

**Synthese und Charakterisierung  
neuartiger Schwer- und Edelmetallfreier  
Dieselrußkatalysatoren**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades

des Doktors der Naturwissenschaften

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III

Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften

der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

**Diplom – Chemikerin**

**Patricia Triassi**

**Saarbrücken 2013**

**Tag des Kolloquiums:** 28.02.2014

**Dekan:** Prof. Dr. V. Helms

**Berichterstatter:** Prof. Dr. R. Hempelmann  
Prof. Dr. W.F. Maier

**Vorsitz:** Prof. Dr. G. Kickelbick

**Akad. Mitarbeiter:** Dr.-Ing. Dr. A. Jung

## **Zusammenfassung**

Mit der seit 2009 in Kraft getretenen EURO 5 – Gesetzgebung zur Begrenzung von Schadstoffemissionen werden die Anforderungen zur Reduzierung von Rußpartikeln zunehmend größer. In der vorliegenden Arbeit wurden mit Hinblick auf die Beschichtung von keramischen Dieselpartikelfiltern neuartige edel- und schwermetallfreie Katalysatoren auf Alkalisilikat – Basis entwickelt. Hierfür wurden von der Fa. NANO-X GmbH eine Vielzahl verschiedener Materialien bereits getestet und modifiziert. Neben der Quantifizierung der katalytischen Wirksamkeit wurden auch Untersuchungen zur mechanistischen Wirkungsweise und zum Alterungsverhalten durchgeführt. Hierbei hat sich besonders ein auf Natriumformiat basierender Katalysator hervorgetan. Charakterisierungen dieses Materials und anderer Komponenten haben Alkali – Silizium – und Alkali – Kohlenstoff – Sauerstoff – Verbindungen als wichtige Komponenten in den Reaktionen aufgewiesen. Erste Untersuchungen in Motorprüfständen belegen die Praxistauglichkeit dieser Katalysatoren.

## **Abstract**

With coming into the force of the EURO 5 – Legislation on the limitation of pollutant emissions since 2009 the requirements of reduction of soot particulates are becoming increasingly larger. In the present work with the view to coat ceramic diesel particulate filters new noble and transition metal free alkali silicate based catalysts have been developed. Therefore in cooperation with the NANO-X GmbH a variety of different materials have been tested and modified. Apart from quantification of the catalytic efficiency, reaction mechanisms have been studied as well as the ageing behaviour of the catalysts. At this especially a sodium formate based catalyst has excelled due its ageing resistance. Characterizations of this material and other components have revealed alkali – silicone and alkali – carbon – oxygen compounds as key components in the reactions. Initial studies in engine test benches prove the practicability of these catalysts.



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der vorliegenden Arbeit unterstützt haben.

- Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann für die Bereitstellung des aktuellen und interessanten Themas, die Unterstützung und Anregungen während der Arbeit und die Bereitstellung physikochemischer Messmethoden mit denen die Charakterisierung der Katalysatoren durchgeführt werden konnte.
- Für die Stellung meines Forschungsthemas und die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen rund um die Arbeit möchte ich dem Industriepartner NANO-X GmbH, Dr. Stefan Sepeur, danken. Ohne die vielfältigen Chemikalien, Katalysatoren und die Thermogravimetriemessungen wäre die Arbeit nicht möglich gewesen. Besonderer Dank gilt hierbei auch Dr. Gerald Frenzer, der mich zu Beginn der Arbeit nicht nur hervorragend in das Thema eingearbeitet hat, sondern für die vielen vorliegenden Katalysatoren, Messungen und die fachkompetente Betreuung eine große Hilfe war. Den Mitarbeitern der NANO-X GmbH danke ich herzlich für die freundliche Atmosphäre in dem Unternehmen.
- Herrn Dr. Harald Natter danke ich für die Unterstützung bei den XRD-Messungen, wissenschaftlichen Diskussionen rund um mein Thema, aber auch für die vielen interessanten Reisegespräche.
- Herrn Dr. Michael Schmitt, der sich nicht nur innerhalb des Arbeitskreises stets die Zeit für meine Fragen nahm, sondern auch im privaten Kreis ein offenes Ohr hatte.
- Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen, die Keksdose und ihr ansteckendes Lachen danke ich herzlich Frau Sylvia Kuhn.
- Ich danke Herrn Dr. Frank Müller aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Karin Jacobs, Institut der Experimentalphysik, für die Anfertigung und Auswertung der XPS-Messung. Ich bin sehr dankbar für eine wissenschaftliche Interpretation hierbei auch Prof. Dr.Dr.h.c. Stefan Hufner kennengelernt zu haben.
- Für die Anfertigung der rasterkraftmikroskopischen Aufnahme danke ich Herrn Dr. Haibin Gao, Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Uwe Hartmann am Institut der Experimentalphysik.
- Bei Frau Elfi Jungblut, Herrn Dieter Münch und Herrn Josef Wilhelm möchte ich mich für das Besorgen der Chemikalien bedanken.

- Ich danke ganz herzlich unserer „AK-Mami“ Petra, die nicht nur eine Hilfe bei administrativen Angelegenheiten, sondern auch stets der Ruhepool in unserer Arbeitsgruppe war.
- Dem gesamten Arbeitskreis, vor allem ehemaligen Mitgliedern, danke ich für das freundliche Aufnehmen in die Gruppe, die herzliche Atmosphäre, die vielen leckeren Arbeitsessen und Aktivitäten außerhalb der Wissenschaft. Ich werde noch lange an die vielen Küchendiskussionen denken!
- Ich danke meinem Bürokollegen Walid Amin für die leckeren syrischen Köstlichkeiten, sein frohes Grüßen am Morgen und sein stets freundlichen Erdulden kultureller Interessen von Frau Anja Eberhardt und mir.
- Besonders möchte ich Frau Anja Eberhardt danken. Ich finde keine Worte für die tolle Zeit, die wir hatten!! *Get Busy!*
- Ich danke Michael Fuhrmann und seiner Familie für die Unterstützung während meiner Ausbildung in jeglicher Hinsicht und all meinen Freunden, die stets für mich da waren.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern Evita und Agostino Triassi, bei meiner Schwester Beatrice Triassi und bei meiner Großmutter Magdalena Jung bedanken, die mich stets in meiner Ausbildung unterstützt und diese überhaupt erst möglich gemacht haben.

Thank you Drew Madigan for keeping me motivated over the last months...

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Grundlagen der Schadstoffemissionen von Dieselmotoren	1
1.1.1	Problematik der Deselemissionen	1
1.1.2	Entstehung der Schadstoffe	6
1.1.3	Abgasgesetzgebung	13
1.2	Maßnahmen zur Reduzierung von Schadstoffemissionen bei Dieselmotoren	16
1.2.1	Innermotorische Maßnahmen	17
1.2.2	Außermotorische Maßnahmen	18
1.3	Grundlagen der Kohlenstoffoxidation	27
1.3.1	Kohlenstoffstruktur	27
1.3.2	Nicht – katalytische Rußoxidation	29
1.3.3	Katalytische Rußoxidation	33
1.4	Ziel der Arbeit	41
2	Experimenteller Teil	42
2.1	Katalysatorherstellung	42
2.2	Messung der katalytischen Aktivität	44
2.3	Charakterisierung der Katalysatoren	47
2.3.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	47
2.3.2	Elektronenmikroskopie	48
2.3.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	48
2.3.4	Rasterkraftmikroskopie	48
	Gliederung der Ergebnisse und Diskussion	50
3	Katalysatoren und deren Charakterisierung	50
3.1	Katalysatorscreening und – aktivität	50
3.2	Katalysatoranalyse	58
3.2.1	Charakterisierung ausgewählter Katalysatoren	58

3.2.2	Charakterisierung ausgewählter Alkalimetall/Rußmischungen	73
3.2.3	Mechanistische Vorgänge	88
4	Einflüsse auf die katalytische Aktivität	95
4.1	Anionen der Alkalimetalle	95
4.2	Alkalimetalle	99
4.3	Nanopartikel	101
4.4	Übergangsmetalle	105
5	Katalysatoren in der Praxis	108
5.1	Alterung	108
5.1.1	Thermische Alterung	110
5.1.2	Chemische Alterung	114
5.1.3	Weitere Arten der Katalysatordeaktivierung	117
5.2	Applikation auf Dieselpartikelfilter	119
5.3	Beschichtung von Kompletfiltern	129
5.4	Berußung durch Dieselaggregat	130
5.5	Motorprüfstandsversuche	133
5.5.1	Diskussion der Regenerationsversuche	136
5.5.2	Fazit der Motorprüfstandsversuche	138
6	Zusammenfassung und Ausblick	139
7	Anhang	142
7.1	Dargestellte Katalysatoren	142
7.2	Nanopartikelscreening	142
7.3	Daten Motorprüfstand	146
7.4	Abbildungsverzeichnis	149
7.5	Tabellenverzeichnis	151
8	Literaturverzeichnis	152



## Abkürzungsverzeichnis

<b>Abb.</b>	<b>Abbildung</b>
<b>AFM</b>	Atomic-Force-Microscopy
<b>AGR</b>	Abgasrückführung
<b>AM-Si</b>	Alkalimetall-Silizium-Spezies
<b>APTES</b>	Aminopropyltriethoxysilan
<b>bzw.</b>	beziehungsweise
<b>CDPF</b>	beschichteter DPF
<b>C-O-AM</b>	Kohlenstoff-Sauerstoff-Alkalimetall-Spezies
<b>CRT</b>	kontinuierliche Regenerationsfalle
<b>DeNO<sub>x</sub></b>	Rauchgasentstickung
<b>DOC</b>	Dieseloxidationskatalysator
<b>DPF</b>	Dieselpartikelfilter
<b>DTA</b>	Differentialthermoanalyse
<b>EK</b>	ElingKlinger
<b>FG</b>	Feststoffgehalt
<b>Gew%</b>	Gewichtsprozent
<b>GPTES</b>	Glycidoxypropyltriethoxysilan
<b>HIC</b>	Hydro-Carbon-Injection
<b>i.d.R.</b>	in der Regel
<b>Kap.</b>	Kapitel
<b>m.H.</b>	mit Hilfe
<b>MTEOS</b>	Methyltriethoxysilan
<b>n.b.</b>	nicht bestimmbar
<b>n.g.</b>	nicht gemessen
<b>NCR</b>	nicht katalytische Reduktion
<b>NEDC</b>	New European Driving Cycle
<b>NMVOC</b>	non-methane volatile organic compounds
<b>NSC</b>	NO <sub>x</sub> Speicher Katalysator
<b>OT</b>	oberer Totpunkt

<b>PAK</b>	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
<b>PKW</b>	Personenkraftwagen
<b>PM</b>	Particulate Matter
<b>RT</b>	Raumtemperatur
<b>SCR</b>	Selektive katalytische Reduktion
<b>SMF</b>	Sintermetallfilter
<b>SOF</b>	lösliche organische Fraktionen
<b>sog.</b>	Sogenannt
<b>Tab.</b>	Tabelle
<b>TEOS</b>	Tetraethoxysilan
<b>TG</b>	Thermogravimetrie
<b>TGA</b>	Thermogravimetrische Analyse
<b>u.a.</b>	unter anderem
<b>XPS</b>	Photoelektronenspektroskopie
<b>XRD</b>	Röntgendiffraktometrie
<b>z.B.</b>	zum Beispiel

# 1 Einleitung

## 1.1 Grundlagen der Schadstoffemissionen von Dieselmotoren

### 1.1.1 Problematik der Deselemissionen

Mit steigendem Energieverbrauch vor allem in den Industrieländern ist die Luftverschmutzung auf Grund der Verwendung fossiler Brennstoffe und die damit einhergehende Umweltbelastung seit einigen Jahren zu einem wichtigen Thema geworden. Das Schlagwort „Emission“, d.h. die Entstehung von Abgaskomponenten aus Verbrennungsprozessen, ist dabei nur der erste Faktor in einem komplexen Kreislauf. Abbildung 1-1 zeigt den Zusammenhang zwischen anthropogener Emissionen und der sich daraus entstehenden Wirkung [1]:

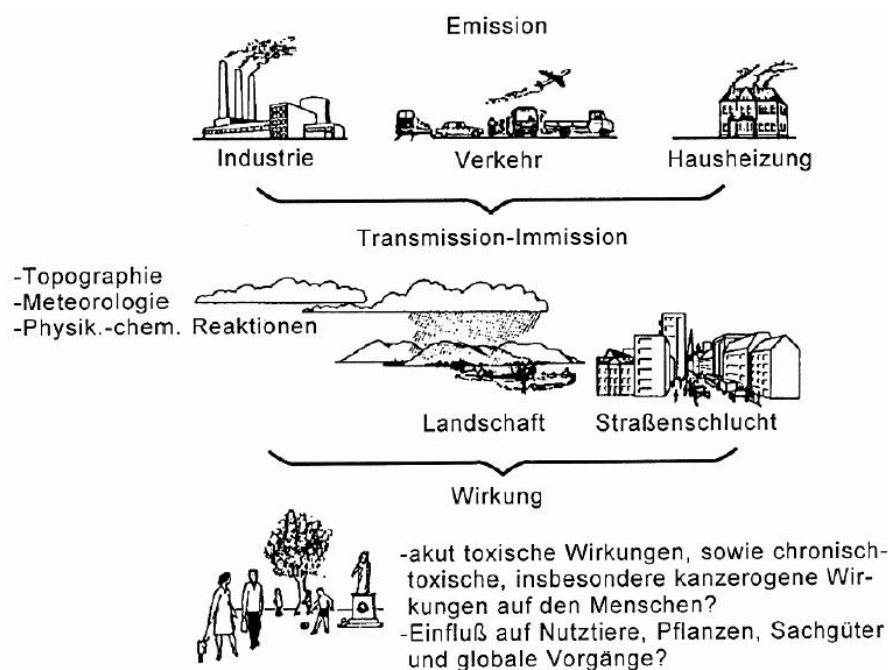


Abb. 1-1: Kreislauf zwischen Emission und Wirkung [1]

Nach dem Transport der Abgaskomponenten (Transmission), welche aus Industrieprozessen, Haushalten und Verkehr stammen, sammeln sich diese an einem bestimmten Ort an (Immission). Die Folgen dieser Immissionen haben dann wiederum eine Auswirkung auf die Umwelt [1, 2]. Abbildung 1-2 zeigt eine Übersicht über die vom Menschen verursachten Emissionen:

