO selektiv zu N<sub>2</sub> umgesetzt wird (Abbildung 5-31). Im Verlauf der Reduktion des Katalysators durch CO, das vom Ruß desorbiert, wird dieser sehr wahrscheinlich zuerst zu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> reduziert, bevor in einem weiteren Schritt FeO bzw. Fe<sup>0</sup> erhalten werden kann (Abbildung 5-12). Daher wäre es im Fall der transienten Versuche in Anwesenheit von α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> möglich, dass der Katalysator durch CO reduziert wird, das vom Ruß desorbiert. In Konkurrenz zur NO-Umsetzung am Ruß muss also auch die NO-Reduktion am reduzierten Eisenoxid berücksichtigt werden. Allerdings ist dies in Anwesenheit von Sauerstoff nicht relevant, da in diesem Fall der Katalysator nicht reduziert wird, wie auch von Mul et al. beschrieben wird [49].

Um den Einfluss des Katalysators hinsichtlich der NO-Reduktion am Ruß zu betrachten, sind jeweils die Ergebnisse der transienten Versuche am reinen Ruß und der Ruß/Katalysator-Mischung bei ähnlichem Rußumsatzgrad (etwa 30 %) zu vergleichen (Tabelle 5-4). Dabei wird zunächst deutlich, dass die bei 560°C während der Desorptionsphase detektierte CO<sub>x</sub>-Menge (2126 µmol/g) mehr als doppelt so groß ist wie bei 400°C (884 µmol/g). Ferner beträgt bei 400°C das integrale Verhältnis von CO:CO<sub>2</sub> während der Desorption am reinen Ruß 1:7. Unter der vereinfachenden Annahme, dass das α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hinsichtlich der Desorption der Rußoberflächengruppen bei 400°C keinen Einfluss ausübt, könnte der Katalysator also durch 9 µmol (110 µmol/g<sub>Ruß</sub>) CO reduziert worden sein, was einer Umwandlung von ca. 1 % des α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> entspricht (vgl. Gleichung 5-1). In der darauf folgenden NO-Exposition wird mit Katalysator zwar eine kleinere NO-Menge (330 µmol/g) als im unkatalysierten Fall (506 µmol/g) umgesetzt, das Verhältnis zur zuvor desorbierten CO<sub>x</sub>-Menge ist aber mit Katalysator vier Mal so groß und weist somit auf eine höhere NO-Reduktionsaktivität hin. Wird also berücksichtigt, dass der durch CO (110 µmol/g) reduzierte Katalysator praktisch vollständig durch NO reoxidiert wird, sind 55 µmol/g des direkt gebildeten N<sub>2</sub> auf die Reduktion am Katalysator zurückzuführen. Insgesamt wird während der NO-Sequenz mit Katalysator die Bildung von 64 µmol/g N<sub>2</sub> beobachtet, wonach dann 9 µmol/g N<sub>2</sub> am Ruß generiert werden. Ferner wird im Verlauf der NO-Exposition bei 400°C mit Katalysator keine, bei 560°C ohne Katalysator dagegen eine deutliche CO<sub>x</sub>-Bildung erkannt. Dies weist ebenfalls auf die bevorzugte N<sub>2</sub>-Bildung am reduzierten Katalysator hin. Dennoch findet eine Reaktion des NO mit dem Ruß statt. Während der abschließenden TPO werden N<sub>2</sub> und NO gebildet, die nicht auf eine Akkumulation am Katalysator zurückgeführt werden können, wie durch den transienten CO/NO-Versuch bestätigt werden konnte (Abbildung 5-31).

Die NO-Umsetzung am reduzierten Katalysator ist in besonderer Weise auch beim transienten Versuch der Ruß/Katalysator-Mischung mit intermediärem TPD-Schritt zu beobachten (Abbildung 5-32). Da in der abschließenden TPO-Sequenz kein  $N_2$  und verhältnismäßig wenig NO ( $51 \mu\text{mol/g}$ ) detektiert wird, ist die effektive NO-Reduktion ( $4750 \mu\text{mol/g}$ ) unter selektiver  $N_2$ -Bildung ( $2320 \mu\text{mol/g}$ ) nahezu ausschließlich auf den Katalysator zurückzuführen. Die Reduktion des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  wurde dabei neben der CO-Desorption vom Ruß hauptsächlich durch die carbothermische Reaktion während des TPD-Schritts erreicht. Aus Tabelle 5-5 geht hervor, dass die Reduktion des Katalysators durch die desorbierte CO-Menge im Vergleich zur TPD-Phase vernachlässigt werden kann, so dass die im Verlauf der TPD detektierten  $1005 \mu\text{mol CO}_2$  vollständig der carbothermen Reaktion zuzuschreiben sind (Gleichung 7-6). Dadurch sind ca. 20 % des eingesetzten Katalysators durch den TPD-Schritt zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  reduziert worden. Allerdings werden in der 60-minütigen NO-Exposition lediglich 9 % des Eisenoxids ( $94 \mu\text{mol}$  umgesetztes NO) reoxidiert. Die Geschwindigkeit dieser Reoxidation kann aus dem  $N_2$ -Signal abgeschätzt werden. Zu Beginn der NO-Behandlung ist zwar direkt eine deutliche  $N_2$ -Bildung (280 ppm) zu beobachten, diese sinkt aber im weiteren Verlauf ab, um sich nach ca. 20 Minuten asymptotisch einem Wert von ca. 30 ppm zu nähern. Dies lässt auf eine gewisse Hemmung der NO-Spaltung am  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bzw. dessen Reoxidation nach einer schnellen Induktionsphase schließen.

Hinsichtlich der Art des auf dem Ruß akkumulierten Stickstoffs bei den transienten Versuchen an der Ruß/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Mischung existiert ein Unterschied zum reinen Ruß, denn mit Katalysator ist direkt zu Beginn der TPO-Sequenz eine starke  $N_2$ -Bildung zu erkennen (Abbildung 5-30). Dies könnte bedeuten, dass im Unterschied zum reinen Ruß bevorzugt solche Oberflächensituationen gebildet werden, bei denen zwei Stickstoffatome in räumlicher Nähe liegen, die bei der Reaktionstemperatur von  $400^\circ\text{C}$  aber nicht unter Bildung von  $N_2$  zerfallen können. Schließlich ist bei  $400^\circ\text{C}$  auch eine unterschiedliche Reaktivität der Rußoberfläche im Vergleich zu  $560^\circ\text{C}$  zu erwarten, wie sich z.B. auch im CO: $\text{CO}_2$ -Verhältnis der Desorptionsphase zeigt ( $400^\circ\text{C}$ : 1:7;  $560^\circ\text{C}$ : 1:2). So wird der auf dem Ruß akkumulierte Stickstoff im Verlauf der TPO in Anwesenheit des Katalysators mit einer  $N_2$ -Selektivität von 84 % gefunden, wohingegen ohne Katalysator lediglich 40 % des akkumulierten Stickstoffs als  $N_2$  beobachtet werden (Tabelle 5-4). Diese Tatsache deutet ebenfalls auf die Bildung unterschiedlicher C(N)-Funktionen bei  $400^\circ\text{C}$  bzw.  $560^\circ\text{C}$  hin.

Einige Hinweise über die Art dieser stickstoffhaltigen Rußoberflächenkomplexe können aus den transienten Versuchen mit variabler Behandlung (isotherme Oxidation bzw. TPD) nach der NO-Exposition abgeleitet werden (Tabelle 5-5). Eine N<sub>2</sub>-Bildung ist nur bei Erhöhung der Temperatur in Sauerstoffanwesenheit (TPO: 85 µmol/g N<sub>2</sub>, 33 µmol/g NO) zu beobachten. Bei ansonsten vergleichbaren Reaktionsbedingungen wird durch eine TPD oder isotherme Oxidation kein N<sub>2</sub> bzw. lediglich geringe Mengen an NO erhalten. Nach dieser Behandlung liegt aber immer noch Stickstoff auf der Rußoberfläche vor, wie die abschließende TPO bestätigt. Bei dieser wird dann sowohl N<sub>2</sub> als auch NO gefunden. Dies bedeutet, dass die durch Dissoziation von NO gebildeten C(N)-Komplexe eine gewisse thermische Stabilität aufweisen, da sie bis zu einer Temperatur von 650°C (TPD) nicht zerfallen. Auf der anderen Seite sind diese Komplexe aber auch gegen die isotherme Oxidation stabil, so dass in deren Umgebung wahrscheinlich keine reaktiven Zentren vorhanden sind, an denen die Oxidation des Kohlenstoffs beginnen und in der Folge den C(N)-Komplexen die „Kohlenstoffgrundlage“ entziehen könnte.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch die Reaktion von NO<sub>2</sub> und Ruß mit Hilfe eines transienten Versuchs in Anwesenheit des α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators untersucht. Im Gegensatz zum Versuch mit NO ist während der NO<sub>2</sub>-Exposition eine etwas intensivere N<sub>2</sub>-Bildung zu beobachten (Abbildung 5-33). Dabei wird integral mehr als doppelt so viel N<sub>2</sub> direkt gebildet als im Fall der NO-Behandlung (NO<sub>2</sub>: 147 µmol/g N<sub>2</sub>; NO: 64 µmol/g N<sub>2</sub>). Dagegen unterscheiden sich die umgesetzten NO<sub>x</sub>-Mengen jeweils kaum (NO<sub>2</sub>: 381 µmol/g; NO: 330 µmol/g). Eine exakte Zuordnung der am reduzierten Eisenoxid (durch CO-Desorption) gebildeten N<sub>2</sub>-Menge ist in diesem Fall schwierig, da der Katalysator durch NO<sub>2</sub> aber auch NO oxidiert werden kann. Ferner kann gleichzeitig die Ruß/NO<sub>2</sub>- bzw. Ruß/NO-Reaktion stattfinden. Es bleibt abzuschätzen, dass im ersten Schritt NO<sub>2</sub> am reduzierten Katalysator adsorbiert, diesen reoxidiert und das dabei entstehende NO auf der Katalysatoroberfläche verbleibt. Dieses NO könnte dann schneller mit dem Katalysator als mit dem Ruß reagieren. Bei einer CO-Desorptionsmenge von 160 µmol/g wären nach diesem Mechanismus nur 40 µmol/g N<sub>2</sub> auf die Reduktion des NO<sub>2</sub> am Katalysator zurückzuführen. Somit würden während der NO<sub>2</sub>-Phase nach einem Rußumsatz von 42 % eine Menge von 107 µmol/g N<sub>2</sub> direkt am Ruß gebildet, was mit der am reinen Ruß nach einem Rußumsatz von 30 % direkt gebildeten N<sub>2</sub>-Menge von 97 µmol/g vergleichbar ist. Ferner gilt zu bemerken, dass im Fall der NO<sub>2</sub>-Behandlung weniger