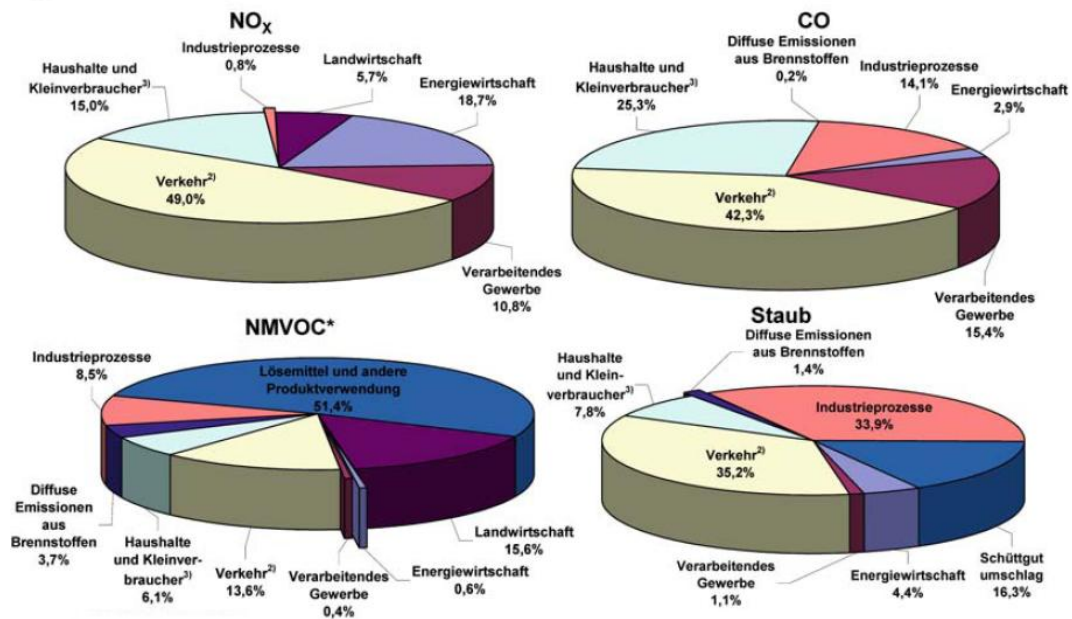
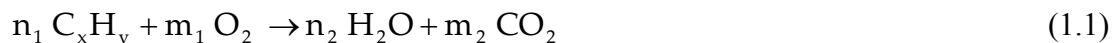


Abb. 1-2: Anthropogen verursachte Emissionen [1]

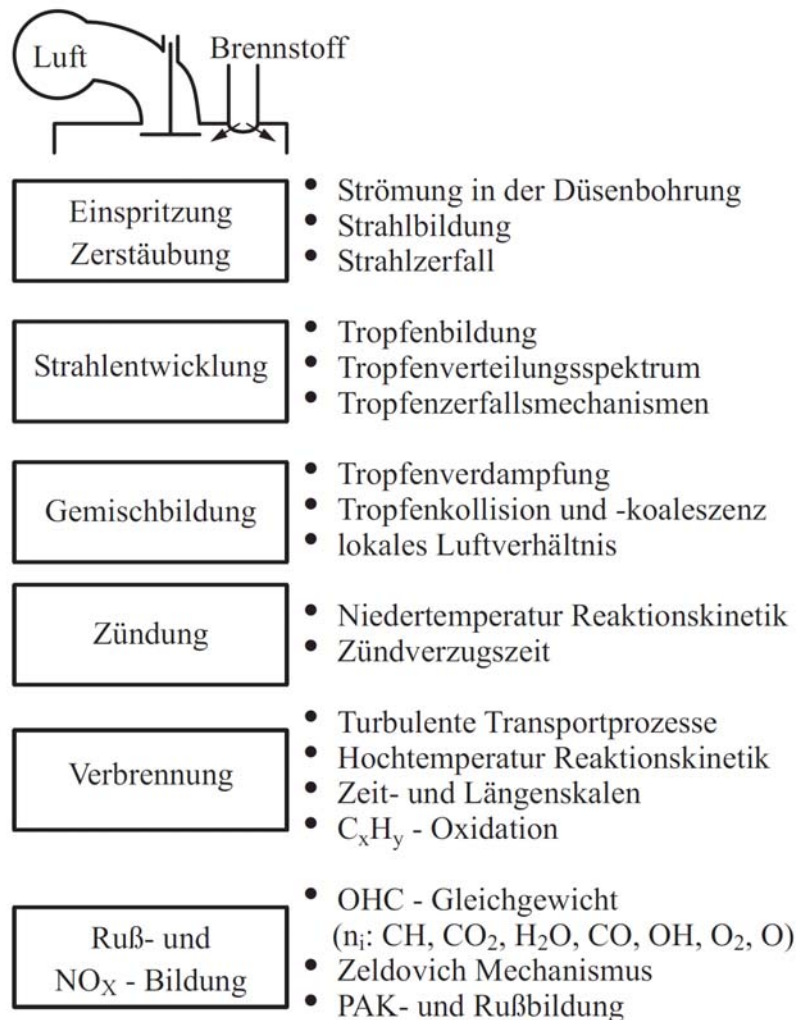
Wie daraus ersichtlich, sind die Emissionen, die dem Straßenverkehr zugewiesen werden können, nicht die einzigen Schadstoffquellen. Auf Grund nachgewiesener gesundheitlicher Folgen auf den Menschen gilt es jedoch gerade diese zu minimieren [2]. Nicht alle Abgas-komponenten gelten als schädlich. So zählen natürliche Verbrennungsprodukte, wie sie z.B. bei der vollständigen Verbrennung eines C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-Brennstoffes entstehen (siehe Gleichung 1.1 ) als unschädlich, obwohl sie – betrachtet man die Klimaaspekte – dennoch für die Umwelt relevant sind [1, 3].



Bei realen Verbrennungsprozessen und somit bei allen Verbrennungsmotoren, gibt es jedoch keine vollkommene Verbrennung. Bei der tatsächlichen Verbrennung treten stets schädliche Nebenbestandteile auf, deren Anteil an kohlenstoffhaltigen Schadstoffen umso größer ist, je unvollständiger der Verbrennungsprozess [4]. Hierzu zählen Kohlenmonoxid (CO), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide (NO<sub>x</sub>), Rußpartikel, Schwefelverbindungen und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Die Schadstoffbildung hängt von vielen Faktoren ab, vor allem spielen die innermotorischen Gegebenheiten beim Dieselmotor als auch die sogenannte Luftzahl und die daran verknüpfte Verbrennungstemperatur eine Rolle [1]. Der Dieselmotor ist ein Motor, bei dem eine sogenannte Selbstzündung stattfindet. Der Kraftstoff wird gegen Ende der verdichteten Luft kurz vor dem oberen Totpunkt in den Brenn-

raum unter hohem Druck eingespritzt. Dabei bildet sich ein Kraftstoffspray, was verdampft, sich mit der heißen Verbrennungsluft vermischt und sich schließlich von selbst entzündet [3].

Abbildung 1-3 zeigt schematisch den Verlauf der Gemischbildung und Verbrennung:



**Abb. 1-3: Prozessschritte der Gemischbildung und Verbrennung [3]**

Der Brennverlauf im Dieselmotor lässt sich in 3 Phasen einteilen. Bei der ersten Phase handelt es sich um die „vorgemischte Verbrennung“. Hier findet die Mischung des Kraftstoffs mit der Luft im Brennraum statt, wobei ein fast homogenes Gemisch gebildet wird. Nach der sogenannten Zündungsverzugszeit – der Zeitspanne zwischen Einspritz- und Brennbeginn – kommt es zum schlagartigen Verbrennen des Gemisches. In Phase zwei findet dann die Hauptverbrennung statt, deren Ende durch die Maximaltemperatur im Brennraum gegeben ist. Die Gemischbildung hat hier Einfluss auf die Entstehung schädlicher Komponenten. Die Nachverbrennung (Phase 3), bei der Temperatur und Druck abgesunken sind, ist wichtig zur Oxidation von während der Hauptverbrennung entstandenen Zwischenprodukten, welche auf

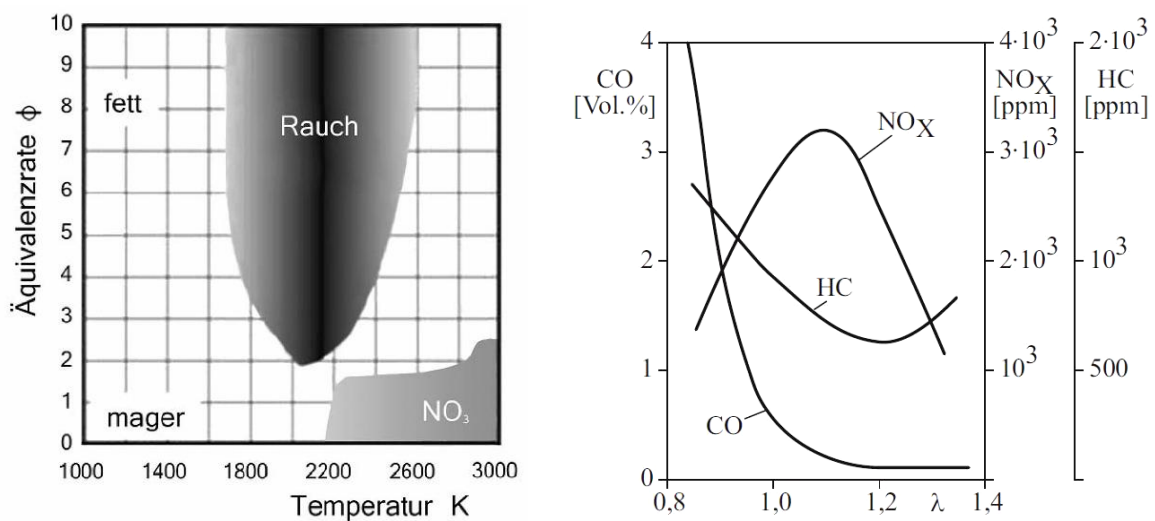
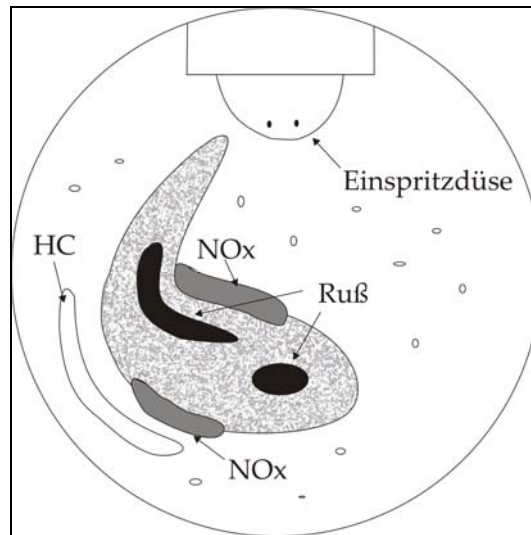
Grund lokalen Sauerstoffmangels entstanden sein könnten. In dieser Phase erfolgt der Abbau von gebildetem Ruß von über 90% [3].

Die Eigenschaften der Gemischbildung und die Art der Einspritzung in den Brennraum beim Dieselmotor haben Einfluss auf das Luft/Kraftstoff-Verhältnis – die sogenannte Luftzahl – und die Verbrennungstemperatur [1]. Die Luftzahl  $\lambda$  setzt die zur Verfügung stehende Luftmasse ins Verhältnis zum benötigten Luftbedarf bei stöchiometrischer Verbrennung [4]:

$$\lambda = \frac{\text{Masse Luft}}{\text{Masse Kraftstoff} \cdot \text{stöchiometrisches Verhältnis}} \quad (1.2)$$

Die Luftzahl gibt somit an, inwiefern das vorliegende Luft – Brennstoff – Gemisch vom idealen Massenverhältnis abweicht. Von einem idealen, stöchiometrischen Massenverhältnis spricht man, wenn die tatsächlich vorliegende Luftmasse der für eine vollständige Verbrennung notwendigen Luftmasse entspricht ( $\lambda = 1$ ). Bei Luftüberschuss ( $\lambda > 1$ ) spricht man von einem mageren Gemisch. Ein fettes Gemisch liegt vor, wenn weniger Luft als notwendig verbraucht wird ( $\lambda < 1$ ) [4]. Der Luft/Brennstoff – Gradient und die Verbrennungstemperatur sorgen für unterschiedliche Bereiche, in denen schädliche Komponenten entstehen können.

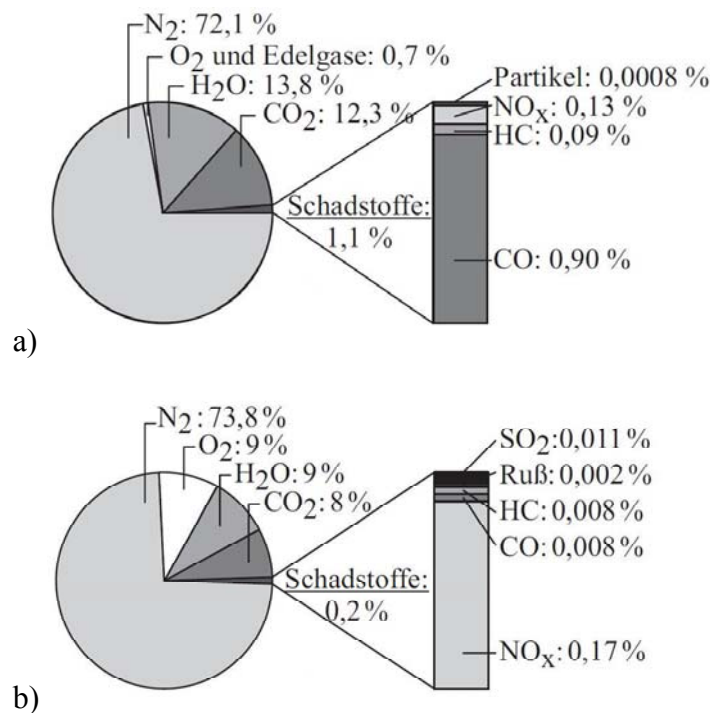
Nachstehende Abbildung zeigt die Bereiche, in denen Schadstoffe entstehen können und die Lambda- und Temperaturfenster der Schadstoffbildung:



**Abb. 1-4:** oben: Schema der Schadstoffbereiche; unten links: Lambda –und Temperaturbereiche der NO<sub>x</sub>- und Rußentstehung; unten rechts: Bildung der Schadstoffe in Abhängigkeit des Luftverhältnisses [1, 3]

Im obigen Teil Abbildung 1-4 ist zu erkennen, dass sich unverbrannte Kohlenwasserstoffe eher im äußeren Bereich, also dort wo magere Bedingungen herrschen, bilden. Auf Grund der dort niedrigen vorliegenden Temperatur kann keine vollständige Oxidation stattfinden. In den Zonen höchster Temperatur und ausreichend Luft werden die Stickoxide gebildet. Im Inneren des Strahls entsteht Kohlenmonoxid, woraus letztlich die Rußpartikel gebildet werden. Zur Entstehung der Rußbildung wird im nächsten Abschnitt dieses Kapitels genauer eingegangen. Die unteren beiden Abbildungen bestätigen die Abhängigkeit der Schadstoffentstehung von der Temperatur und der Luftzahl. Auch hier ist ersichtlich, dass die NO<sub>x</sub>-Bildung bei genügend Sauerstoff und hoher Temperatur stattfindet. Sobald die Verbrennungstemperatur abnimmt und man in magere Bereiche gelangt, nimmt der Anteil an NO<sub>x</sub> wieder ab. Im Gegenzug dazu werden mehr unverbrannte Kohlenwasserstoffe gebildet.