Stickstoff auf dem Ruß akkumuliert ( $87 \mu\text{mol/g}$  N-Atome) als jeweils beim transienten Versuch mit NO und Katalysator ( $203 \mu\text{mol/g}$  N-Atome) bzw. mit NO am reinen Ruß ( $318 \mu\text{mol/g}$  N-Atome). Dabei verläuft die Ruß/ $\text{NO}_2$ -Reaktion sequentiell, so dass  $\text{NO}_2$  zuerst den Katalysator bzw. den Ruß oxidiert und dabei zum NO reduziert wird. Während der  $\text{NO}_2$ -Exposition entstehen daher auf dem Ruß stetig neue aktive Zentren an denen NO zu  $\text{N}_2$  bzw. C(N)-Komplexen umgesetzt werden kann.

Die Ergebnisse in diesem Abschnitt deuten darauf hin, dass in Abwesenheit von  $\text{O}_2$  der reduzierte Katalysator zuerst durch NO bzw.  $\text{NO}_2$  reoxidiert wird, bevor eine effektive Reaktion mit dem Ruß stattfindet. In Anwesenheit von Sauerstoff fördert dagegen der Katalysator durch Sauerstoffübertrag auf den Ruß die bevorzugte Bildung aktiver  $\text{C}^*$ -Zentren in räumlicher Nähe und hebt somit die  $\text{N}_2$ -Bildung an. Diese Interpretation steht auch in Einklang mit der Literatur [62,63,65]. Allerdings wird in Anwesenheit des Katalysators ein im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion unterschiedliches C(N)-Produktspektrum erhalten, was bedeutet, dass der Katalysator zumindest indirekt einen Einfluss auf die Reaktion von NO und Ruß ausübt.

## 7.4 Diskussion der ermittelten kinetischen Parameter

Mit Hilfe des selbst konzipierten Kreislaufreaktors wurden die  $\text{CO}_x$ -Bildungsgeschwindigkeit in Ab- bzw. Anwesenheit des Katalysators ermittelt (Abschnitt 5.7). Da sich kein stationärer Zustand einstellen ließ und somit die Reaktionsgeschwindigkeit vom Rußumsatz abhängig ist, musste die Rußoxidation instationär behandelt werden. Die Bildungsgeschwindigkeit von  $\text{CO}_x$  wurde jeweils mit und ohne Katalysator bei vergleichbaren Temperaturen ermittelt, um die daraus zugänglichen scheinbaren Aktivierungsenergien direkt vergleichen zu können. Es wäre nämlich möglich, dass bei höherer Temperatur ein anderer Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend wird. Des Weiteren wurden mit Hilfe von Anpassungsrechnungen im Rahmen der kinetischen Modellierung weitere kinetische Daten abgeschätzt (Abschnitt 6.2 und 6.3).

Die Rußoxidation ist seit vielen Jahrzehnten Gegenstand der Forschung und es existieren mehrere Arbeiten, in denen die Aktivierungsenergie der Ruß/ $\text{O}_2$ -Reaktion bei verschiedenen Temperaturen experimentell ermittelt wird (vgl. Tabelle 3-1). Aufgrund der Komplexität der Kohlenstoff/ $\text{O}_2$ -Reaktion wird zumeist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt jedoch nicht eindeutig identifiziert. Auch in der vorliegenden Arbeit ist darüber keine definitive Aussage abzuleiten, da die kinetischen Daten der einzelnen Teilschritte, wie z.B.  $\text{O}_2$ -Chemisorption, Oberflächenreaktion oder  $\text{CO}_x$ -Desorption am selbst generierten Ruß nicht separat ermittelt wurden. Daher sind auch die kinetischen Daten jeweils als scheinbare Parameter zu verstehen, die sich auf das gesamte Reaktionsnetzwerk, zumindest auf den globalen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, und nicht auf eine Elementarreaktion beziehen. Vereinfachend wird aber im weiteren Verlauf auf das Präfix „scheinbar“ verzichtet. Hinsichtlich des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts werden im Folgenden die verschiedenen möglichen Reaktionsschritte kritisch diskutiert.

In Bezug auf die Oxidation des reinen Rußes wurde die Aktivierungsenergie von 115 kJ/mol im Temperaturbereich von 290°C bis 430°C bestimmt. Diese Aktivierungsenergie konnte im Rahmen der kinetischen Modellierung bestätigt werden (Abbildung 6-2), indem die berechnete  $\text{CO}_x$ -Konzentrationskurve durch das verwendete Modell mit Hilfe der Aktivierungsenergie das experimentell ermittelte TPO-Profil gut wiedergeben konnte. Im Hinblick auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt werden in der Literatur für die  $\text{O}_2$ -Chemisorption am Kohlenstoff unterschiedliche Aktivierungsenergien, wie z.B. 3 bis 70 kJ/mol [27,28]

bzw. sogar 50 bis 135 kJ/mol [91] angegeben. Die Oberflächenreaktion wird von Vonarb et al. innerhalb einer kinetischen Modellierung an einem realen Dieselruß nicht als geschwindigkeitsbestimmend angesehen, da eine Anpassung der Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion zu keinem veränderten Ergebnis führt. Die Autoren geben daher lediglich eine obere Grenze von 230 kJ/mol an [29]. Ferner stellen Sendt und Haynes mittels quantenchemischer Berechnungen fest, dass die Bildung sauerstoffhaltiger Oberflächenkomplexe energetisch sehr günstig ist ( $\Delta_r H^0 = -420$  kJ/mol [92]). Hinsichtlich der Desorption von CO bzw. CO<sub>2</sub> sind typische Aktivierungsenergien zwischen 110 und 390 kJ/mol zu finden [29,33,34]. So könnte gefolgert werden, dass die in dieser Arbeit bestimmte Aktivierungsenergie der unkatalysierten Rußoxidation von 115 kJ/mol wohl entweder auf die Sauerstoffchemisorption am Ruß oder aber auf die CO- bzw. CO<sub>2</sub>-Desorption zurückzuführen sein könnte.

Im Fall der an  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalysierten Rußoxidation wird eine vom Rußumsatz abhängige und somit um 60 bis 95 kJ/mol niedrigere Aktivierungsenergie der Ruß/O<sub>2</sub>-Reaktion beobachtet ( $E_{A, \text{katCO}_x} = 56$  kJ/mol bei  $X(\text{C}) = 10$  % bzw. 20 kJ/mol bei  $X(\text{C}) = 30$  %, vgl. Abbildung 5-49). Stanmore führt eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie um 30 bis 80 kJ/mol z.B. auf die Beschleunigung der Sauerstoffadsorption als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zurück [42]. In Anwesenheit eines Katalysators kann nämlich der Sauerstoff mit einer geringeren Aktivierungsenergie als auf dem Ruß adsorbieren und wird in der Folge auf den Ruß übertragen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist die (dissoziative) Sauerstoffadsorption am Ruß in Anwesenheit des Katalysators vermutlich zu vernachlässigen, da die in Abschnitt 5.6.3 vorgestellten Isotopenexperimente gezeigt haben, dass der Sauerstoff auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert und dann auf den Ruß übertragen wird. Dabei liegt die Aktivierungsenergie der O<sub>2</sub>-Adsorption auf der  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche nahe 0 kJ/mol, so dass die Sauerstoffadsorption nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein kann [96].

Hinsichtlich der Diffusion der Sauerstoffatome auf der Katalysatoroberfläche kann folgendes betrachtet werden: Die Aktivierungsenergie der Diffusion beträgt im Allgemeinen 10 bis 20 % der Bindungsenergie zwischen Adsorbat und Oberfläche (auch von weiteren Faktoren wie z.B. Bedeckungsgrad abhängig) [82]. Die Aktivierungsenergie der O<sub>2</sub>-Desorption von der  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche beträgt ca. 80 kJ/mol [96] und Becker gibt die Bindungsenergie des molekularen O<sub>2</sub> auf der  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche mit ca. 20 kJ/mol an [99]. Somit wird eine Aktivierungsenergie

der O-Diffusion auf der Katalysatoroberfläche zwischen 4 und 16 kJ/mol abgeschätzt. Da sich die in dieser Arbeit bestimmte Aktivierungsenergie der katalysierten Rußoxidation mit zunehmendem Rußumsatz einem Wert von 20 kJ/mol annähert (Abbildung 5-49), lässt sich dies sehr wahrscheinlich auf einen Oberflächenprozess wie etwa die Physisorption oder Diffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der katalysierten Rußoxidation schließen [82]. Möglich wäre dabei ein Einfluss des Reaktionsprodukts  $\text{CO}_2$ , das auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren und somit die Sauerstoffadsorption bzw. die Sauerstoffdiffusion auf der Katalysatoroberfläche beeinflussen könnte. Die Bedeckung der  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Oberfläche mit  $\text{CO}_2$  unter vorwiegender Bildung von Oberflächencarbonatokomplexen steigt proportional zur Konzentration in der Gasphase an [100]. Da im Verlauf der Datenaufnahme mit dem Kreislaufreaktor die  $\text{CO}_2$ -Konzentration um bis zu 3 Größenordnungen (1000 bis auf 5 ppm) sinkt, könnte eine Abnahme der Aktivierungsenergie mit zunehmender Reaktionsdauer in Anwesenheit des Katalysators z.B. auf den sinkenden  $\text{CO}_2$ - bzw.  $\text{CO}_3^{2-}$ -Bedeckungsgrad des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und damit sinkender Diffusionshemmung der Sauerstoffatome auf der Katalysatoroberfläche deuten.