In nachstehender Abbildung sind die Anteile an Abgaskomponenten ohne Nachbehandlung eines Otto- und eines Dieselmotors dargestellt [3]:



**Abb. 1-5: Rohemissionen des Ottomotors a) und Dieselmotors b) in Volumenprozent [3]**

Betrachtet man allein den Anteil der Schadstoffe, so könnte man denken, dass der Ottomotor auf Grund höheren Schadstoffgehalts ein größeres Problem für die Umwelt darstellen würde. Es ist jedoch darauf zu achten, dass die NO<sub>x</sub>-Konzentration innerhalb dieses Anteils in etwa gleich ist. Hinzu kommt, dass das Abgas beim Dieselmotor noch Partikel enthält. Gerade diese gelten für die menschliche Gesundheit besonders gefährdend, was im nächsten Kapitel beschrieben wird [1, 2].

## 1.1.2 Entstehung der Schadstoffe

### Kohlenmonoxid (CO)

Kohlenmonoxid ist ein farb- und geruchloses Gas. Durch Inhibition des Sauerstofftransportes im Blut, kann es zur Vergiftung des Körpers und zum Tod durch Erstickung führen. CO-Emissionen entstehen in fetten Luft – Brennstoff – Gemischen in Folge der unvollständigen Verbrennung. Eine Oxidation des CO zu CO<sub>2</sub> erfolgt je nach Luftzahl unterschiedlich. Bei Sauerstoffmangel läuft die CO – Oxidation in Konkurrenz zu H<sub>2</sub> – Oxidation ab, sie ist kinetisch kontrolliert und verläuft langsamer. Die Bildung von CO<sub>2</sub> entspricht im Bereich von  $\lambda = 1$  der Wassergasreaktion. In Bereichen von Luftüberschuss wird mehr Kohlenmonoxid gebil-



det, da hier zum einen geringe Temperaturen vorliegen und die Verbrennung zum anderen auf Grund des wandnahen Bereiches unvollständig abläuft [3].

### **Unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC)**

Unverbrannte Kohlenwasserstoffe beschreiben verschiedene kohlenstoffhaltige Verbindungen, die vollständig unverbrannt oder teiloxydiert sind. Sie lassen sich einteilen in Alkane, Alkene, Aldehyde und Aromaten [3]. Auf Grund dessen, dass ein großer Anteil der HCs noch immer nicht gesetzlich limitiert ist, gelten Carbonyle (Aldehyde, Ketone) und aromatische Kohlenwasserstoffe (Dioxine, Furane) als besonders gesundheitsschädlich. HC-Emissionen entstehen bei unvollständiger Verbrennung des Luft – Kraftstoff – Gemisches infolge sauerstoffarmer Bereiche [3, 4]. Als Quellen von HC-Emissionen werden oft folgende genannt [1, 3]:

- der Kraftstoff am wandnahen Bereich liegt in einer Zone, in der die Temperatur für eine vollständige Verbrennung zu gering ist
- der äußere Rand des Kraftstoffsprays liegt außerhalb des Zündbereiches
- langsame Verdampfung von großen Kraftstofftropfen, welche durch Kraftstoffnachspritzer nach dem eigentlichen Einspritzen entstehen können
- Austreten von unverbranntem Kraftstoff aus dem sogenannten Sackloch<sup>1</sup> der Einspritzdüse nach Einspritzende

### **Stickoxide (NO<sub>x</sub>)**

Stickoxide (NO<sub>x</sub>) entstehen bei allen Verbrennungsprozessen mit Luft, die Stickstoff enthält. Beim Verbrennungsmotor wird vorwiegend Stickstoffmonoxid (NO) gebildet, das unter atmosphärischen Bedingungen in Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) umgewandelt wird. Der wichtigste Mechanismus zur Bildung von NO<sub>x</sub> ist der sog. Zeldovich-Mechanismus, bei dem „Thermisches NO“ gebildet wird [3, 4]:

---

<sup>1</sup> Unter einem Sackloch versteht man eine Bohrungsart deren Ausdehnung eine bestimmte Tiefe hat.



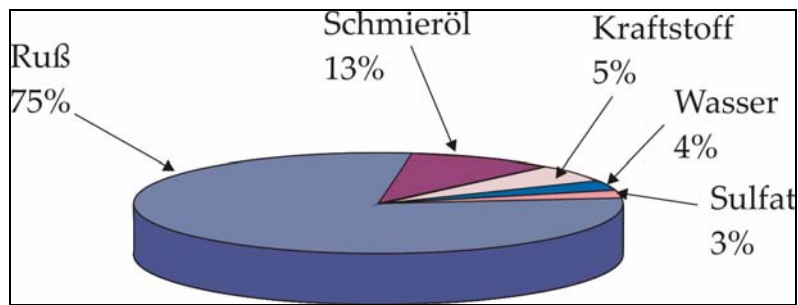
Wie man anhand der Reaktionsgleichungen sieht, ist die Voraussetzung für einen solchen Ablauf das Vorliegen von atomarem Sauerstoff. Dieser wird erst bei sehr hohen Temperaturen ( $> 2200\text{K}$ ) aus molekularem Sauerstoff gebildet. Weitere NO – Arten können entweder schon in der Flammenfront aus Luftstickstoff durch den Fenimore – Mechanismus gebildet werden (Prompt-NO) oder durch im Kraftstoff gebundenen Stickstoff (Brennstoff-NO) [1, 3].

Stickoxide sind neben Schwefeldioxid verantwortlich für die Entstehung von saurem Regen. Sie führen mit Kohlenwasserstoffen zur Smogbildung und tragen auf Grund ihrer treibhauswirkenden Effekte mitunter für die Erderwärmung bei.

### **Dieselpartikel**

Im Bereich der Dieselpartikelnreinigung treten öfters unterschiedliche Begriffe auf, welche gerade in der Übersetzung vom Englischen ins Deutsche zu Verwirrung sorgen können. Unter „Diesel Particles“ oder „Particulates“ versteht man die einzelnen Partikelkomponenten im Abgas. „Diesel Particulate Matter“ – oft mit PM abgekürzt – bezeichnet den in der Öffentlichkeit oft genannten Feinstaub und ist der Überbegriff für Feststoffe aus dem Abgas. Zur Messung des Feinstaubgehaltes gibt es genaue Richtlinien: nach Verdünnen einer Abgasprobe mit gefilterter Umgebungsluft wird diese auf maximal  $52^\circ\text{C}$  abgekühlt und auf einem definierten Filter abgeschieden. Durch Gravimetrie unter vorgegebenen Bedingungen wird dann die Gesamtmasse bestimmt. Dieselruß („diesel soot“) ist die Kohlenstoff-Komponente des PM [1, 2].

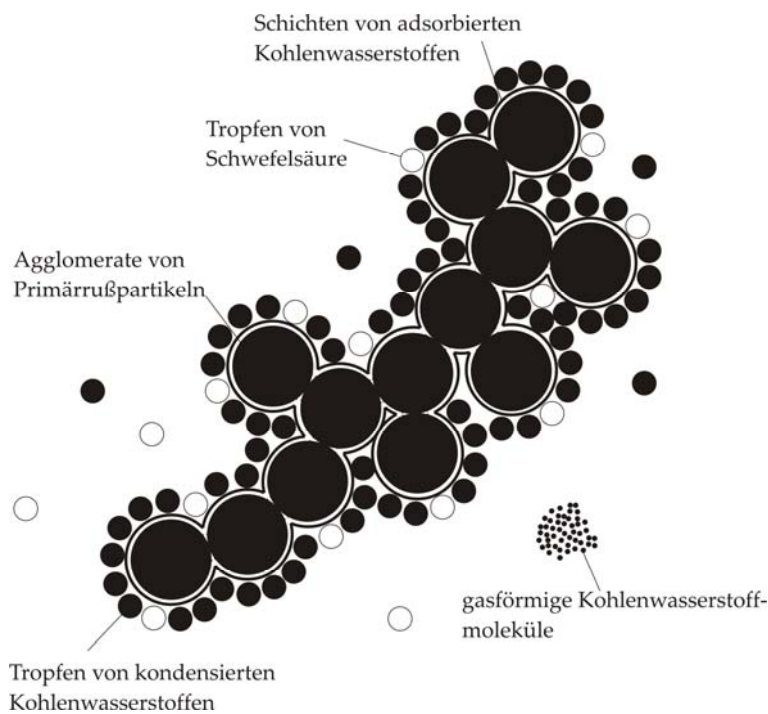
Abbildung. 1-6 stellt die Partikelzusammensetzung dar:



**Abb. 1-6: Partikelzusammensetzung mit einem Oxidationskatalysator**

Organische Komponenten (Ruß und unverbrannte Kohlenwasserstoffe) machen demnach den größten Anteil aus. Die restlichen Prozepte stammen aus anorganischen Bestandteilen. Darunter befinden sich vor allem Sulfate, die sich auf Grund von Schwefel im Kraftstoff bilden. Weitere anorganische Komponenten wie Phosphate, Metalle oder Metalloxide stammen u.a. von Kraftstoffadditiven, Motoröladditiven oder vom Motor selbst.

In Abbildung 1-7 ist schematisch die Struktur von Dieselpartikeln mit kondensierten Kohlenwasserstoffen dargestellt [2]:



**Abb. 1-7: Schematisch dargestellte Struktur von kettenförmig aggregierten Primärrußpartikeln und anhaftenden Verbindungen (nach [2])**

Um agglomerierte Primärpartikeln des Rußes lagern sich kondensierte unverbrannte oder teilverbrannte Kohlenwasserstoffe an. Schwefelsäuretröpfchen, die sich durch Reaktion von  $\text{SO}_3$  mit Wasser bilden, sind ebenfalls dargestellt.

Ruß entsteht als Folge der unvollständigen Verbrennung von Dieselmotorkraftstoff. Die Bildung von Ruß ist ein komplexer Prozess, der in manchen Punkten noch nicht ausreichend erklärt ist. Vereinfacht gibt es zwei Entstehungsmechanismen [1, 2]:

1) Elementarkohlenstoff-Mechanismus:

Dieser Mechanismus geht von einer Dissoziation des Kraftstoffs infolge der hohen Temperaturen in elementaren Kohlenstoff und Wasserstoff aus. Auf Grund des Fehlens von Sauerstoff werden über die vierwertigen Valenzen Kohlenstoffcluster ausgebildet. Vorwiegend hexagonale und pentagonale Strukturen führen zu „gekrümmten Schalen“, welche dann wiederum zu sogenannten Primärpartikeln wachsen.

2) Polyzyklen-Mechanismus:

Abbildung 1-8: zeigt schematisch die Schritte in der Entstehung von Ruß:

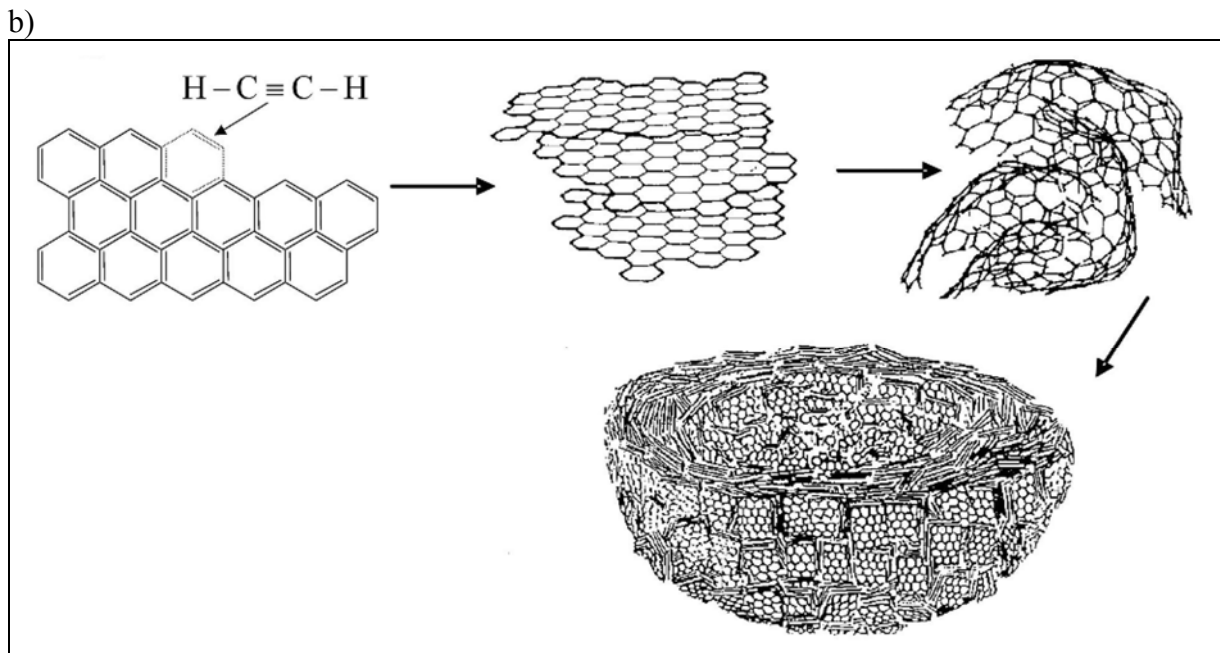
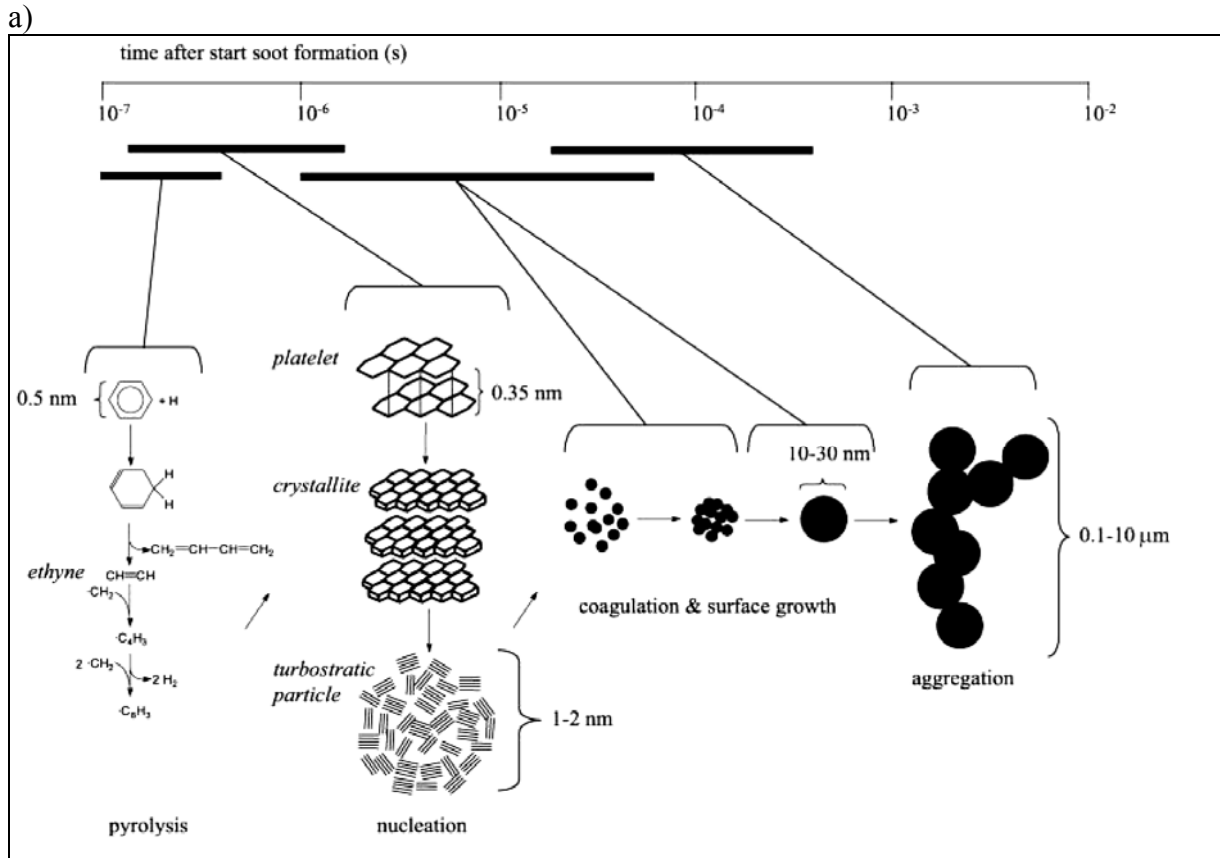


Abb. 1-8: Mechanismus der Rußbildung: a) Bildung der Primärpartikel, b) Bildung von Rußclustern

Bei diesem häufiger erwähnten Mechanismus wird von einer Pyrolyse des Kraftstoffs ausgegangen, woraufhin Ethin (bzw. Acetylen) gebildet wird. Lagern sich immer mehr Ethinmoleküle zusammen, kommt es zur Bildung von Benzolringen. Durch Polymerisation dieser Ringe entstehen Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).

Diese polyzyklische Struktur entspricht einer graphitähnlichen Ebene. Diese sog. Platelets bilden wiederum Kristallite, welche durch mehreres Aufschichten sog. Turbostratische Teilchen bilden. Durch Koagulation und Oberflächenwachstum werden die Partikel größer und bilden die Primärpartikel (20-30 nm). Fortlaufender Zusammenschluss der Primärpartikel führt schließlich zu kettenähnlichen Strukturen, die dann wiederum große Agglomerate bilden können. Die Rußbildung wird außerdem durch die Entstehung von Rußkeimen durch Bildung von dreidimensionalen Clustern aus den planaren PAK – Ebenen beschrieben. Durch Kondensation dieser findet das Wachstum der Rußkeime statt.

In den letzten Seiten wurde deutlich, dass Feinstaub ein komplexes Material ist, das aus mehreren Komponenten besteht. Eine Einteilung wird folgendermaßen vorgenommen:

**Tabelle 1-1: Einteilung der verschiedenen Feinstaubpartikel [1, 2]**

<b>Partikel</b>	<b>Bezeichnung</b>	<b>Beschreibung</b>
Schwebstaub	TSP (total suspended particulates)	Teilchen mit einem aerodynamischen Durchmesser ( $d_{Aero}$ ) von rund 30 $\mu\text{m}$ ; alle luftgetragenen Partikel
Feinstaub	PM10	Teilchen, die einen gröbenselektierenden Lufteinlass passieren, der für $d_{Aero} = 10 \mu\text{m}$ einen Abscheidegrad von 50% aufweist
Grobe Partikel		Teilchen größer als 2.5 $\mu\text{m}$
Feine Partikel	PM2.5	Teilchen, die einen gröbenselektierenden Lufteinlass passieren, der für $d_{Aero} = 2,5 \mu\text{m}$ einen Abscheidegrad von 50% aufweist
Ultrafeine Partikel	PM0.1	Teilchen kleiner 100 nm
Nanopartikel		Teilchen kleiner 50 nm

PM10 – Feinstaubpartikel mit einer Größe kleiner 10  $\mu\text{m}$  – können die natürliche menschliche Barriere durchdringen und stellen somit eine Gefährdung für die Gesundheit des Menschen dar. Um die Gefahr ausgehend von Ruß bzw. generell von Dieselpartikeln zu minimieren, wurden strenge Gesetze und Richtlinien verfasst, auf die nun im Weiteren kurz eingegangen werden soll.

### 1.1.3 Abgasgesetzgebung

Die ersten Richtlinien zur Begrenzung von Abgasemissionen wurden in den siebziger Jahren in Kalifornien durchgesetzt, nachdem es auf Grund geographischer, klimatischer Begebenheiten zu starker Smogbildung über Kalifornien kam. Nach den USA folgte Europa und Japan und nahezu alle Industriestaaten haben inzwischen Gesetze zur Begrenzung von Schadstoffemissionen.

Die Abgasgesetzgebungen lassen sich wie folgt einteilen [4]:

- EPA-Gesetzgebung (Environmental Protection Agency) für die USA
- CARB-Gesetzgebung (California Air Resources Board), gesonderte Regelung für Kalifornien
- EU-Gesetzgebung (Europäische Union) innerhalb der EU und die
- Japan-Gesetzgebung respektive für Japan.

Die Gesetze werden dann wiederum je nach Fahrzeugklasse (PKW, Nutzfahrzeug) unterschieden. Zur Überprüfung der Einhaltung der Schadstoffgrenzwerte gibt es mehrere Prüfverfahren (Typprüfung, Serienprüfung und Feldüberwachung).

Bei dem Prozess der Dieselmotorischen Verbrennung stehen vor allem die Reduzierung von NO<sub>x</sub>- und Partikelemissionen im Vordergrund. Dieselpartikel können in die Lunge gelangen, dabei Luftwege behindern und reizen und stehen außerdem in Verdacht, karzinogen zu sein [2]. Auf Grund der Gefährdung, die von diesen Abgaskomponenten, aber auch von den HC, CO und NO<sub>x</sub> – Emissionen ausgeht, werden die Gesetze und die darin gesetzten Grenzwerte immer strenger.

Die Gesetze der Europäischen Union zur Emissionsregulierung wurden erstmals in der Richtlinie 70/220/EEC festgelegt. Seither wurde diese mehrmals aktualisiert und so stets enge Grenzwerte vorgelegt. Die Abgasnormen der EU mit den dazugehörigen Grenzwerten für Schadstoffemissionen sind in Tabelle 1-2 aufgeführt.

Tabelle 1-2: Grenzwerte der Schadstoffemissionen von PKW( [5]):

grün umrahmt die Partikelgrenzwerte für Diesel

Typprüfung Serienprüfung	Schadstoff in g/km	EURO 1		EURO 1		EURO 2 <sup>#</sup>		EURO 3		EURO 4		EURO 5		EURO 6	
		ab 01.01.1992	ab 31.12.1992	ab -	ab -	ab 01.01.1996	ab 01.01.1997	ab 01.01.2000	ab 01.01.2001	ab 01.01.2005	ab 01.01.2006	ab 01.09.2009	ab 01.01.2011	ab 01.09.2014	ab 01.01.2015
Richtlinie/ Verordnung		91/441/EWG	91/441/EWG	neue Fzg.-Typen alle Fahrzeuge	94/12/EG	98/69/EG	98/69/EG	98/69/EG	98/69/EG	EG 715/2007 <sup>##</sup> in Verbindung mit EG 692/2008					
Benzin	CO HC+NO <sub>x</sub> THC NO <sub>x</sub> Partikelmasse (PM) Partikelzahl (PN) (in Anzahl/km) NMHC	2,72 0,97 - - - - - -	3,16 1,13 - - - - - -	- - - - - - - -	2,2 0,5 - - - - - -	2,3 - 0,2 0,15 - - - -	1 - 0,1 0,08 - - - -	1 - 0,1 0,06 0,005 / 0,0045 <sup>(1)(2)</sup> - - - -	1 - 0,1 0,06 0,005 / 0,0045 <sup>(1)(2)</sup> - - - -	0,5 0,17 0,08 0,005 / 0,0045 <sup>(1)</sup> - - - -	0,5 0,23 0,18 0,005 / 0,0045 <sup>(1)</sup> - - - -	0,5 0,17 0,08 0,005 / 0,0045 <sup>(1)</sup> - - - -	0,5 0,17 0,08 0,005 / 0,0045 <sup>(1)</sup> - - - -		
Diesel	CO HC+NO <sub>x</sub> / THC +NO <sub>x</sub> (ab Euro 5) NO <sub>x</sub> Partikelmasse (PM) Partikelzahl (PN) (in Anzahl/km) NMHC	2,72 0,97 - 0,14 - - - -	3,16 1,13 - 0,18 - - - -	- - - - - - - -	1 0,7 - 0,08 - - - -	0,64 0,56 0,5 0,05 - - - -	0,5 0,3 0,25 0,025 - - - -	0,5 0,23 0,18 0,005 / 0,0045 <sup>(1)</sup> - - - -	0,5 0,23 0,18 0,005 / 0,0045 <sup>(1)</sup> - - - -	0,5 0,17 0,08 0,005 / 0,0045 <sup>(1)</sup> - - - -	0,5 0,23 0,18 0,005 / 0,0045 <sup>(1)</sup> - - - -	0,5 0,17 0,08 0,005 / 0,0045 <sup>(1)</sup> - - - -	0,5 0,17 0,08 0,005 / 0,0045 <sup>(1)</sup> - - - -		

# ab Euro 2 werden die Grenzwerte nicht mehr nach Typ / Serie unterschieden.

## EG 692/2008 setzt die Verordnung EG 715/2007 um.

(1) Bevor der Grenzwert von 0,0045 g/km gilt, muss ein neues Messverfahren festgelegt werden.

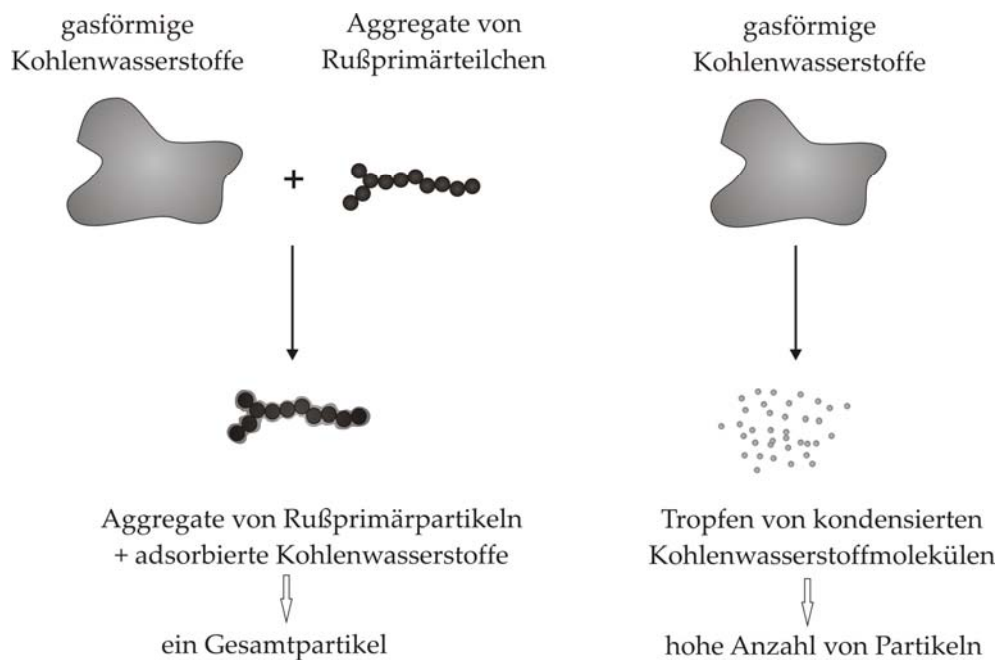
(2) Die Grenzwerte für die Partikelmasse gelten nur für Fremzündungsmotoren mit Benzin-Direkteinspritzung.

(3) Ein Grenzwert für die Partikelzahl bei Benzinmotoren soll bis 01.09.2014 festgelegt werden.

(4) Ein Messverfahren muss eingeführt werden, bevor der Grenzwert in Kraft tritt.



Die Emissionsgrenzwerte für Leichtfahrzeuge sind in g/km angegeben. Die Emissionen werden mit Hilfe des sog. NEDC-Verfahrens (New European Driving Cycle) ermittelt [4]. Aus Tabelle 1-2 ist ersichtlich, dass seit den ersten Normen eine drastische Reduzierung der Schadstoffgrenzwerte erfolgt ist. Ab 2014 ist die Limitierung von Dieselpartikeln mit der Euro 6 –Richtlinie noch stärker. Hinzu kommt eine neue Schadstoffüberprüfung, die sich auf die Partikelanzahl („particle number“) bezieht. Der Grund, warum dies nötig ist, wurde in einem Review 2001 erörtert [2]. In Abschnitt 1.1.2 wurde auf die Zusammensetzung von Dieselpartikeln eingegangen. Die Eigenschaften dieser Partikel hängen stark davon ab, wo, in welcher Form und wann sie gemessen wurden, denn davon abhängig treten unerwartete Effekte auf. So beschrieben zum Beispiel Baumgarten et al. eine negative Filtrationseffizienz. Erklärt wurde dies mit unterschiedlichen Kondensationsmechanismen bei der Bildung von Partikeln. Die Idee ist in Abbildung 1-9 dargestellt:



**Abb. 1-9: Kondensationsmechanismen in einem Dieselabgas(nach [2])**

Demnach können unverbrannte Kohlenwasserstoffe beim Abkühlen des Abgases auf zwei Wegen kondensieren. Wird ein neuer Motor hin zur Emission von weniger Partikelmasse entwickelt, so wird die Adsorption von unverbrannten Kohlenwasserstoffen aus dem Abgas auf Grund weniger „angreifbarer“ Oberfläche weniger wahrscheinlich, stattdessen kommt es zur Nukleation von kondensierten HC-Molekülen, es bilden sich mehr Partikel. Somit kann also eine geringere Partikelmasse zu einem Anstieg in der Anzahl der Partikel führen. Obwohl die Dieselpartikel nur einen geringen Anteil im Dieselabgas ausmachen (siehe Abb. 1-5), gelten

sie am gefährlichsten davon [2]. Mit der Euro 6 – Norm soll dies nun zusätzlich berücksichtigt werden.