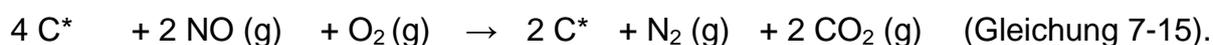
Einen weiteren Reaktionsschritt im Verlauf der katalysierten Rußoxidation stellt der Sauerstoffübertrag vom Katalysator auf den Ruß dar, für den aber keine direkten Literaturdaten zur Verfügung stehen. Daher werden im Folgenden Daten von vergleichbaren Reaktionen betrachtet. So wird beispielsweise die Aktivierungsenergie des Sauerstoffübertrags von einem schwefelhaltigen FBC-Katalysatorpartikel ( $\text{Ce}_x\text{O}_y\text{S}_z$ ) auf Dieselruß in Abwesenheit von  $\text{O}_2$  mit Hilfe einer kinetischen Modellierung zu 260 kJ/mol bestimmt [29]. Allerdings wird dabei der Katalysator reduziert, so dass in Anwesenheit von Sauerstoff dieser Wert vermutlich niedriger liegt. Da auch im vorliegenden Fall eine lokale Reduktion des Eisenoxid-Katalysators während der Ruß/ $\text{O}_2$ -Reaktion nicht prinzipiell auszuschließen ist, kann bzgl. der Reoxidation des Katalysators das Partikelwachstum von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikeln auf  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  herangezogen werden. Hierfür wird von Kolarik et al. im Temperaturbereich von 475-550°C eine Aktivierungsenergie von 205 kJ/mol ermittelt [101]. Diese Werte liegen aber deutlich höher als die hier beobachtete Aktivierungsenergie, so dass diese Prozesse in Bezug auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der katalysierten Ruß/ $\text{O}_2$ -Reaktion wahrscheinlich nicht zu berücksichtigen sind.

Schließlich sind die Reaktionen auf der Rußoberfläche und die Desorption der Produkte zu betrachten. Hinsichtlich der in Abwesenheit eines Katalysators ablaufenden Oberflächenreaktion wird von Vonarb et al. diese als nicht

geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtprozess angesehen [29]. Allerdings wäre es denkbar, dass durch eine Wechselwirkung zwischen Katalysator und Ruß die Oberflächenreaktionen beeinflusst werden (vgl. Abschnitt 3.1.2). In der vorliegenden Arbeit konnten bzgl.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mittels DRIFT-Spektroskopie aber keine Hinweise auf eine Wechselwirkung beobachtet werden (Abschnitt 5.6.2). Dies schließt jedoch nicht die Möglichkeit aus, dass durch einen hohen Sauerstoffübertrag vom Katalysator auf den Ruß eine zur reinen Ruß/ $\text{O}_2$ -Reaktion unterschiedliche Verteilung von C(O)- bzw. C( $\text{O}_2$ )-Gruppen erhalten werden kann. In Abschnitt 5.5.3 wurde deutlich, dass selbst in Abwesenheit des Katalysators bei niedrigerer Temperatur ein höheres  $\text{CO}_2\text{:CO}$ -Verhältnis bzgl. der Desorption ( $400^\circ\text{C}$ : 7:1;  $560^\circ\text{C}$ : 2:1) beobachtet wird. Dies deckt sich mit Ergebnissen der Literatur in Bezug auf die Aktivierungsenergie der Desorption, die für  $\text{CO}_2$  meist niedriger als für CO angegeben wird [29,34]. So wäre es also auch möglich, dass die Erniedrigung der Aktivierungsenergie in Katalysatoranwesenheit auf die bevorzugte Bildung solcher sauerstoffhaltiger Rußoberflächenkomplexe (z.B. C( $\text{O}_2$ )-Gruppen) zurückzuführen ist, die eine niedrigere Aktivierungsenergie der Desorption besitzen [42]. Hierzu ist auch folgendes zu betrachten: Die Bestimmung der  $\text{CO}_x$ -Bildungsraten in Anwesenheit des Katalysators erstreckt sich über einen relativ großen Zeitraum. In Abbildung 5-46 ist zu erkennen, dass zwischen dem ersten ( $X(\text{C}) = 10\%$ ) und dem letzten Datenpunkt ( $X(\text{C}) = 30\%$ ) ca. drei Stunden vergangen sind, in denen sich die Probe in sauerstoffhaltiger Atmosphäre befindet. Es wäre also möglich, dass in dieser Zeit durch den katalysatorvermittelten O-Übertrag Sauerstoff auf der Oberfläche des Rußes anreichert. Vonarb et al. berichten über ein Absinken der Aktivierungsenergie der Desorption der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen bei zunehmendem O-Bedeckungsgrad [29]. Allerdings liegen die Werte der Aktivierungsenergie der  $\text{CO}_2$ -Desorption (größer 110 kJ/mol) in der Literatur durchweg höher (Abschnitt 3.3.2), so dass der im Rahmen der vorliegenden Arbeit beobachtete Effekt des Absinkens der Aktivierungsenergie auf Werte kleiner 56 kJ/mol wahrscheinlich nicht auf eine Änderung des  $\text{CO}_x$ -Desorptionsmechanismus zurückzuführen ist.

In Bezug auf die Ruß/NO<sub>x</sub>-Reaktion wurde deutlich, dass diese unter den vorherrschenden Bedingungen praktisch nicht zur Rußoxidation beiträgt und die NO-Reduktion am Ruß als Nebenreaktion der Rußoxidation zu betrachten ist. Durch die Ergebnisse der kinetischen Modellierung wurde weiterhin klar, dass die NO-Reduktion nur an aktiven C\*-Zentren stattfindet, die nicht zwangsläufig mit den durch CO<sub>x</sub>-Desorption gebildeten reaktiven C<sub>f</sub>-Zentren identisch sein müssen. Ferner konnte in der vorliegenden Arbeit eine quantitative Beschreibung der NO-Umsatzgeschwindigkeit ermittelt werden, die es erlaubt, die NO-Umsetzung während des TPO-Experiments zu berechnen. Dadurch konnte auch die von der Arbeitsgruppe um Schlögl postulierte Aktivierungsenergie der NO-Umsetzung von 56 kJ/mol sowohl in Ab- wie auch in Anwesenheit des Katalysators bestätigt werden [52]. Im Fall der Experimente ohne intermediäre TPD-Sequenz bestätigt die Bildung von N<sub>2</sub> bzw. NO während der abschließenden TPO-Behandlung dennoch eine Reaktion zwischen NO und dem Ruß in Anwesenheit des Katalysators. Dagegen ist der Katalysator in Anwesenheit von O<sub>2</sub>, wie es z.B. bei den TPO-Experimenten der Fall ist, sehr wahrscheinlich nicht direkt an der NO-Umsetzung beteiligt, sondern die NO-Reduktion findet vermutlich ausschließlich am Ruß statt und ist damit durch die Geschwindigkeit der Rußoxidation bestimmt. Diesem Verhalten ist auch im postulierten Modell der NO-Umsetzung am Ruß (Abschnitt 6.3) Rechnung getragen, da dessen formalkinetischer Ansatz direkt vom Rußumsatz abhängig ist.