## 1.2 Maßnahmen zur Reduzierung von Schadstoffemissionen bei Dieselmotoren

Auf Grund der oben erwähnten immer enger begrenzten Gesetzgebung ist es für die Automobilhersteller wichtig, geeignete Maßnahmen zu entwickeln, um diesen Limitierungen standzuhalten. Durch die Einführung der Katalysatortechnik sind die Anteile an Schadstoffen inzwischen schon stark reduziert. Durch den 3-Wege-Katalysator beim Ottomotor erfolgte insbesondere eine Verringerung der Emissionen von unverbrannten Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid. Bei der dieselmotorischen Verbrennung spielt vor allem die Bildung von  $\text{NO}_x$  und Partikeln eine Rolle. Die Reduzierung beider Abgaskomponenten in gleichem Ausmaß stellt allerdings eine Problematik dar. Abbildung 1-10 zeigt diesen Konflikt:

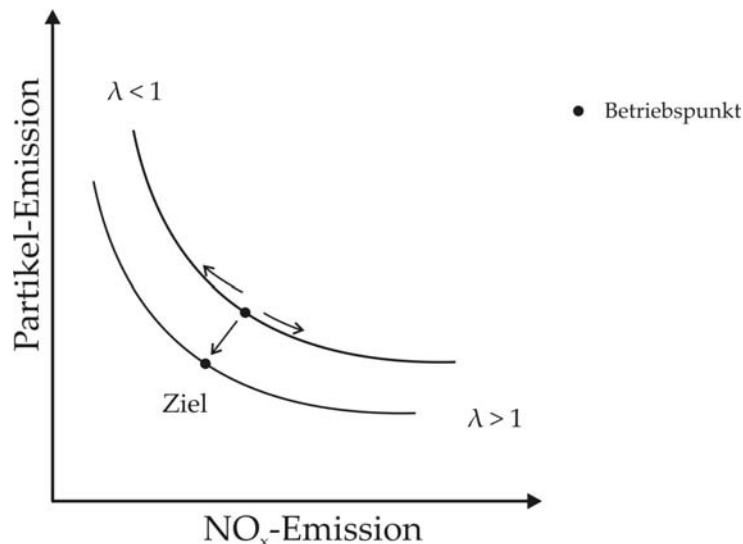


Abb. 1-10: Problematik  $\text{NO}_x$ - und Partikelemissionen([2, 6])

Man erkennt, dass die Verringerung einer Schadstoffkomponente einen Anstieg des anderen zur Folge hat. Das Ziel durch geeignete Motorentwicklung beide Emissionsarten verringern zu können, war bisher nur bis zu einem bestimmten Bereich möglich. Strengere Gesetze setzen dem jedoch einen Riegel vor, so dass nun vor allem die Abgasnachbehandlungen im Fokus stehen.

Im Folgenden wird nun kurz auf die Maßnahmen eingegangen, die zur Minimierung von Schadstoffen entwickelt wurden.

### 1.2.1 Innermotorische Maßnahmen

Zur Verringerung von Schadstoffen ist ein optimales Brennverfahren wichtig. Wichtig für den Brennverlauf sind Druck und Temperatur im Brennraum, Masse und Zusammensetzung der Ladung und der Einspritzdruckverlauf [4]. In Tabelle 1-3 sind die verschiedenen Möglichkeiten zur Verbesserung des Brennverfahrens dargestellt:

**Tabelle 1-3: Maßnahmen zur Brennverfahrenoptimierung bei Dieselmotoren [1]**

<b>Maßnahme</b>	<b>NO<sub>x</sub></b>	<b>HC/CO</b>	<b>Ruß</b>
später Spritzbeginn	+	-	-
Abgasrückführung	+	-	-
gekühlte AGR	+	-	+
Aufladung	-	+	+
Ladeluftkühlung	+	-	+
Piloteinspritzung	0	+	-
angelagerte Nacheinspritzung	+	0	+
Einspritzdruckerhöhung	0	+	+
abgesenktes Verdichtungsverhältnis	+	-	+

Daraus ist zu erkennen, dass eine Methode nicht zu einer Verringerung aller Schadstoffe führen kann. Die Reduzierung einer Emission hat die Folge der Steigerung einer anderen Abgas-komponente zur Folge. Um einen positiven Effekt zu erzielen, ist daher oft eine Kombination von Maßnahmen nötig [1].

Eine große Bedeutung innerhalb der Maßnahmen nehmen das Einspritzsystem und das Luftsystem ein. Ersteres hat über Einspritzverlauf und –zeitpunkt Einfluss auf die Gemischbildung und somit auf die Emissionen. Das Luftsystem sorgt mit seiner Abgasrückführung für eine verringerte Verbrennungsspitzen-temperatur, wodurch weniger NO<sub>x</sub> gebildet wird [4]. Abbildung 1-11 zeigt die wesentlichen Punkte, die das Brennverfahren beeinflussen können:

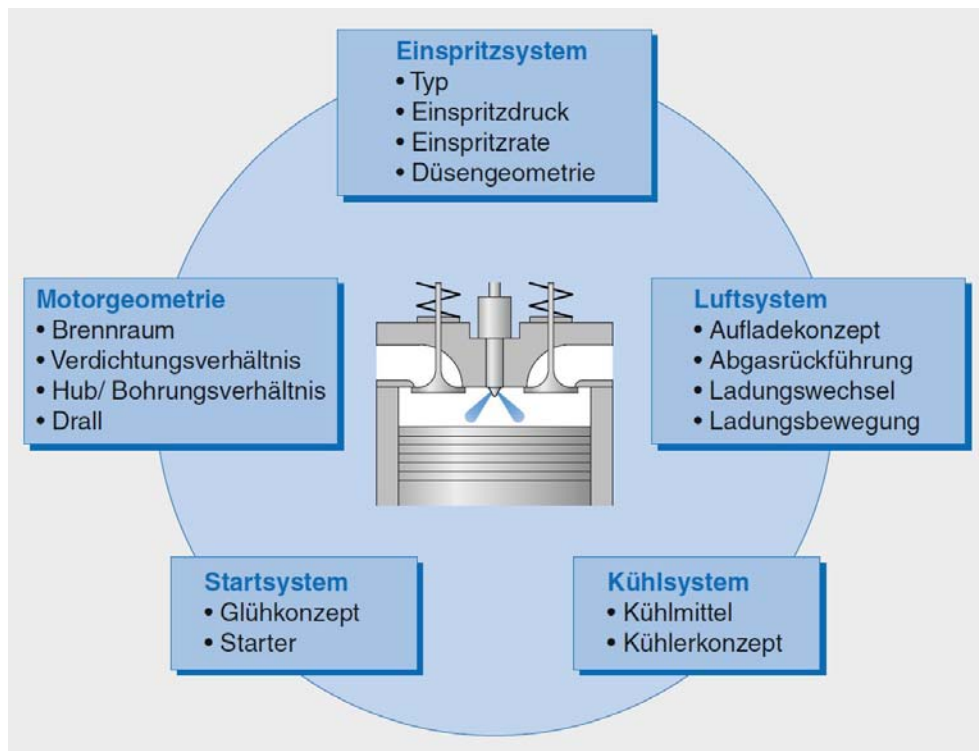
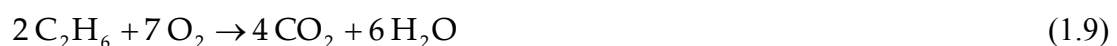


Abb. 1-11: Einflussparameter des Brennverfahrens [4]

Eine motorspezifische Veränderung allein ist also nicht die Methode zur Schadstoffverminderung aller. Bei den innermotorischen Maßnahmen müssen stets die Auswirkungen auf andere Einflussgrößen beachtet werden, so dass oft Kombinationen dieser das Mittel der Wahl sind.

## 1.2.2 Außermotorische Maßnahmen

In den achtziger Jahren wurden bei Fahrzeugen mit Ottomotor der sogenannte 3-Wege-Katalysator eingeführt. Dieser arbeitet unter engen stöchiometrischen Bedingungen und sorgt für eine Oxidation von Kohlenmonoxid und Kraftstoff zu  $\text{CO}_2$  bei parallel ablaufender Reduktion von Stickoxiden zu Stickstoff [1, 4]:



Da Dieselmotoren unter mageren Bedingungen arbeiten, reagieren entstandene CO- und HC-Emissionen mit dem restlichen Sauerstoff. Eine Reaktion mit  $\text{NO}_x$  so wie beim Ottomotor ist hierbei also nicht möglich. Die Reduktion von  $\text{NO}_x$  erfolgt beim Dieselmotor mit einem SCR

– Katalysator oder NO<sub>x</sub> – Speicherkatalysator. HC– und CO– Emissionen werden mit einem Oxidationskatalysator behandelt. Die Problematik der Partikelemission beim Dieselmotor wird mit Hilfe von Partikelfiltern angegangen.

### NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator (NSC) <sup>[1, 4, 7]</sup>

Bei dem NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator finden zur NO<sub>x</sub>-Minderung zwei Phasen statt:

- Beladung: Einspeicherung des NO<sub>x</sub> im mageren Abgas in das Speichermaterial des Katalysators
- Regeneration: „Auspeicherung“ des NO<sub>x</sub> mit anschließender Umwandlung während fetten Betriebs

Das Speichermaterial der Katalysatorbeschichtung ist dabei eine Verbindung, die mit NO<sub>x</sub> eine feste und zugleich chemisch reversible Verbindung eingehen kann, so dass auch wieder eine Regeneration nach Beladung möglich ist. Solche Verbindungen sind meist Oxide oder Carbonate von Alkali- oder Erdalkalimetallen. In der oberen Abbildung ist die Beladungsphase am Beispiel mit Bariumoxid dargestellt:

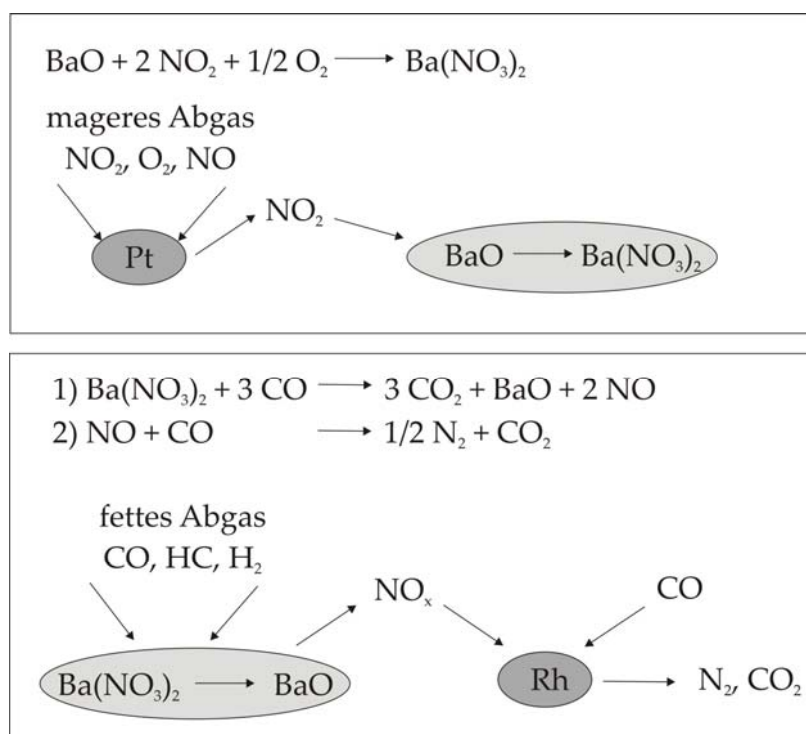


Abb. 1-12: Schema der NO<sub>x</sub> –Einspeicherung(oben) und –Auspeicherung(unten) [7]

Da keine direkte Einspeicherung des NO erfolgen kann, muss zunächst erst eine Oxidation dessens zu NO<sub>2</sub> erfolgen. Dies geschieht z.B. über Platin. Das NO<sub>2</sub> kann dann mit dem Sauer-

stoff aus dem mageren Abgas und dem Speichermaterial reagieren, wobei Bariumnitrat entsteht. Auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Beladung ist ein Temperaturfenster zwischen 250-400°C optimal. Je nach Betriebspunkt(30...300s) ist die Beladung gesättigt, so dass kein NO<sub>x</sub> mehr gespeichert wird. Durchgelassenes NO<sub>x</sub> kann dann z.B. mit einem NO<sub>x</sub>-Sensor gemessen werden. Tritt dieser Fall ein, ist eine Regenerierung des Speicherkatalysators nötig. Untere Abbildung zeigt schematisch diesen Vorgang. In der fetten Phase wird das NO<sub>x</sub> wieder freigesetzt und anschließend mit reduzierenden Komponenten aus dem Abgas – hier dargestellt mit CO – zunächst zu NO umgewandelt, das dann mit CO an einer Rhodiumbeschichtung zu N<sub>2</sub> reduziert wird. Das Ende der Regenerierungsphase kann über den dann vorliegenden Sauerstoffüberschuss mit Hilfe einer Lambda – Sonde gemessen werden.

### **Selektive katalytische Reduktion von NO<sub>x</sub> (SCR) <sup>[1, 4, 7]</sup>**

Die selektive katalytische Reduktion ist im Gegensatz zur NO<sub>x</sub>-Speicherung ein Verfahren, das kontinuierlich arbeitet. Es findet vor allem in Großfeuerungsanlagen und Nutzfahrzeugen Verwendung, auf Grund neuer Technik jedoch auch immer mehr in PKWs. Das Prinzip der SCR – Katalysatoren, welche meist mit TiO<sub>2</sub> – geträgerten Vanadiumoxid-Wolframoxid-Substanzen beschichtet sind, wird durch die Reaktionsgleichungen deutlich:



Als Reduktionsmittel des NO hat sich Ammoniak bewährt, da es bei den vorliegenden Betriebstemperaturen selektiv mit dem Sauerstoff des NO anstelle des Sauerstoffs aus dem mageren Abgas reagiert. Da Ammoniak auf Grund seiner Toxizität sicherheitstechnisch vor allem für die Nutzung in Automobilen bedenklich ist, ist man auf ein Reduktionsmittel umgestiegen, aus dem während des Fahrbetriebs erst Ammoniak gebildet wird. Technisch im Einsatz ist hierbei Harnstoff, das über zwei Schritte ab etwa 250°C hydrolysiert wird:



In einem ersten Schritt wird der Harnstoff und die Isocyanensäure gebildet. Diese wird im Anschluss mit Wasser zu Harnstoff und Kohlendioxid umgesetzt. Die Harnstoff – Wasser – Lösung, die vor dem SCR – Katalysator dem Abgas zugegeben wird, ist unter dem Markennamen „AdBlue“ bekannt.

### **Diesel-Oxidationskatalysator(DOC) [1, 4]**

Der Diesel – Oxidationskatalysator hat im Wesentlichen folgende Funktion:

- Reduktion der HC– und CO– Emission
- Verringerung der Partikelmasse
- Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub>
- Katalytische Heizkomponente

Ein verringerter Ausstoß von HC und CO ist mit der Oxidation dieser mit dem Restsauerstoff aus dem Abgas zu Wasser und CO<sub>2</sub> zu begründen. Wichtig ist hierbei das Erreichen der sog. „Light-Off-Temperatur“, welche je nach Betriebsparameter und Zusammensetzung des Katalysators zwischen 170-200°C liegen sollte. Wie im Kapitel 1.1.2 zuvor erklärt, haften an den Dieselpartikelkernen adsorbierte Kohlenwasserstoffe. Durch die Verwendung des DOC werden diese oxidiert, womit sich die Partikelmasse um bis zu 30% verringern kann. Wie bei den SCR – Katalysatoren erwähnt, ist ein höherer Anteil von NO<sub>2</sub> im NO<sub>x</sub> – Abgas wichtig. Da dieses mit NO in Anwesenheit von Sauerstoff jedoch im Gleichgewicht steht, beträgt der Anteil an NO<sub>2</sub> gerade mal 1/10. Ein Ziel des DOC ist es daher, dieses NO<sub>2</sub>:NO – Verhältnis auch bei niedrigen Temperaturen zu erhöhen. Die bei der Oxidation von HC und CO freigesetzte Wärme führt zur Temperaturerhöhung des Abgases nach dem DOC. Dies kann bei den sog. „Cat-Burnern“ zur Regeneration von Partikelfiltern, bei der eine hohe Temperatur nötig ist, angewandt werden.