Mit diesen Beobachtungen und Schlussfolgerungen kann nun die Brutto-Reaktionsgleichung der direkten Umsetzung von Ruß und NO<sub>x</sub> in Anwesenheit von Sauerstoff und unter Berücksichtigung der Notwendigkeit zweier aktiver Zentren für die NO-Umsetzung zu N<sub>2</sub> wie folgt formuliert werden:



### 7.5 Anforderungen an ein effektives Katalysatorsystem

Die vorliegenden Studien zeigen, dass die Aufgabe des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysators im Sauerstoffübertrag nach vorheriger dissoziativer Adsorption des Sauerstoffs auf der Katalysatoroberfläche besteht. Da im Fall des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bis zu sehr hohen Umsatzgraden der Kontakt zwischen Ruß und Katalysator bestehen bleibt, sollte durch eine Verkleinerung der Katalysatorpartikel (beispielsweise nanoskalig) und der damit verbundenen Erhöhung der Oberfläche bzw. Verbesserung des Kontakts zum Ruß auch ein erhöhter Sauerstoffübertrag möglich sein. Durch die Kombination mit einem Edelmetall könnte die dissoziative Adsorption des Sauerstoffs auf dem Katalysator zudem beschleunigt werden. In Bezug auf die Beschleunigung der Rußoxidation wird bereits Ceroxid als Sauerstoffspeicher bzw. O-Überträger verwendet. Ferner wurde im Rahmen dieser Arbeit deutlich, dass die Reaktion der aktiven  $\text{C}^*$ -Zentren mit NO auch bei recht tiefen Temperaturen abläuft (Abbildung 5-23). Daher ist der limitierende Faktor für die NO-Umsetzung die Generierung der aktiven Zentren. Es müsste also eine Katalysatorkombination gefunden werden, die bereits bei niedriger Temperatur (z.B.  $200^\circ\text{C}$ ) Sauerstoff auf den Ruß überträgt und in der Form mit dem Ruß wechselwirkt, dass bereits bei dieser niedrigen Temperatur eine  $\text{CO}_x$ -Desorption unter Bildung aktiver  $\text{C}^*$ -Zentren ermöglicht wird. Von Alkalimetallen ist bekannt, dass diese zum einen die Zündtemperatur des Rußes stark herab setzen [34] und zum anderen Phenolatbindungen ausbilden können. Durch diese Wechselwirkung des Katalysators mit dem Ruß wäre eventuell eine Stabilisierung der aktiven Zentren für die NO-Umsetzung möglich. Allerdings ist dabei die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit nur durch Migration des Katalysators auf der Rußoberfläche möglich, wobei ein solcher mobiler Katalysator aber aus dem Abgasnachbehandlungssystem ausgetragen werden könnte. Daher müsste eine Formulierung gefunden werden, die die Wirkungsweise eines festen Alkalimetallkatalysators mit hoher thermischer Widerstandsfähigkeit und eines effektiven Sauerstoffüberträgers (z.B. cer-, eisen- und edelmetallhaltig) vereint.

## 8 Ausblick

Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus der an  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  katalysierten Rußoxidation im sauerstoffreichen Dieselabgas. Das im Abgas ebenfalls vorhandene  $\text{NO}_x$  wird an aktiven Zentren des Rußes mit hoher Selektivität zu  $\text{N}_2$  reduziert. Durch ein geeignetes Filter- und Katalysatordesign wäre es eventuell möglich, die Rußoxidation mittels  $\text{O}_2$  so einzustellen, dass immer eine große Anzahl an aktiven Rußzentren zur NO-Umsetzung vorhanden ist. Nicht zuletzt handelt es sich bei eisenbasierten Katalysatoren um recht kostengünstige Materialien.

In einem ersten Schritt könnte durch TPO-Untersuchungen die  $\text{O}_2$ - sowie die  $\text{NO}_x$ -Konzentration variiert werden, um so den mindestens erforderlichen Sauerstoffgehalt des Abgases zur effektiven NO-Umsetzung zu ermitteln. Ferner wäre durch eine höhere Auflösung bei der Stickstoffsorption die Mikroporosität des Rußes in Abhängigkeit vom Rußumsatzgrad zugänglich, die eine detaillierte Beschreibung der aktiven Oberfläche ermöglichen kann. Durch eine tiefer gehende Aufklärung der Elementarschritte und weitere Ermittlung von kinetischen Daten, könnte schließlich ein verbessertes kinetisches Modell der katalysierten direkten Umsetzung von Ruß und  $\text{NO}_x$  erhalten werden. Hierdurch könnte der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eindeutig identifiziert und so Hinweise erhalten werden, wie die Katalysatorformulierung eingestellt werden muss, um die Generierung der aktiven  $\text{C}^*$ -Zentren zu verstärken. Dabei könnte mit Hilfe von in-situ-XPS-Untersuchungen die Bildung und Reaktion der  $\text{C(N)}$ -Zwischenstufe bzw. des Intermediats verfolgt werden. Zusammen mit quantenchemischen Betrachtungen könnte so ein exaktes Modell der Ruß/NO-Reaktion erstellt werden.

Hinsichtlich einer Anwendung im Diesel-Kfz wäre zu prüfen, ob an einem Katalysator ein Reduktions-/Oxidationszyklus im sauerstoffreichen Abgas zugänglich wäre. Die Ergebnisse am  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in dieser Arbeit bestätigen eine selektive Bildung von  $\text{N}_2$  durch die Reduktion von NO bzw.  $\text{N}_2\text{O}$  am zuvor reduzierten Katalysator.

## Literaturverzeichnis

- [1] E.Rotter, VDA, Entwicklung der internationalen Automobilmärkte, Innovations-Report, [www.innovations-report.de](http://www.innovations-report.de);
- [2] A.Bedwell, The global diesel sales forecast, J.D. Power-LMC 2003 Global Markets for Diesel Powered Light Vehicles to 2015 Study (SM), [www.jdpower.com](http://www.jdpower.com);
- [3] Robert Bosch GmbH, Kraftfahrzeugtechnisches Taschenbuch, Vieweg Verlag, Braunschweig (1999);
- [4] E.Jacob, D.Rothe, R.Schlögl, S.Su, J.O.Müller, R.Nießner, C.Adelhelm, A.Messerer, U.Pöschl, K.Müllen, C.Simpson, Z.Tomovic, Dieselruß: Mikrostruktur und Oxidationskinetik, XXIV. Int. Wiener Motorensymposium (2003);
- [5] D.Upadhyay, V.Panduri, A.Ghio, D.W.Kamp, Particulate matter induces alveolar epithelial cell DNA damage and apoptosis, *American Journal of Respiratory Cell and Molecular Biology* 29 (2003) 180-187;
- [6] P.Gerde, B.A.Muggenburg, M.Lundberg, A.R.Dahl, The rapid alveolar absorption of diesel soot-adsorbed benzo[a]pyrene: bioavailability, metabolism and dosimetry of an inhaled particle-borne carcinogen, *Carcinogenesis* 22 (5) (2001) 741-749;
- [7] M.Z.Jacobson, Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols, *Nature* 409 (2001) 695-697;
- [8] C. Bliefert, Umweltchemie, VCH Verlag, Weinheim (1995);
- [9] Daimler Benz, Umweltbericht, 1993;
- [10] M.Iwamoto, Handbook of environmental catalysis, NTS (2001) 268-274;
- [11] M.Guyon, P.Blanche, C.Bert, L.Philippe, I.Messaoudi, NO<sub>x</sub>-Trap System Development and Characterization for Diesel Engines Emission Control, SAE Paper (2000) No.01-2910;
- [12] M.Saiki, S.Matsunaga, R.Tsuji, A.Suda, Nitrogen oxide (NO<sub>x</sub>) storage catalyst for exhaust gas treatment, EP 1 364 706 A1;

- 
- [13] W.Weisweiler, Möglichkeiten der Entfernung von Stickstoffoxiden aus Sauerstoff enthaltenden Automobil Abgasen, Chemie Ingenieur Technik 72 (2000) 441-449;
- [14] Q.Sun, Z.X.Gao, H.Y.Chen, W.M.H.Sachtler, Reduction of NO<sub>x</sub> with Ammonia over Fe/MFI: Reaction Mechanism Based on Isotopic Labeling, Journal of Catalysis 201 (2001) 89-99;
- [15] J.Strutz, K.P.Schick, S.Stahlhut, R.Blaha, Katalysator zur Herabsetzung der Zündtemperatur von Dieselruß und damit beschichtetes Dießelruß-Filter, DE 36 23 600 A1;
- [16] E.Jacob, N.D'Alfonso, A.Döring, S.Reisch, D.Rothe, R.Brück, P.Treiber, PM-KAT: Nichtblockierende Lösung zur Minderung von Dieselruß für EuroIV-Nutzfahrzeugmotoren, XXIII. Int. Wiener Motorensymposium (2002);
- [17] B.J.Cooper, H.J.Jung, J.E.Thoss, Treatment of diesel exhaust gases, US 4902487 (2/1990);
- [18] B.A.A.L.van Setten, J.M.Schouten, M.Makkee, J.A.Moulijn, Realistic contact for soot with an oxidation catalyst for laboratory studies, Applied Catalysis B: Environmental 28 (2000) 253-257;
- [19] O.Salvat, P.Marez, G.Belot, Passenger Car Serial Application of a Particulate Filter System on a Common Rail Direct Injection Diesel Engine, SAE Paper (2000) No.01-0473;
- [20] K.Itoh, Exhaust Gas Cleaning Method, EP 1 172 532 (1/2002);
- [21] H.Kohler, Hightech Report 1/2006, [www.daimlerchrysler.com](http://www.daimlerchrysler.com);
- [22] S.Kureti, W.Weisweiler, K.Hizbullah, Simultaneous Conversion of Nitrogen Oxides and Soot into Nitrogen and Carbon Dioxide over Iron Containing Oxide Catalysts in Diesel Exhaust Gas, Applied Catalysis B: Environmental 43 (2003) 281-291;
- [23] F.Kapteijn, R.Meijer, J.A.Moulijn, Transient kinetic Techniques for detailed insight in gas-solid reactions, Energy & Fuels 6 (1992) 494-497;
- [24] J.P.A.Neeft, T.X.Nijhuis, E.Smakman, M.Makkee, J.A.Moulijn, Kinetics of the oxidation of diesel soot, Fuel 76 (1997) 1129-1136;