Der DOC besteht aus einer keramischen oder metallischen Wabenstruktur mit dünnen Kanälen, durch die das Abgas geleitet wird. Die Trägerstruktur ist zur Erhöhung der Oberfläche mit einem Washcoat beschichtet. Dieses ist i.d.R. eine Oxidmischung aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub>. Als aktive Katalysatorkomponente der Beschichtung dienen Edelmetallkomponenten (Platin, Palladium und Rhodium). Die Abgaskomponenten diffundieren beim Durchströmen der Katalysatorstruktur an die Katalysatorbeschichtung und werden dort oxidiert.

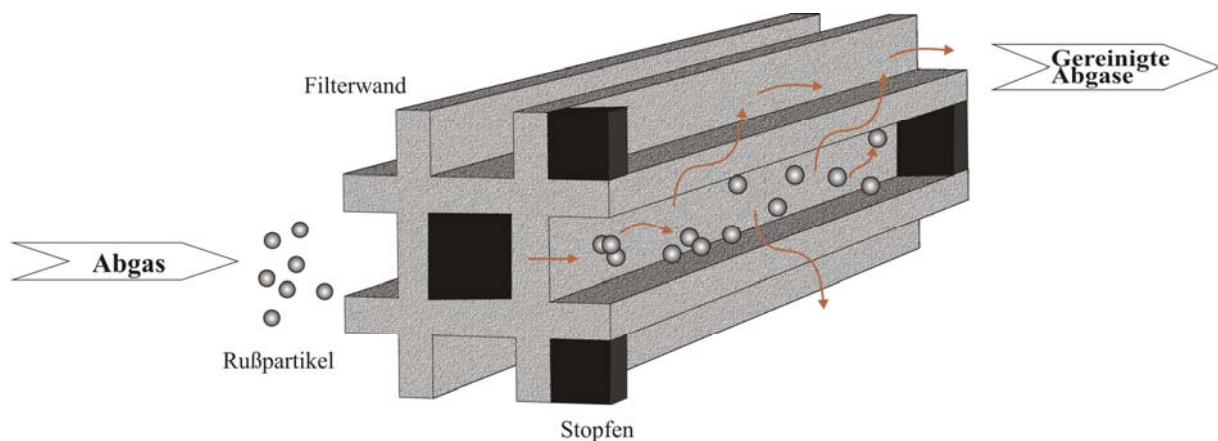
## Partikelfilter(DPF) [1, 4, 6, 8-10]

Die Funktion des Dieselpartikelfilters (DPF) liegt in der Filterung der Rußpartikel aus dem Dieselabgas. Da sich mit der Zeit die abgeschiedene Rußmenge auf dem Partikelfilter erhöht, steigt der Strömungswiderstand über den Filter, was zu einem höheren Kraftstoffverbrauch führt. Daher ist es in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen nötig, den Filter durch Oxidation der verbrennbaren Komponenten thermisch oder katalytisch zu regenerieren.

Es gibt 4 Arten an Dieselpartikelfiltern:

- Keramische Filter: Siliziumcarbid, Aluminiumtitanat, Cordierit
- Metallische Strukturen: Sintermetallfilter
- Filter mit offenen Strukturen: z.B. PM-Metalit®

Bei dem ersten Filtertyp handelt es sich um geschlossene Partikelfilter. Durch alternierend verschlossene Kanäle an der Vor- oder Rückseite ist das Abgas gezwungen, durch die porösen Keramikwände zu strömen, wodurch die Filterfunktion zu Stande kommt. Durch Diffusion werden die Rußpartikel beim Durchgang durch die Filterwände ins Innere der Keramikwände transportiert, wo sie sich anlagern (Tiefenfiltration). Abbildung 1-13 zeigt das Prinzip des DPF:



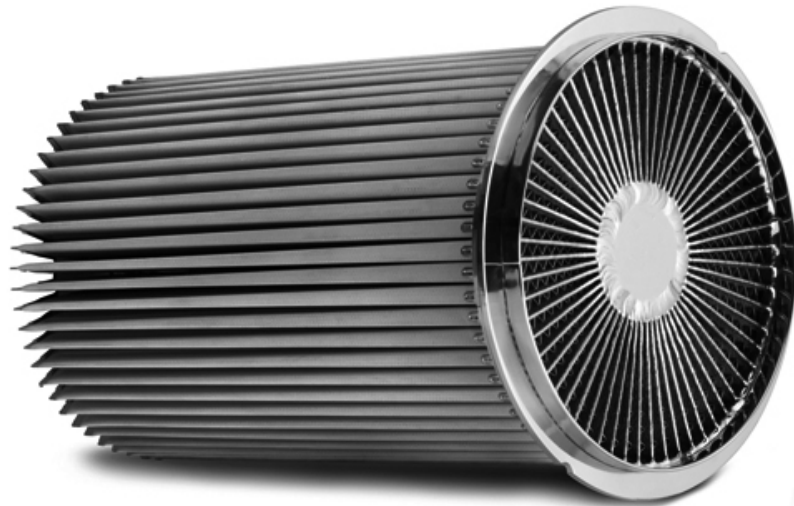
**Abb. 1-13: Schematische Darstellung eines Dieselpartikelfilters**

Dadurch entsteht an der Filterwand eine Schicht aus filtrierte Rußpartikeln, die auf Grund ihrer geringeren Porengröße wiederum für einen Filtereffekt sorgen. Diese zunächst positive Oberflächenfiltration sorgt bei zunehmender Beladung jedoch dafür, dass sich der Strö-



mungswiderstand in den Kanälen erhöht. Hierdurch steigt der Abgasgedruck an und der Wirkungsgrad des Motors wird beeinträchtigt.

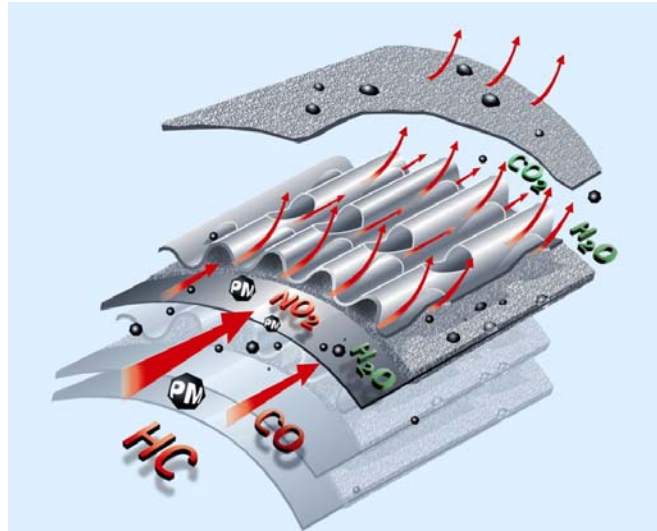
Das Prinzip des Sintermetallfilters (SMF) beruht ebenfalls auf einer Wandfiltration (Abb. 1-14). Der SMF besteht aus einer dünnen, porösen Metallfolie, die Filtertaschen aufweist, welche in einem dreidimensionalen Filterverbund parallel zusammenschaltet sind.



**Abb. 1-14: Darstellung eines typischen Sintermetallfilters [10]**

Als positive Eigenschaften gelten hierbei die gute Wärmeableitung, metallische Elastizität und die Möglichkeit einer hohen Rußbeladung bei verringerten Druckverlusten [10].

Beim PM-Metalit® (Abbildung 1-15) handelt es sich um einen sogenannten Nebenstrom-Tiefbett-Filter, bei dem die Abscheidung der Partikel an offenporigen Lagen durch die Änderung der Abgasströmungsrichtung erfolgt [9].



**Abb. 1-15: offenporiger PM-Metalit® Filter**

Der Abscheidegrad bei offenen Partikelfiltern liegt zwischen 30-70%. Dies liegt daran, dass auf Grund einer anderen Struktur die Partikel nicht gezwungen sind, durch die Kanalwände zu strömen.

Auf Grund der zuvor erwähnten Verringerung des Wirkungsgrades des Dieselmotors in Folge Druckanstiegs durch die steigende Rußbelastung ist je nach Motorauslegung und Abgas nach 300-800 km eine Regeneration erforderlich. Bei diesem „Rußabbrand“ wird der Ruß mit dem Sauerstoff aus dem Abgas oberhalb von ca. 600°C zu CO<sub>2</sub> oxidiert. Da solche hohe Temperaturen im normalen Fahrbetrieb jedoch selten vorliegen, mussten Strategien entwickelt werden, wie der Rußabbrand dennoch erfolgen kann:

- Nicht – katalysierte Oxidation mit Restsauerstoff bei 550-650°C
- Regeneration über ein Additivsystem
- NO<sub>2</sub> unterstützte Regeneration
- Regeneration m.H. katalytisch beschichteter Filter

### Nicht – katalytische Oxidation:

Hierfür wird die benötigte Regenerationstemperatur durch motorische Maßnahmen bewirkt. Dies kann zum Beispiel durch den zuvor erwähnten katalytischen Brenner erfolgen oder aber durch einen geänderten Einspritzverlauf oder Reduktion des Abgasmassenstroms. In Abbildung 1-16 sind die geeigneten Maßnahmen zur Erhöhung der Abgastemperatur dargestellt:

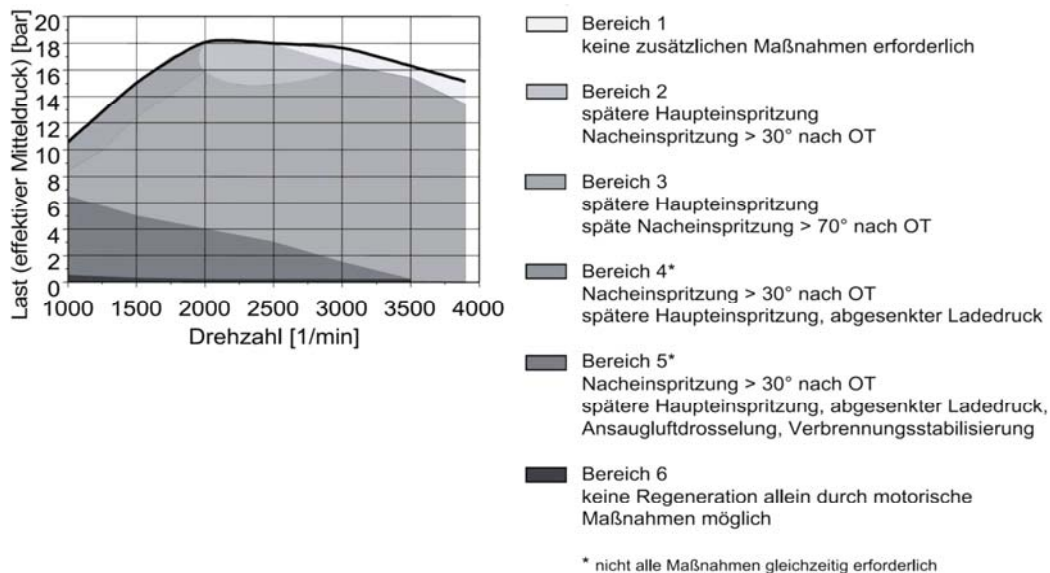


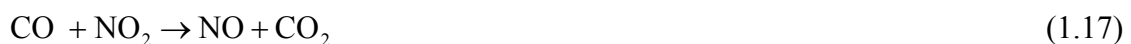
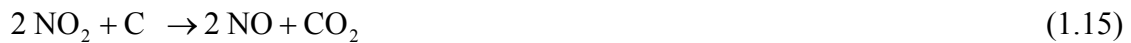
Abb. 1-16: Darstellung der Last mit steigender Drehzahl [1]

Der hellste dargestellte Bereich ist der sogenannte Nennleistungsbereich. Hier werden keine weiteren Maßnahmen benötigt, die Temperaturen sind für einen Rußabbrand ausreichend hoch. In den Bereichen 2-5 kann z.B. durch eine Nacheinspritzung die Temperatur erhöht werden. In Bereich 6 ist eine Regeneration allein durch motorische Maßnahmen nicht möglich.

Eine Möglichkeit, um diese Maßnahmen zu reduzieren ist die Verwendung von Additiven, die dem Brennstoff zugefügt werden. Dies sind meist Cer – und Fe – Verbindungen. Durch die Anlagerung des Metalls an den Ruß erhöht sich die mit Mischoxiden dotierte Rußoberfläche und die Zündtemperatur – die Temperatur, die der Ruß zur Verbrennung benötigt (ca. 600°C) – wird um bis zu 100°C geringer [1]. Nachteilig bei solchen Additivsystemen ist jedoch, dass diese Metallverbindungen nach der Oxidation als Ascherückstand im Filter verbleiben und nicht thermisch regeneriert werden können. Daher ist bei diesen Systemen alle 120.000-180.000 km ein Ausbau des Filters nötig.

*CRT-System (Continuously Regenerating Trapping):*

Bei dem Prinzip des CRT – Systems handelt es sich um eine passive Regeneration, da hierbei der Ruß ohne Verwendung anderer aktiver Maßnahmen kontinuierlich oxidiert wird. Hierbei wird lediglich die Eigenschaft ausgenutzt, dass im Abgas vorhandenes NO<sub>2</sub> als aktives Oxidationsmittel mit dem Ruß unter folgenden Reaktionsschritten reagieren kann:



Neben einer ausreichenden Temperatur ( $T > 350^\circ\text{C}$ ) muss hierfür jedoch ein Massenverhältnis NO<sub>2</sub>/Ruß > 8:1 vorliegen, welches mit einem Oxidationskatalysator, der dem eigentlichen DPF vorgeschaltet ist, erzeugt wird. Verwendet wird das CRT-System allerdings vorwiegend bei Nutzfahrzeugen, da bei PKWs die Nennleistung hierfür meist zu gering ist.

*HCI-System (Hydro – Carbon – Injection):*

Das HCI – System ist ein Beispiel einer aktiven Regeneration. Hierbei wird vor dem Katalysator Dieseldieselkraftstoff eingespritzt, der dann dort katalytisch verbrennt. Die dabei entstehende Wärme wird im Anschluss zur Regeneration des DPF verwendet.

*Katalytisch – beschichteter Filter CDPF (coated DPF):*

Der CDPF ist ein Partikelfilter, der eine katalytisch aktive Beschichtung enthält. Als Katalysatormaterial wird hierbei meist Platin oder andere Edel- oder Mischungen aus Edel- und Übergangsmetallen verwendet. Während bei den anderen Methoden versucht wird, die Abgastemperatur zu erhöhen, ist das Ziel dieser Beschichtung, den Rußabbrand hin zu geringeren Temperaturen zu verschieben, die ein Dieselmotor bei normalem Fahrbetrieb erreichen kann. Das Prinzip dieser katalytischen Rußoxidation ist in Kapitel 1.3.3 aufgeführt.

### 1.3 Grundlagen der Kohlenstoffoxidation

Der Mechanismus der Kohlenstoffoxidation wurde in vielen Studien untersucht und ist dennoch noch nicht vollständig aufgeklärt. Dies liegt an der komplexen Struktur des Rußes, der wie zuvor schon beschrieben neben den eigentlichen Kohlenstoffpartikeln noch lösliche organische Fraktionen (soluble organic fraction = SOF) aufweist [8, 11-13]. Um die einzelnen Mechanismen besser nachvollziehen zu können, sollen zuerst einige Grundlagen zur Kohlenstoffstruktur erläutert werden:

#### 1.3.1 Kohlenstoffstruktur

Die Schwierigkeit die mechanistischen Vorgänge bei der Rußoxidation erklären zu können liegt an der komplexen Struktur des Kohlenstoffs. Die Grundstruktur von Kohlenstoff – Graphit – besteht aus trigonal gebundenen Kohlenstoffatomen, die eine Ebene bilden und in Schichten gestapelt sind [8, 14-16]. In Abbildung 1-17 ist die Struktur von Kohlenstoff mit seinen funktionellen Gruppen dargestellt:

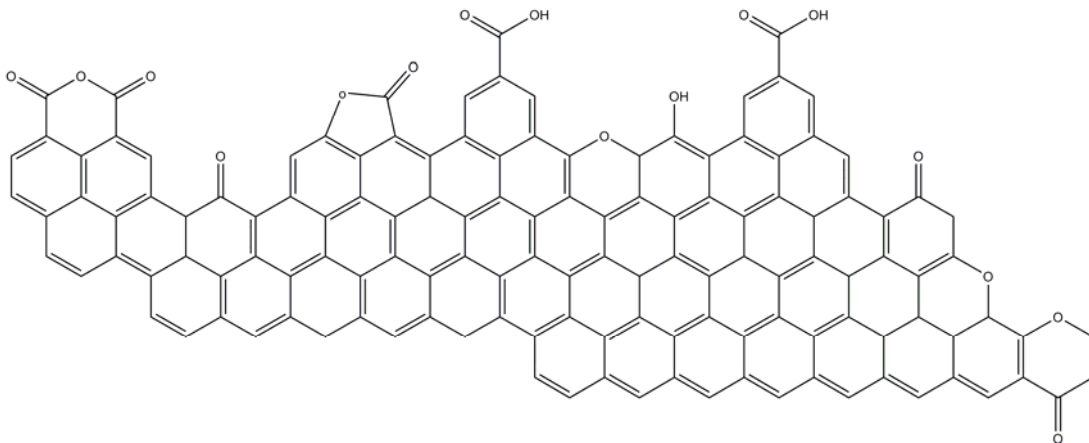


Abb. 1-17: Struktur des Kohlenstoffs mit den Sauerstoff-enhaltenen funktionellen Gruppen [8]

Es gibt verschiedene Kohlenstofftypen, die sich auf Grund von Morphologieänderungen, welche durch Stapeln der aromatischen Schichten und Fehlordnungen innerhalb der Schichten verursacht sind, unterscheiden. Die Kohlenstoffschichten in Ruß kann mit Schichten von Zwiebeln verglichen werden. Wenn die einzelnen Schichten oder die Partikeln wachsen, kommt es auf Grund von Fehlern, Verformungen und Einschlüssen von Atomen in der Struktur dazu, dass der Kohlenstoff ungeordnet wird.

Periphere Kohlenstoffe („Ecken“) der Graphitebenen sind die reaktiven Zentren für die Reaktionen mit Kohlenstoff, trigonal gebundene („innere“) sind es nicht. Aktive Zentren sind Stel-

len am Kohlenstoff, wo die Reaktion mit dem Oxidationsmittel am wahrscheinlichsten stattfindet. Die reaktiven Ecken von jeder dieser Schichten können funktionelle Gruppen aufweisen, wie z.B. Hydroxyle, Lactone, Carboxylsäuren, Anhydride, Pyrone etc. [8, 14, 16-18] Diese Sauerstoff – enthaltenen funktionellen Gruppen umfassen bis zu 50% der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche des Kohlenstoffs. Sie können direkt als Zwischenstufen in den Reaktionsmechanismen dienen, was zu einer Freisetzung von CO oder CO<sub>2</sub> führt [2, 8, 19]. Umgekehrt können die funktionellen Gruppen wie Beobachter der Reaktion sein und die Reaktivität der aktiven Zentren modifizieren. Der Grad der Unordnung und der Typ der Oberflächen – funktionellen Gruppen kann die Reaktivität des Kohlenstoffs durch das Vorhandensein von mehr Oberfläche und einer größeren Anzahl an aktiven Zentren beeinflussen.

Die Kohlenstoffmorphologie wird durch die Temperatur während seiner Bildung beeinflusst [14]. Durch kurzzeitiges Aussetzen hoher Verbrennungstemperaturen (~ 1500°C und höher) wird Dieselruß gebildet. Diese Bedingungen produzieren ein Kohlenstoffteilchen, dessen Morphologie stark fehlgeordnet ist. Graphit ist eine höchst geordnete Struktur, wohingegen bei Dieselruß eine ungeordnetere Struktur vorliegt. Dies führt dazu, dass diese Kohlenstoffstruktur eine größere Oberfläche als Graphit hat und Dieselruß somit reaktiver ist. Die Ordnung des Graphit und Dieselruß kann durch das Marsh – Griffiths – Modell visualisiert werden [8, 16]:

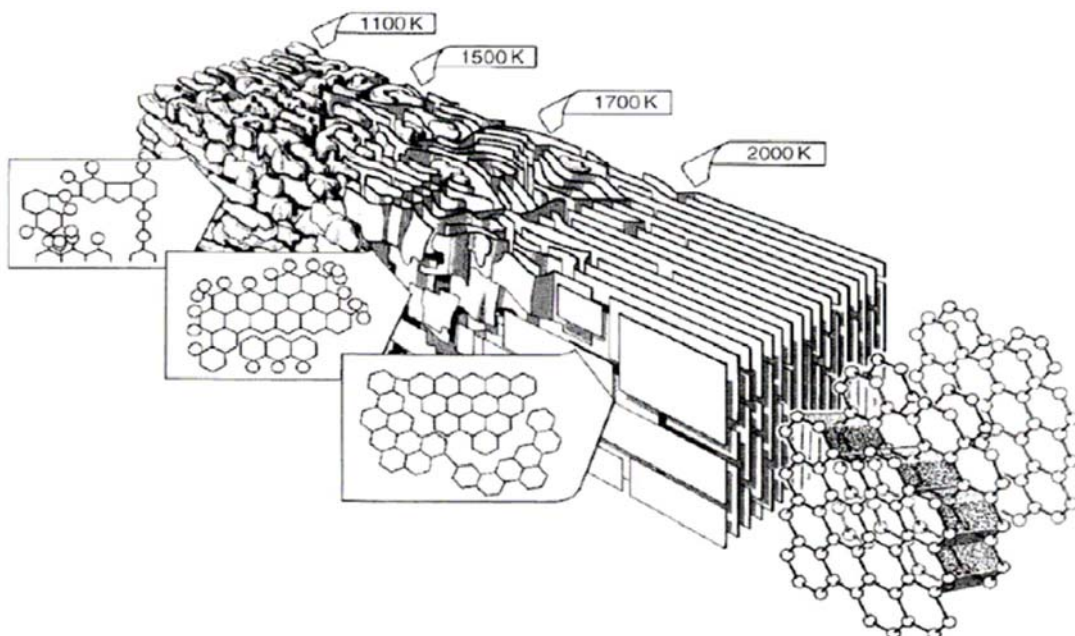


Abb. 1-18: Marsh – Griffiths – Modell der Graphitisierung [8, 16]

Dieses Modell stellt den Graphitierungsprozess des Kohlenstoffs mit zunehmender Temperatur dar. Das Modell zeigt, dass mit dem Aussetzen höher Temperaturen die Kohlenstoffstruktur geordneter und somit die Oberfläche reduziert wird. Dieselruß zeigt mit Hilfe von TEM-Aufnahmen eine starke Unordnung in der Stapelung der aromatischen Schichten in der Struktur [20]. Der Effekt der Unordnung und die Details der individuellen Schicht – Stapelung auf die Reaktivität des Kohlenstoffs sind noch nicht gut verstanden. Fehlordnung in der Kohlenstoffstruktur ist hinsichtlich der Reaktivität des Kohlenstoffs auf Grund der Verfügbarkeit von aktiven Zentren für die Oxidation wichtig.

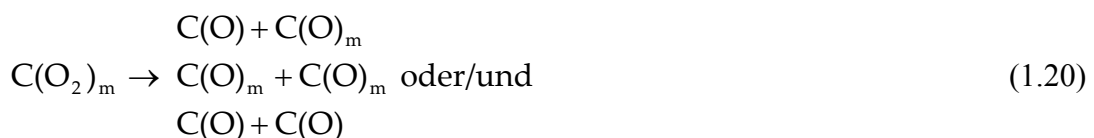
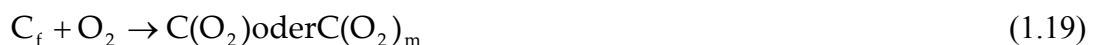
Auf Grund der Komplexizität der Kohlenstoff- bzw. Rußstruktur ist auch das Aufklären der mechanistischen Vorgänge schwierig. Selbst für einfach anzunehmende Reaktionen mit Kohlenstoff und Sauerstoff gibt es mehrere Versionen an Reaktionsgleichungen. Die Beschreibung der Rußoxidation wird zur besseren Übersicht zunächst in zwei Abschnitte aufgeteilt: der Kohlenstoffoxidation ohne Katalysator und der katalytisch unterstützten Rußoxidation.

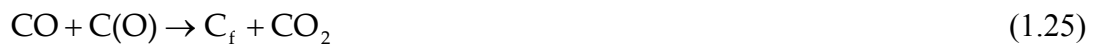
### 1.3.2 Nicht – katalytische Rußoxidation

Die Mechanismen der Rußoxidation lassen sich einteilen in Kohlenstoffoxidationsreaktionen mit Sauerstoff oder mit  $\text{NO}_x$ .

#### 1.3.2.1 Kohlenstoffoxidation mit Sauerstoff

In der Literatur werden viele Reaktionsmechanismen für die Oxidation von Kohlenstoff mit Hilfe von Sauerstoff beschrieben [8, 16, 21-27]. Gemein haben alle, dass zur Bildung von CO oder  $\text{CO}_2$  zuvor eine Sauerstoffzwischenstufe entsteht. Ein Mechanismus, der die Heterogenität von Kohlenstoffplätzen beschreibt, wurde u.a. von Marsh entwickelt [8, 16, 21]:





In einem ersten Schritt reagiert eine freie Kohlenstoffseite mit molekularem Sauerstoff. Dabei bildet sich entweder ein Kohlenstoff mit chemisorbiertem ( $C(O_2)$ ) oder mobilem molekularem Sauerstoff ( $C(O_2)_m$ ). Dieser wiederum kann dann Kohlenstoffe mit gebundenen ( $C(O)$ ) oder mobilen Sauerstoffatomen ( $C(O)_m$ ) bilden, welche CO freisetzen können. Durch Reaktion von CO,  $C(O)_m$  und  $C(O)$  kann ein freier Kohlenstoff und  $CO_2$  erzeugt werden. Die Bildung von  $CO_2$  erfolgt ebenso durch Reaktion von gasförmigem molekularem Sauerstoff mit den oxidierten Kohlenstoffseiten. Ein Reaktionsablauf über chemisorbiertem molekularem Sauerstoff wurde auch von Castoldi et al. vorgeschlagen [22]. Sowohl CO als auch  $CO_2$  werden hierbei als primäre Produkte gebildet. Unter nicht – katalytischen Bedingungen ist das  $CO/CO_2$ -Verhältnis abhängig von der Zufuhr an Sauerstoff und der Temperatur.

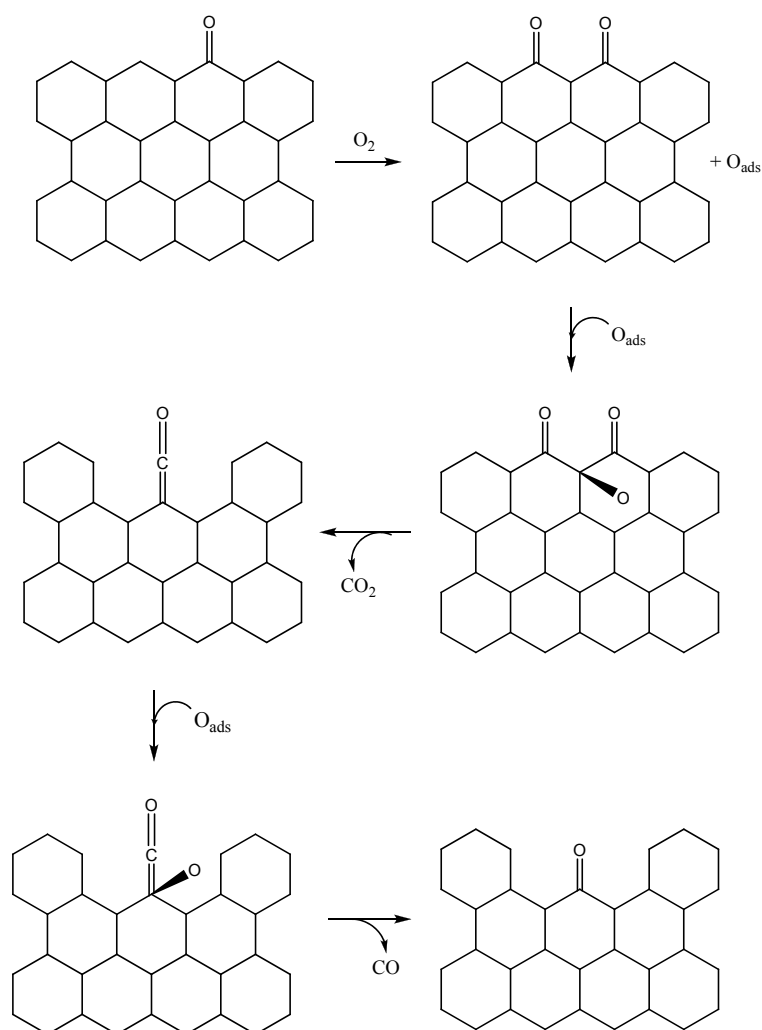
In anderen Veröffentlichungen wird von der Bildung eines stabilen Kohlenstoffkomplexes gesprochen [8, 23].  $C_f$  stellt das Ecken – Kohlenstoff – Atom dar,  $C(O_2)$  ein adsorbiertes Molekül vor der Bildung des stabilen Oberflächenkomplexes ( $(CO)_c$ ).





Eine freie Kohlenstoffstelle reagiert mit molekularem Sauerstoff, um  $C(O_2)$  zu bilden. Durch Reaktion mit einem weiteren freien Kohlenstoff entsteht schließlich ein stabiler Kohlenstoffkomplex  $(CO)_c$ . Dieser kann dann entweder CO bilden, wobei wieder eine Kohlenstoffstelle frei wird oder mit einem weiteren freien Kohlenstoff und Sauerstoff reagieren, wobei wieder ein neuer Kohlenstoffkomplex und eine freie Kohlenstoffstelle entsteht. Über Reaktion des Kohlenstoffkomplexes mit  $C(O_2)$  oder einem weiteren  $(CO)_c$  kann dann  $CO_2$  gebildet werden und ein freier Kohlenstoff regeneriert werden.