- [25] S.G.Chen, R.T.Yang, F.Kapteijn, J.A.Moulijn, A new surface oxygen complex on carbon: Toward a unified mechanism for carbon gasification reactions, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32 (1993) 2835-2840;
- [26] J.A.Moulijn, F.Kapteijn, Towards a unified theory of reactions of carbon with oxygen-containing molecules, *Carbon* 33 (1995) 1155-1165;
- [27] H.Teng, C.T.Hsieh, Activation Energy for Oxygen Chemisorption on Carbon at Low Temperatures, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38 (1999) 292-297;
- [28] B.Feng, S.K.Bhatia, Determination of activation energy distributions for chemisorption of oxygen on carbon: an improved approach, *Chemical Engineering Science* 55 (2000) 6187-6196;
- [29] R.Vonarb, A.Hachimi, E.Jean, D.Bianchi, Catalytic oxidation of a diesel soot formed in the presence of a Cerium Additive. II. Temperature-programmed experiments on the surface-oxygenated complexes and kinetic modeling, *Energy & Fuels* 19 (2005) 35-48;
- [30] Q.Zhuang, T.Kyotani, A.Tomita, Dynamics of surface oxygen complexes during carbon gasification with oxygen, *Energy & Fuels* 9 (1995) 630-634;
- [31] F.Atamny, J.Blöcker, A.Dübotzky, H.Kurt, O.Timpe, G.Loose, W.Mahdi, R.Schlögl, Surface chemistry of carbon: activation of molecular oxygen, *Molecular physics* 76 (1992) 851-886;
- [32] S.Ahmed, M.H.Back, The role of the surface complex in the kinetics of the reaction of oxygen with carbon, *Carbon* 23 (1985) 513-524;
- [33] Z.Du, A.F.Sarofim, J.P.Longwell, Activation Energy Distribution in Temperature-Programmed Desorption: Modeling and Application to the Soot-Oxygen System, *Energy & Fuels* 4 (1990) 296-302;
- [34] S.Haydar, C.Moreno-Castilla, M.A.Ferro-García, F.Carrasco-Marín, J.Rivera-Utrilla, A.Perrard, J.P.Joly, Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO<sub>2</sub> and CO from activated carbons, *Carbon* 38 (2000) 1297-1308;
- [35] H.Jung, D.B.Kittelton, M.R.Zachariah, Kinetics and visualization of soot oxidation using transmission electron microscopy, *Combustion and Flame* 136 (2004) 445-456;

- [36] K.J.Hüttinger, Transport and other effects in coal gasification (Y. Yürüm ed.)  
New trends in coal science: proceedings of the NATO Advanced Study Institute  
on New Trends in Coal Science, Datça, Turkey, Aug. 23 - Sept. 4, 1987 / ed. by  
Yuda Yürüm. - Dordrecht: Kluwer-Verlag (1988) XII 453-480;
- [37] S.K.Bhatia, D.D.Perlmutter, A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions:  
I. Isothermal, Kinetic Control, Journal of the American Institute of Chemical  
Engineers 26 (1980) 379-386;
- [38] S.Reyes, K.F.Jensen, Percolation concepts in modelling of gas-solid reactions-  
I. Application to char gasification in the kinetic regime, Chemical Engineering  
Science 41 (1986) 333-343;
- [39] S.Reyes, K.F.Jensen, Estimation of effective transport coefficients in porous  
solids based on percolation concepts, Chemical Engineering Science 40 (1985)  
1723-1734;
- [40] T.Ishiguro, N.Suzuki, Y.Fujitani, H.Morimoto, Microstructural changes of diesel  
soot during oxidation, Combustion and Flame 85 (1991) 1-6;
- [41] K.J.Higgins, H.Jung, D.B.Kittelson, J.T.Roberts, M.R.Zachariah, Kinetics of  
diesel nanoparticle oxidation, Environmental Science Technology 37 (2003)  
1949-1954;
- [42] B.R.Stanmore, J.F.Brilhac, P.Gilot, The oxidation of soot: a review of  
experiments, mechanisms and models, Carbon 39 (2001) 2247-2268;
- [43] M.J.Illán-Gómez, A.Linares-Solano, L.R.Radovich, C.Salinas-Martínez de  
Lecea, NO Reduction by Activated Carbons. 7. Some Mechanistic Aspects of  
Uncatalyzed and Catalyzed Reaction, Energy & Fuels 10 (1996) 158-168;
- [44] J.Hagen, Technische Katalyse, VCH Verlag, Weinheim (1996);
- [45] G.Mul, J.P.A.Neeft, F.Kapteijn, J.A.Moulijn, The formation of carbon surface  
oxygen complexes by oxygen and ozone. The effect of transition metal oxides,  
Carbon 36 (1998) 1269-1276;
- [46] V.Serra, G.Saracco, C.Badini, V.Specchia, Combustion of carbonaceous  
materials by Cu-K-V based catalysts II. Reaction mechanism, Applied Catalysis  
B: Environmental 11 (1997) 329-346;
- [47] A.Bueno-López, K.Krishna, M.Makkee, J.A.Moulijn, Enhanced soot oxidation by  
lattice oxygen via La<sup>3+</sup>-doped CeO<sub>2</sub>, Journal of Catalysis 230 (2005) 237-248;

- [48] G.Mul, F.Kapteijn, C.Doornkamp, J.A.Moulijn, Transition metal oxide catalyzed carbon black oxidation: A study with  $^{18}\text{O}_2$ , *Journal of Catalysis* 179 (1998) 258-266;
- [49] G.Mul, Dissertation Universität Delft, Niederlande (1997);
- [50] E.Aneggi, C. de Leitenburg, G.Dolcetti, A.Trovarelli, Promotional effect of rare earths and transition metals in the combustion of diesel soot over  $\text{CeO}_2$  and  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , *Catalysis Today* 114 (2006) 40-47;
- [51] H.Teng, E.M.Suuberg, J.M.Calo, Studies on the Reduction of Nitric Oxide by Carbon: The NO-Carbon Gasification reaction, *Energy & Fuels* 6 (1992) 398-406;
- [52] J.Yang, G.Mestl, D.Herein, R.Schlögl, J.Find, Reaction of NO with carbonaceous materials I. Reaction and adsorption of NO on ashless carbon black, *Carbon* 38 (2000) 715-727;
- [53] T.Kyotani, A.Tomita, Analysis of the reaction of carbon with NO/ $\text{N}_2\text{O}$  using Ab Initio Molecular Orbital Theory, *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 3434-3441;
- [54] P.Chambrion, T.Kyotani, A.Tomita, Role of N-containing surface species on NO reduction by carbon, *Energy & Fuels* 12 (1998) 416-421;
- [55] P.Chambrion, T.Suzuki, Z.G.Zhang, T.Kyotani, A.Tomita, XPS of nitrogen-containing functional groups formed during the C-NO reaction, *Energy & Fuels* 11 (1997) 681-685;
- [56] J.Yang, E.Sanchez-Cortezon, N.Pfänder, U.Wild, G.Mestl, J.Find, R.Schlögl, Reaction of NO with carbonaceous materials: III. Influence of the structure of the materials, *Carbon* 38 (2000) 2029-2039;
- [57] X.Chu, L.D.Schmidt, Intrinsic rates of  $\text{NO}_x$ -carbon reactions, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 32 (1993) 1359-1366;
- [58] T.Okuhara, K.Tanaka, Adsorption and reduction of nitrogen monoxide by potassium-doped carbon, *Journal of the chemical Society, Faraday Transitions* 1, 82 (1986) 3657-3666;
- [59] H.Y.Huang, R.T.Yang, Catalyzed carbon-NO reaction studied by Scanning Tunneling Microscopy and Ab Initio Molecular orbital calculations, *Journal of Catalysis* 185 (1999) 286-296;

- 
- [60] H.Yamashita, H.Yamada, A.Tomita, Reaction of Nitric Oxide with Metal-loaded Carbon in the Presence of Oxygen, *Applied Catalysis* 78 (1991) L1-6;
- [61] T.Suzuki, T.Kyotani, A.Tomita, Study on the carbon-nitric oxide reaction in the presence of oxygen, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 33 (1994) 2840-2845;
- [62] J.Yang, G.Mestl, D.Herein, R.Schlögl, J.Find, Reaction of NO with carbonaceous materials II. Effect of oxygen on the reaction of NO with ashless carbon black, *Carbon* 38 (2000) 729-740;
- [63] A.Tomita, H.Yamashita, H. Yamada, T.Kyotani, L.R.Radovic, Influence of Char Surface Chemistry on the Reduction of Nitric Oxide with Chars, *Energy & Fuels* 7 (1993) 85-89;
- [64] W.F.Shangguan, Y.Teraoka, S.Kagawa, Kinetics of Soot-O<sub>2</sub>, Soot-NO and Soot-O<sub>2</sub>-NO Reactions over Spinel-Type CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* 12 (1997) 237-247;
- [65] Y.Teraoka, W.F.Shangguan, S.Kagawa, Reaction Mechanism of Simultaneous Catalytic Removal of NO<sub>x</sub> and Diesel Soot Particulates, *Research on Chemical Intermediates* 26 (2000) 201-206;
- [66] W.Weisweiler, K.Hizbullah, S.Kureti, Simultaneous Catalytic Conversion of NO<sub>x</sub> and Soot from Diesel Engines Exhaust into Nitrogen and Carbon Dioxide, *Chemical Engineering & Technology* 25 (2002) 140-143;
- [67] S.Kureti, K.Hizbullah, W.Weisweiler, Simultaneous Catalytic Removal of Nitrogen Oxides and Soot from Diesel Exhaust Gas over Potassium Modified Iron Oxide, *Chemical Engineering & Technology* 26 (2003) 1003-1006;
- [68] D.Fino, N.Russo, G.Saracco, V.Specchia, Catalytic removal of NO<sub>x</sub> and diesel soot over nanostructured spinel-type oxides, *Journal of Catalysis* 242 (2006) 38-47;
- [69] K.Otto, M.H.Sieg, M.Zinbo, L.Bartosiewicz, The Oxidation of Soot Deposits from Diesel Engines, *SAE Paper* 800336 (1981) 1399-1411;
- [70] K.J.Higgins, H.Jung, D.B.Kittelson, J.T.Roberts, M.R.Zachariah, Size-selected nanoparticle chemistry: Kinetics of soot oxidation, *Journal of Physical Chemistry A* 106 (2002) 96-103;

- 
- [71] P.Balle, H.Bockhorn, B.Geiger, N.Jan, S.Kureti, D.Reichert, T.Schröder, A novel laboratory bench for practical evaluation of catalysts useful for simultaneous conversion of NO<sub>x</sub> and soot in diesel exhaust, *Chemical Engineering and Processing* 45 (2006) 1065-1073;
- [72] D.Reichert, Diplomarbeit Universität Karlsruhe (TH) (2003);
- [73] J.A.Oberlin, High Resolution TEM studies of Carbonization and Graphitization, in *Chemistry and physics of carbon*, P.L.Walker ed., Marcel Dekker Verlag, New York 22 (1989) 1-144;
- [74] Q.L.Zhuang, T.Kyotani, A.Tomita, DRIFT and TK/TPD Analyses of surface oxygen complexes formed during carbon Gasification, *Energy & Fuels* 8 (1994) 714-718;
- [75] A.Setiabudi, M.Makkee, J.A.Moulijn, The role of NO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in the accelerated combustion of soot in diesel exhaust gases, *Applied Catalysis B: Environmental* 50 (2004) 185-194;
- [76] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania (1974);
- [77] N.Apostolescu, B.Geiger, K.Hizbullah, M.T.Jan, S.Kureti, D.Reichert, F.Schott, W.Weisweiler, Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia on iron oxide catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2005) 104-114;
- [78] A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1995);
- [79] H.Dörr, H.Bockhorn, R.Suntz, Online characterisation of combustion generated iron oxide nanoparticles - optical diagnostics versus particle mass spectrometry, in: *Nanofair 2004 VDI-Verlag, Düsseldorf* (2004);
- [80] M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1995);
- [81] R.E.Connors, C.M.Fratini, Polarized IR and DFT study of the fundamental vibrations of xanthone, *Journal of Molecular Structure* 553 (2000) 235-241;
- [82] P.W.Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlag, Weinheim (1996);
- [83] M.Baerns, H.Hofmann, A.Renken, *Chemische Reaktionstechnik*, Thieme Verlag, Stuttgart (1987);
- [84] G.Emig, E.Klemm, E.Fitzer, W.Fritz, *Technische Chemie*, Springer Verlag, Berlin (2005);

- 
- [85] R.H.Hurt, B.S.Haynes, On the origin of power-law kinetics in carbon oxidation, *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005) 2161-2168;
- [86] Computersoftware MatLab R12, The Mathworks Inc., Natick, MA, USA (2000);
- [87] Computerprogramm „rk8fixed.m“ v1.11, M.Compere (2001);  
Computerprogramm „leasqr.m“ v3.beta, I.Shrager, A.Jutan, R.Muzic, S.Brennan (1994);  
Computerprogramm „dfdp.m“, R.Shrager, A.Jutan, R.Muzic (1994);
- [88] J.K.Floess, K.J.Lee, S.A.Oleksy, Kinetics of Chemisorption on Microporous Carbons, *Energy & Fuels* 5 (1991) 133-138;
- [89] M.S.Akhter, A.R.Chughtai, D.M.Smith, The Structure of Hexane Soot I: Spectroscopic Studies, *Applied Spectroscopy* 39 (1985) 143-153;
- [90] S.Collura, N.Chaoui, B.Azambre, G.Finqueneisel, O.Heintz, A.Krzton, A.Koch, J.V.Weber, Influence of the soluble organic fraction on the thermal behaviour, texture and surface chemistry of diesel exhaust soot, *Carbon* 43 (2005) 605-613;
- [91] J.T.Mckinnon, E.Meyer, J.B.Howard, Infrared analysis of flame-generated PAH samples, *Combustion and Flame* 105 (1996) 161-166;
- [92] K.Sendt, B.S.Haynes, Density Functional Study of the Chemisorption of O<sub>2</sub> Across Two Rings of the Armchair Surface of Graphite, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 5465-5473;
- [93] V.V.Lebedev, A.A.Gavrilova, The kinetics of the reduction of iron oxides with carbon, *Trudy Instituta Goryuchikh Iskopaemykh* 16 (1961) 295-300;
- [94] V.Lorenzelli, G.Busca, Infrared studies of the surface of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Materials Chemistry and Physics* 13 (1985) 261-281;
- [95] K.Sakatam, F.Ueda, M.Misono, Y.Yoneda, Catalytic Properties of Iron Oxides. II. Isotopic Exchange of Oxygen, Oxidation of Carbon Monoxide, and Reduction-Oxidation Mechanism, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 53 (1980) 324-329;
- [96] P.Balle, S.Kureti, D.Reichert, Modelling of the oxidation of CO by O<sub>2</sub> on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, in Vorbereitung;
- [97] W.Chen, L.D.Smoot, S.C.Hill, T.H.Fletcher, Global Rate Expression for Nitric Oxide Reburning. Part 2, *Energy & Fuels* 10 (1996) 1046-1052;

- [98] R.Burch, P.J.Millington, A.P.Walker, Mechanism of the selective reduction of nitrogen monoxide on platinum-based catalysts in the presence of excess oxygen, *Applied Catalysis B: Environmental* 4 (1994) 65-94;
- [99] U.Becker, M.F.Hochella Jr., E.Apra, The electronic structure of hematite {001} surfaces: Applications to the interpretation of STM images and heterogeneous surface reactions, *American Mineralogist* 81 (1996) 1301-1314;
- [100] J.Baltrusaitis, J.H.Jensen, V.H.Grassian, FTIR Spectroscopy Combined with Isotope Labeling and Quantum Chemical Calculations to Investigate Adsorbed Bicarbonate Formation Following Reaction of Carbon Dioxide with Surface Hydroxyl Groups on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 12005-12016;
- [101] V.Kolarik, M.Juez-Lorenzo, W.Engel, N.Eisenreich, Kinetics of the  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  formation on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  between 400 and 570°C studied by means of X-ray diffraction with grazing incidence, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 346 (1993) 252-254.

## Anhang

### A) Definitionen

#### A-1 Umsatz und Selektivität

In Bezug auf die Umsetzung von NO zu N<sub>2</sub>, die hierbei gemäß Gleichung A-1 vereinfachend angenommen wird



wird aus zwei NO-Molekülen ( $\nu(\text{NO}) = 2$ ) ein N<sub>2</sub>-Molekül ( $\nu(\text{N}_2) = 1$ ) gebildet. Die umgesetzte Stoffmenge an NO ( $n(\text{NO})_{\text{red}}$ ) ergibt sich aus der insgesamt ins System eingebrachten Menge an NO ( $n(\text{NO})_0$ ) und  $n(\text{NO})$ , die das System unreaktiv verlässt (Gleichung A-2). Der NO-Umsatz  $X(\text{NO})$  ergibt sich dann aus Gleichung A-3.

$$n(\text{NO})_{\text{red}} = n(\text{NO})_0 - n(\text{NO}) \quad (\text{Gleichung A-2})$$

$$X(\text{NO}) = \frac{n(\text{NO})_0 - n(\text{NO})}{n(\text{NO})_0} \quad (\text{Gleichung A-3})$$

Die Selektivität  $S$  bezeichnet das Verhältnis zwischen der Stoffmenge des Produkts und der dazu umgesetzten Menge des jeweiligen Reaktanden. Im betrachteten Fall spielt die im gesamten Experiment gebildete N<sub>2</sub>-Stoffmenge eine zentrale Rolle. Die integrale Selektivität  $S(\text{N}_2)$  ergibt zu (Gleichung A-4). Dabei ist  $n(\text{N}_2)_0 = 0$ .

$$S(\text{N}_2) = \frac{n(\text{N}_2) - n(\text{N}_2)_0}{n(\text{NO})_0 - n(\text{NO})} \cdot \frac{|\nu(\text{NO})|}{|\nu(\text{N}_2)|} = \frac{2 \cdot n(\text{N}_2)}{n(\text{NO})_{\text{red}}} \quad (\text{Gleichung A-4})$$

## A-2 Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit

In den Abbildungen zu den durchgeführten Experimenten der vorliegenden Arbeit werden der Begriff Konzentration der Spezies  $i$  und das Symbol  $c(i)$  für den Volumenanteil der jeweiligen Gasspezies in der Einheit Vol.-% bzw. ppm (engl. Parts Per Million) des gesamten Volumenstroms  $\dot{V}_{\text{Ges}}$  verwendet. Unter Annahme des Verhaltens eines idealen Gases lässt sich durch Division durch das Molvolumen  $V_m$  (NTP) der Stoffmengenstrom der Komponente  $i$  ( $\dot{n}_i$ ) bestimmen zu:

$$\dot{n}_i = \frac{c_i \cdot \dot{V}_{\text{Ges}}}{V_m} \quad (\text{Gleichung A-5})$$

Somit lässt sich die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit  $R_i$  (Einheit  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ) der Komponente  $i$  ermitteln.

### B) Röntgendiffraktogramm von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

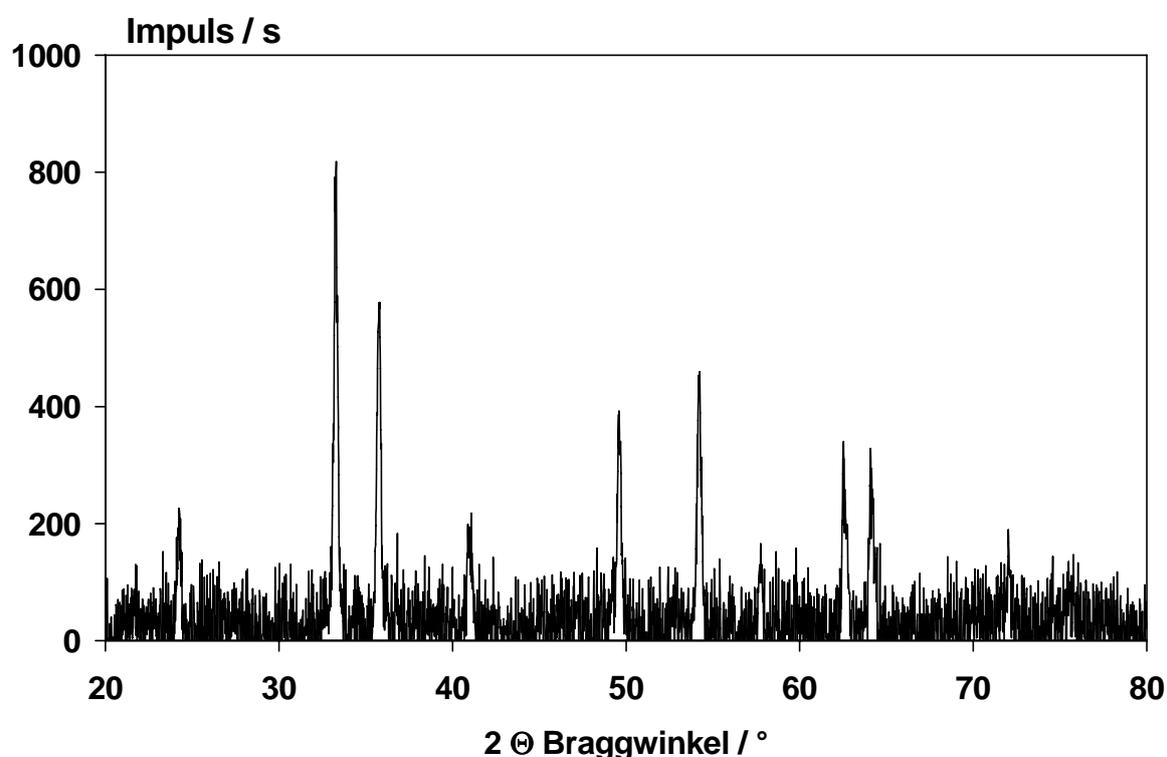
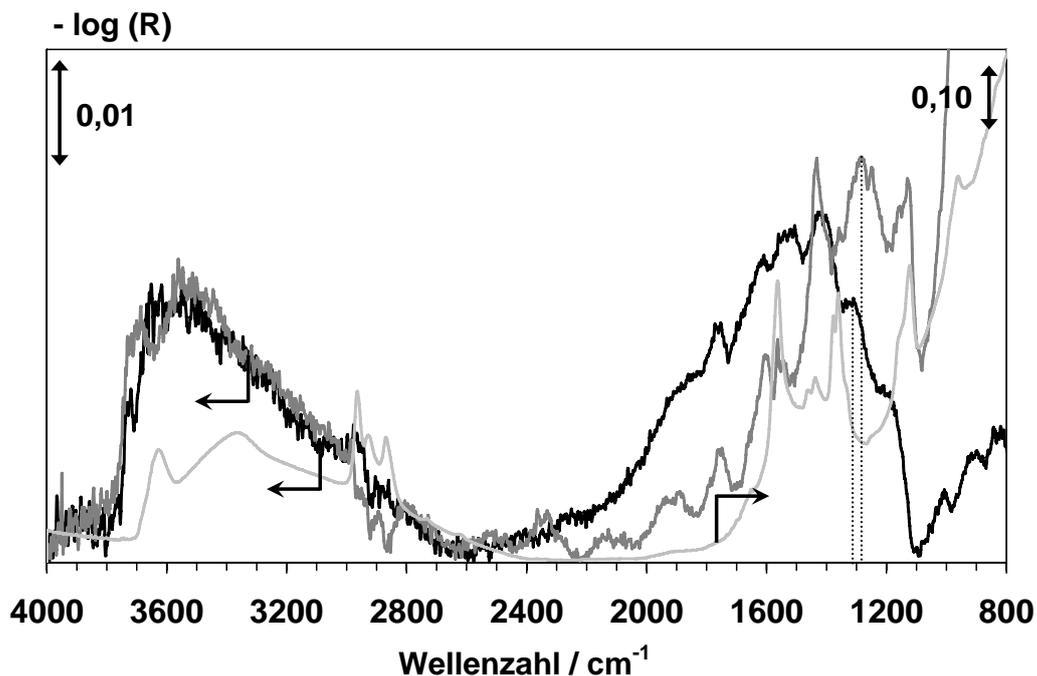
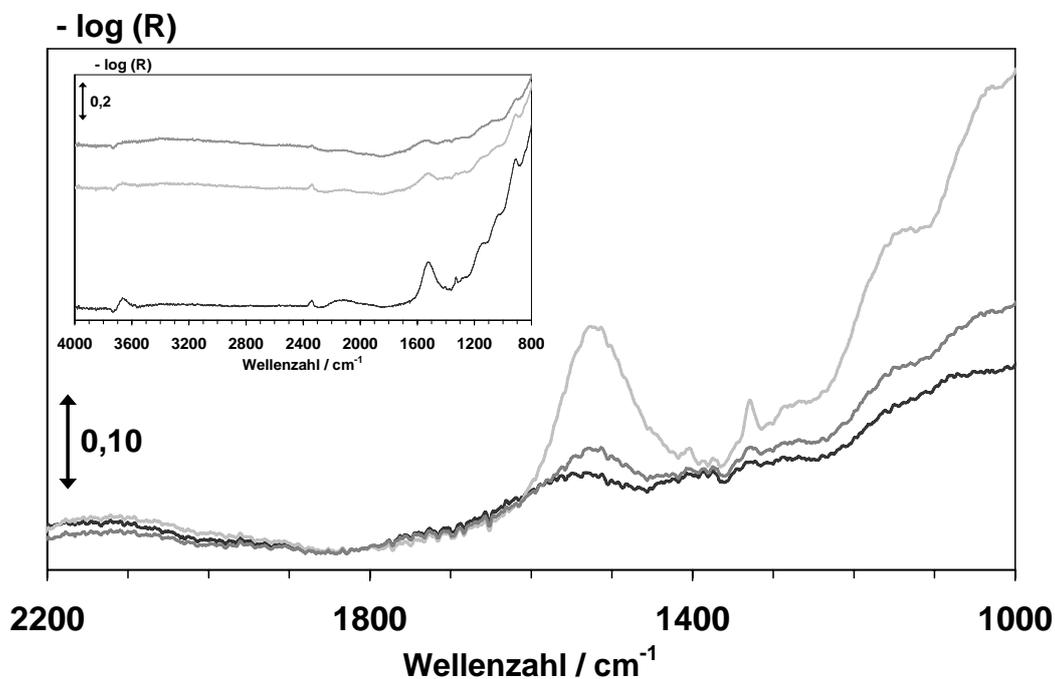


Abbildung B-1 : Röntgendiffraktogramm des Katalysators  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

## C) DRIFT-Spektren

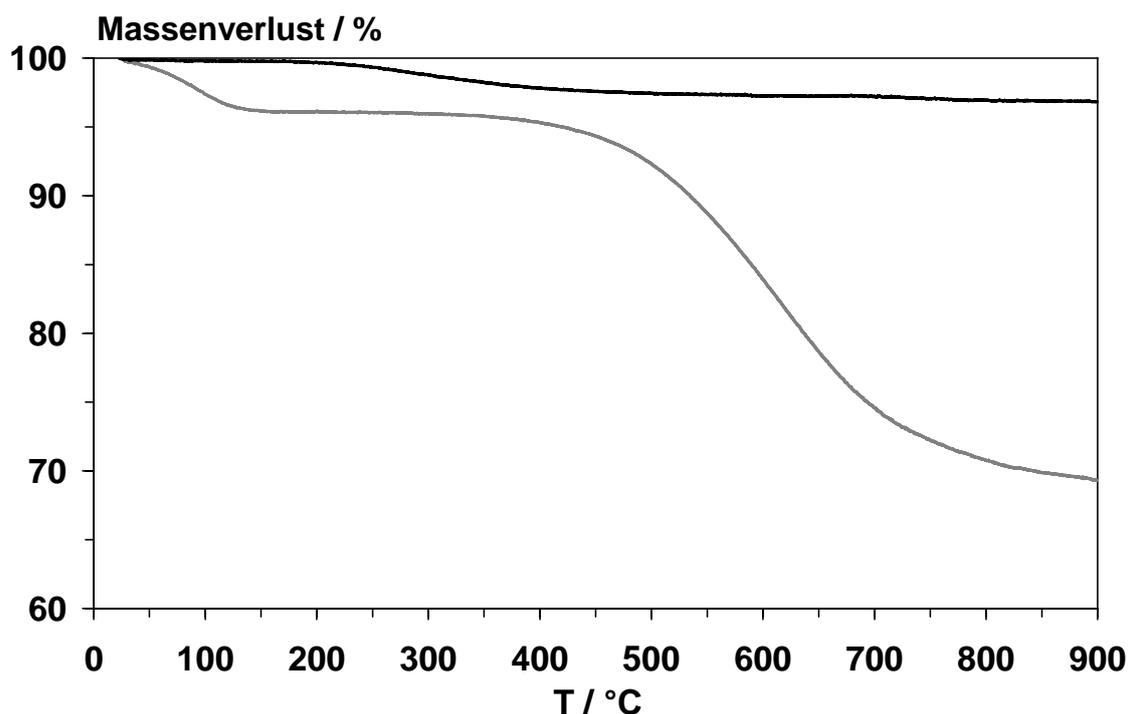


**Abbildung C-1:** DRIFT-Spektrum des reinen Rußes (—) bzw. der Mischung von Ruß und nanoskaligem  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (---) & des nanoskaligen  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (—); ( $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $F_{\text{ges}} = 500 \text{ ml/min}$  ( $\text{N}_2$ ), Auflösung  $4 \text{ cm}^{-1}$ , scans 1500).



**Abbildung C-2:** DRIFT-Spektrum der frischen bulk- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /Ruß-Mischung (—), nach in-situ Oxidation  $X(\text{C}) = 60\%$  (---) & bulk- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (···); (Oxidation: 6 Vol.-%  $\text{O}_2$ ,  $T = 400^\circ\text{C}$ ;  $F_{\text{ges}} = 500 \text{ ml/min}$ , Balance  $\text{N}_2$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ , Auflösung  $4 \text{ cm}^{-1}$ , scans 1500).

### D) Thermogramme der verwendeten Ruße



**Abbildung D-1:** Thermogramm des Modellrußes (—) und des realen Dieselrußes (---), ( $F_{\text{Ges}} = 500 \text{ ml/min (N}_2)$ ,  $\Delta T/\Delta t = 10 \text{ K/min}$ ).

### E) Im Kreislaufreaktor ermittelte $\text{CO}_x$ -Bildungsraten

**Tabelle E-1:** Mittels des Kreislaufreaktors bei der isothermen Rußoxidation des reinen Rußes ermittelte  $\text{CO}_x$ -Bildungsgeschwindigkeiten. Diese sind auf die eingesetzte Rußmenge normiert.

T / °C	290		320		390	
	$\text{CO}_2$	CO	$\text{CO}_2$	CO	$\text{CO}_2$	CO
X(C) / %	R / ( $10^{-5} \cdot \text{mol}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ )					
10	0,07	0,04	0,22	0,16	1,65	1,59
12,5	0,06	0,03	0,18	0,13	1,45	1,42
15	0,05	0,02	0,17	0,11	1,27	1,27
17,5	-	-	0,12	0,10	1,14	1,14
20	-	-	0,11	0,08	1,00	1,01
25	-	-	0,07	0,04	0,82	0,82
30	-	-	-	-	0,60	0,57

**Tabelle E-2:** Mittels des Kreislaufreaktors bei der isothermen Rußoxidation der Ruß/Katalysator-Mischung ermittelte CO<sub>x</sub>-Bildungsgeschwindigkeiten. Diese sind auf die eingesetzte Rußmenge normiert.

T / °C	250		280		300		320		340		380	
	CO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CO
X(C) / %	R / (10 <sup>-5</sup> ·mol/(mol·s))											
10	1,73	-	3,26	0,08	5,67	0,16	6,96	0,16	8,72	0,12	22,5	0,24
12,5	1,29	-	2,53	0,08	4,22	0,12	5,31	0,12	6,75	0,08	21,5	0,24
15	0,97	-	2,01	0,08	3,02	0,12	3,86	0,08	4,38	0,04	19,5	0,20
17,5	0,81	-	1,57	0,04	2,11	0,08	2,65	0,08	2,61	-	16,9	0,20
20	0,64	-	1,25	0,04	1,61	0,08	1,85	0,04	1,57	-	14,1	0,16
25	0,44	-	0,76	-	0,72	0,04	0,88	0,04	0,96	-	8,60	0,12
30	0,32	-	0,40	-	0,44	-	0,44	-	0,72	-	4,66	0,08

## F) Fehlerfortpflanzung

Bei der Betrachtung der Fehlerquellen wird zwischen zufälligen und systematischen Fehlern unterschieden. Den zufälligen Fehlern  $\Delta c_{\text{zufällig}}$  können die Messgenauigkeit des Detektors  $\Delta c_{\text{Detektor}}$  und die Genauigkeit der jeweiligen Massendurchflussregler, zugeordnet werden. Im Laufe der Untersuchung arbeiten diese stationär und daher ist ein Fehler durch die Gasdosierung auszuschließen. Zu den systematischen Fehlern  $\Delta c_{\text{systematisch}}$  kann die Genauigkeit des Kalibriergases  $\Delta c_{\text{Gas}}$  und die Linearitätsabweichung des Messgeräts  $\Delta c_{\text{Linearität}}$  gezählt werden.

Aus der Annahme, dass sich die Fehler teilweise gegenseitig aufheben können, wird zur Berechnung des gesamten Fehlers jeweils die quadratische Summe der Einzelbeiträge verwendet (Gleichung F-1).

$$\Delta c_{\text{systematisch}} = (\Delta c_{\text{Gas}}^2 + \Delta c_{\text{Linearität}}^2)^{1/2} \quad (\text{Gleichung F-1})$$

Auch beim Gesamtfehler  $\Delta c_{\text{gesamt}}$  ist davon auszugehen, dass sich die zufälligen und die systematischen Fehler in gewisser Weise gegenseitig aufheben und deshalb werden diese beiden Fehler auch quadratisch summiert (Gleichung F-2).

$$\Delta c_{\text{gesamt}} = (\Delta c_{\text{zufällig}}^2 + \Delta c_{\text{systematisch}}^2)^{1/2} \quad (\text{Gleichung F-2})$$

In Tabelle F-1 sind die Fehlerangaben für die Gase NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub> und CO, die im Verlauf der TPO-Untersuchungen detektiert werden, gegeben.

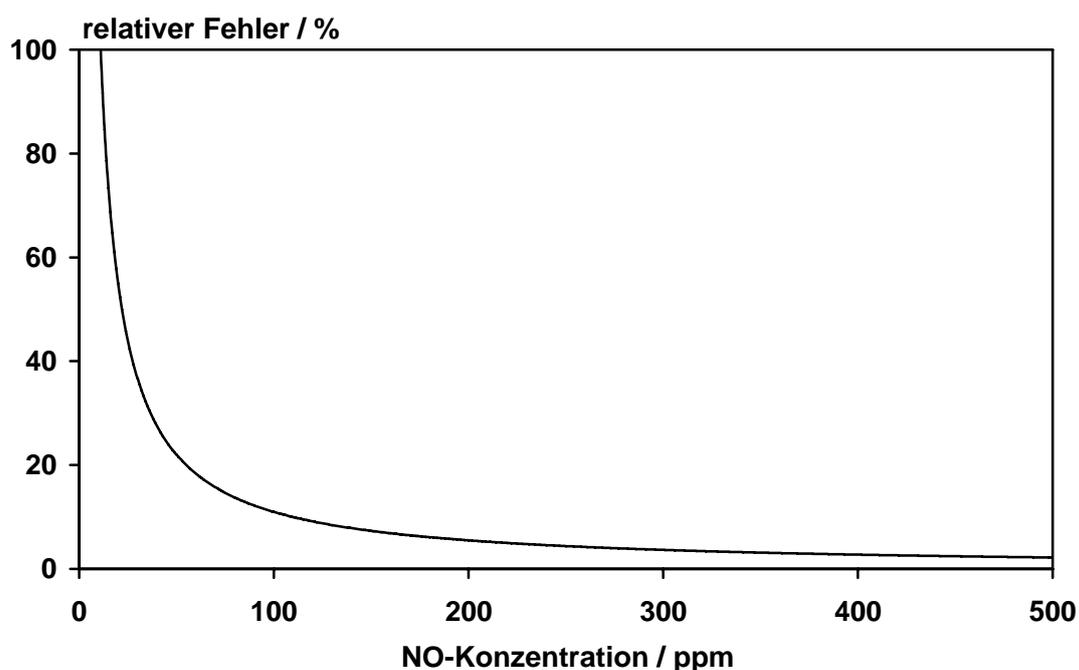
**Tabelle F-1: Fehlerangaben**

Gas, Methode	$\Delta C_{\text{Detektor}}$	$\Delta C_{\text{Gas}}$	$\Delta C_{\text{Linearität}}$	$\Delta C_{\text{gesamt}}$
	/ ppm			
NO <sub>x</sub> , CLD	4	7	4	9
NO, CIMS	10	7	15	19
N <sub>2</sub> , GC/WLD	4	7	4	9
CO, NDIR	4	7	20	22
CO <sub>2</sub> , NDIR	40	100	40	115

Mit Kenntnis des gesamten Fehlers kann der relative Fehler  $\Delta C_{\text{relativ}}$  als Funktion der jeweiligen Gaskonzentration berechnet werden (Gleichung F-3).

$$\Delta C_{\text{relativ}} = \frac{\Delta C_{\text{gesamt}}}{C} \cdot 100\% \quad (\text{Gleichung F-3})$$

Diese Funktion ist in Abbildung F-1 dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass ein relativer Fehler kleiner 10 % bei einer NO-Konzentration größer 110 ppm vorliegt.



**Abbildung F-1:** Relativer Fehler in Abhängigkeit von der Konzentration an NO.





# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Dirk Oliver Reichert  
Geburtsdatum: 17.12.1975  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

## Schulbildung

1982 - 1986 Besuch der Grundschule Eggenstein  
1986 - 1995 Besuch des Humboldt-Gymnasiums Karlsruhe  
1995 Abitur

## Studium

1996 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Karlsruhe (TH)  
04/1999 Diplomvorprüfung  
06/2002 Diplomhauptprüfung  
07/2002 - 03/2003 Diplomarbeit am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe (TH) bei Prof. Dr.-Ing. H. Bockhorn

## Beruflicher Werdegang

seit 06/2003 wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie der Universität Karlsruhe (TH)