Die Bildung eines Komplexes wird auch von van Setten et al. beschrieben [2, 28]. Ein vereinfachter Mechanismus ist in folgender Darstellung abgebildet:



**Abb. 1-19: Mechanismus der nicht – katalytischen Kohlenstoffoxidation [2, 28]**

Der Ruß wird wie in Kap. 1.3.1 als Graphitebene dargestellt, welche einen Keton – Oberflächensauerstoff – Komplex enthält. Diese Graphitebene reagiert mit einem Sauerstoff aus dem Abgas. Ein Sauerstoffmolekül chemisorbiert am Kohlenstoff, wodurch eine Semichinongruppe an der Oberfläche entsteht. Die C-C-Bindung dieser Semichinongruppe ist nur

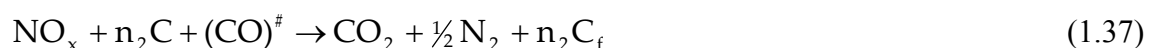
geringfügig schwächer als die des Graphits. Da es nicht wahrscheinlich ist, dass diese neue Bindung zerfällt, spricht man auch von einem „stabilen Oberflächensauerstoff – Komplex“. Da die Sauerstoffe in der Carbonylfunktion einen negativen induktiven Effekt haben – somit elektronenziehend wirken – kann der Kohlenstoff zwischen diesen C=O-Gruppen leicht von Sauerstoff angegriffen werden. Dadurch bildet sich ein Semichinonkomplex mit aus der Ebene ragendem Sauerstoff, was zu einer geringen Bindungsstärke zwischen den benachbarten Kohlenstoffatomen führt. Auf Grund dessen wird ein CO – Molekül abgespalten und es bildet sich Graphit mit einer Carbonylgruppe. Die hohe Elektronegativität der Carbonylgruppe sorgt dann wiederum für den erleichterten Sauerstoffangriff an dem benachbarten Kohlenstoffatom. Die Bildung eines Carbonylkomplices mit dem Sauerstoff aus der Ebene führt erneut zu einer geringen C-C – Bindungsstärke des benachbarten Kohlenstoffs, wodurch CO abgespalten wird und der Mechanismus von neuem starten kann.

Selbst diese vereinfachten Mechanismen sprechen für die Komplexität der nicht – katalysierten Kohlenstoffoxidation und dem Mangel an detailliertem Wissen. Es ist ersichtlich, dass das Verwenden eines Katalysators (siehe Kapitel 1.3.3) die Aufklärung des Katalysemechanismus zusätzlich erschwert.

### 1.3.2.2 Kohlenstoffoxidation mit $NO_x$

Wie in Kap. 1.1.1 beschrieben enthält Dieselabgas neben  $O_2$  auch  $NO_x$ . Stickoxide sind gute Reaktanden mit Kohlenstoff, da sie die Reaktivität von Kohlenstoff bei geringeren Temperaturen erhöhen als Sauerstoff [8, 14, 29-32]. Dieser Umstand wird in einigen Abgasfiltrationstechnologien (De $NO_x$ – oder CRT– Systeme) genutzt. In diesen wird in einem ersten Schritt das zur Oxidation benötigte, aber im Abgas nur gering vorliegende  $NO_2$  durch Voroxidationskatalysatoren über NO gebildet.

Vereinfacht lassen sich die dabei stattfindenden Reaktionen folgendermaßen darstellen [8, 33]:



In einem ersten Schritt reagiert ein freier Kohlenstoff mit molekularem Sauerstoff, wodurch ein Komplex gebildet wird. Andere Kohlenstoffatome können mit diesem Kohlenstoff – Sauerstoff – Komplex reagieren, wobei  $\text{CO}_2$  und zusätzliche freie Kohlenstoffseiten gebildet werden. Mit diesen können die Stickoxide reagieren und es entsteht Stickstoff und erneut ein Komplex, welcher mit  $\text{NO}_x$  und anderen Kohlenstoffen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{C}_f$  bildet.

Als Katalysator wird für diese Umsetzung vorwiegend Platin verwendet. Auch für die Kohlenstoffoxidation mit Stickoxiden gibt es viele verschiedene Reaktionsvorschläge [29, 34-38].

### 1.3.3 Katalytische Rußoxidation

Katalysatoren können die Kohlenstoffreaktivität erheblich beeinflussen. Sie senken die Aktivierungsenergie herab und verringern die Reaktionsgeschwindigkeit und sorgen damit für einen früheren Rußabbrand [2, 39]. Die katalytische Kohlenstoffoxidation wird durch hauptsächlich zwei Faktoren beeinflusst: durch den Kohlenstoff – Katalysator – Kontakt und durch die Art des Katalysators [40-43]. Ersteres wird im experimentellen Teil näher beschrieben. Inwiefern die Art des Katalysators eine Rolle spielt, wurde von Mims et al. beschrieben [42]. Hier wird postuliert, dass fast alle Elemente des Periodensystems effektiv beim Katalysieren der Kohlenstoffoxidationsreaktion sind. Die aktivsten dieser katalytischen Spezies sind manche Übergangsmetalle und die Oxide der Alkali- und Erdalkalimetalle. Ein wichtiger Punkt für die Reaktivität dieser Elemente ist laut Mims deren Beweglichkeit auf der Kohlenstoffstruktur, die eine ausgezeichnete Kohlenstoff – Katalysator – Wechselwirkung an der aktiven Stelle ermöglicht und somit die Verfügbarkeit von Sauerstoff liefert [42]. Auf Grund seiner guten Aktivität für die Rußoxidation werden Edelmetalle oft im Automobilsektor verwendet. Platinbasierte Katalysatoren reduzieren dabei nicht nur die Kohlenwasserstoff- und  $\text{CO}$ -Emissionen, sondern sind außerdem dazu in der Lage,  $\text{NO}_x$ -Gehalte zu verringern [4, 44, 45]. Für Nachbehandlungstechnologien von Nutzfahrzeugen und im Marinebereich werden häufig Katalysatoren auf Vanadiumbasis auf Titandioxid verwendet [2, 4]. Hohe Kosten und begrenzte Verfügbarkeit der Platingruppenmetallkatalysatoren und die hohe Toxizität von Vanadiumhaltigen Katalysatoren führten in den letzten Jahren zu Untersuchungen für Edel- und Übergangsmetallfreie Dieseldieselrußkatalysatoren.

Der positive Effekt von Alkalimetallverbindungen auf die Kohlenstoffoxidation ist in der Literatur mehrfach beschrieben [41, 44, 46-63]. Schon 1975 haben Mc Kee et al. Reaktionen zwischen Graphit und Alkalimetallcarbonaten und – oxiden beschrieben [44, 58]. Sie schlu-

gen einen Katalysemechanismus der Graphitreaktion vor, bei der es zur Bildung von freien Alkalimetallen und Intermediaten von Peroxiden oder höheren Oxiden des Alkalimetalls kommt. In vielen Studien wurde vorgeschlagen, dass es zur Bildung von sogenannten „low melting point compounds“ kommt. Dadurch entsteht eine erhöhte Oberflächenmobilität der aktiven Spezies und somit ein verbesserter Kontakt zwischen Ruß und Katalysator [22, 41, 47, 52, 53, 57, 64-66]. Neeft et al. untersuchten die katalytische Aktivität einer großen Anzahl von Rußoxidationskatalysatoren mit Modellruß. Sie fanden einen Zusammenhang zwischen der Rußoxidationstemperatur, dem Schmelzpunkt und dem Partialdruck des katalytischen Materials [62-64]. Carascull et al. haben durch die Zugabe von Kalium zu Zirkonoxid eine Phasenumwandlung des Gitters bewirkt [52]. Sie schlagen die Bildung von geschmolzenem Kaliumnitrat vor, was den Katalysator-Ruß-Kontakt erhöht. Zudem wird die erhöhte Aktivität auf das Alkalimetallion und die Bildung von Alkalimetallkohlenstoffintermediaten zurückgeführt. Neben der bekannten Effektivität der Alkalimetallzugabe weisen An et al. auf die Möglichkeit der Verdampfung von Kalium hin, wenn es nicht das Kristallgitter eingebunden ist [50]. Dies kann zu einer Abnahme der gewünschten katalytischen Aktivität führen und somit die Verwendung von Alkalimetallhaltigen Katalysatoren begrenzen. Um diesen Verlust auszugleichen, wird ein Material vorgeschlagen, das eine langsame Freisetzung von Kalium aus Pottasche bewirkt, so dass eine Regeneration der katalytischen Oberflächenaktivität des Glases gewährleistet sein soll. Auf Grund der positiven Entwicklung hinsichtlich der Verwendung von Alkalimetallen wurden Salze dieser auch in dieser Arbeit verwendet. Bevor jedoch auf die Präparation der Katalysatoren und deren Ergebnisse im Rußabbau eingegangen wird, soll zunächst ein Überblick über die mechanistischen Vorgänge gegeben werden.

Der Mechanismus der katalytischen Rußoxidation wurde schon in vielen Studien untersucht und ist dennoch noch nicht vollständig verstanden. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen des Rußes, dessen Eigenschaften wiederum und die Reaktionen dadurch mit Katalysator-komponenten lassen nur einfache mechanistische Vorschläge zu.

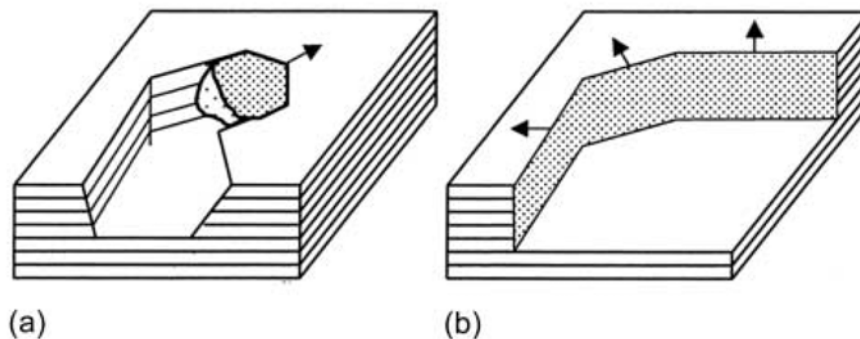
Die katalytische Rußoxidation lässt sich grob in zwei Prozesse einteilen: den atomaren Prozess und den auf meso- bzw. makroskopischer Ebene [2].

### 1.3.3.1 Prozess auf Meso- bzw. Makroskopischer Ebene

Für eine katalytische Oxidation des Rußes ist es wichtig, dass Katalysator und Ruß in Kontakt stehen. Dabei kann entweder der Katalysator selbst die Kohlenstoffatome aktivieren oder als aktivierender Sauerstoffdonor agieren. Für eine gesteigerte Oxidation ist ein direkter, physischer Kontakt notwendig. Dieser soll über folgende Mechanismen erreicht werden [2]:

- Kanalbildung („Channeling“)
- Ecken-Rücktritt („Edge Recession“)

Das Prinzip ist in Abbildung 1-20 schematisch dargestellt:



**Abb. 1-20: Darstellung verschiedenen Oxidationsmechanismen auf makroskopischer Ebene;  
a) sog. Channeling, b) Edge Recession [2]**

Das *Tunneln* von Katalysatorpartikeln beginnt bevorzugt an einer Ecke einer Graphitebene. Solche Katalysatoren werden daher auch „ecken-spezifisch“ genannt. Auf Grund der Kohlenstoffstruktur (Kap. 1.3.1) erfolgt die Oxidation bevorzugt an hochkoordinierten Ecken – Kohlenstoffatomen. Dadurch entstehen nach und nach weitere neue hochkoordinierte aktive Stellen, so dass beim weiteren Agieren des Katalysators eine Art Kanal entsteht. Betrifft dieser Vorgang nur eine Graphitebene, so spricht man von „Monolayer Channeling“, bei mehreren Ebenen von „Deep Channeling“ [2, 67, 68]. Der *Ecken – Rückgang* beginnt an einer Ecke eines Graphitblättchens an einer Stelle zwischen den einzelnen Graphitschichten. Wie auch beim „Channeling“ werden nach und nach neue hochkoordinierte Kohlenstoffseiten oxidiert und neu gebildet, wobei durch den anderen Anfang des Mechanismus’ eine Art Wandbewegung entsteht [2, 69, 70].

Das Auftreten welchen makroskopischen Mechanismus’ hängt vorwiegend davon ab, wie stark die Wechselwirkung zwischen dem Metall des Katalysators und den Eckenatomen des Graphits ist [2, 69]. In nachstehender Abbildung sei dies auf einfache Weise dargestellt:

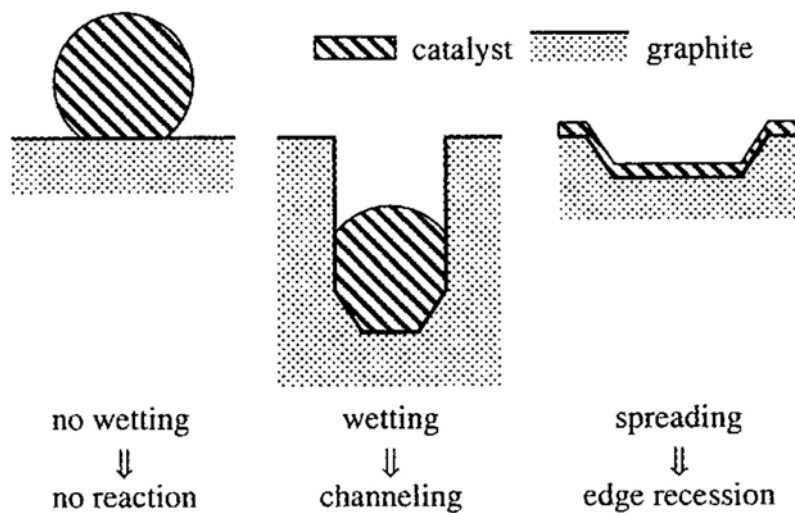


Abb. 1-21: Schema des Einflusses der Metall – Graphit – Wechselwirkung [2, 69]

Findet keine Benetzung des Graphits vom Katalysator statt, kommt es zur keiner Reaktion. „Channeling“ erfolgt, wenn der Katalysator als kappenförmiger Partikel vorliegt und die Kohlenstoffebene benetzt. Kommt es zur Spreitung des Katalysators über der Graphitebene, findet der Mechanismus des „Edge Recession“ statt [2, 69].

### 1.3.3.2 Prozess auf atomarer Ebene

Bei der Mechanismusbetrachtung geht es generell darum, ob die Rußoxidation durch Aktivierung von Kohlenstoffatomen der Rußpartikel erfolgt oder ob der Katalysator als kontinuierlicher Sauerstofflieferant dient [11]. In der Literatur werden hierfür zwei Mechanismen vorgeschlagen [2, 11, 71]:

- Redoxmechanismus
- Spillover – Mechanismus

#### **Redoxmechanismus:**

Dieser Mechanismus wird als allgemein gültiger Mechanismus bei einer katalytischen Oxidationsreaktion angesehen. Wichtig hierbei soll sein, dass Metalle des Katalysators mehrere Oxidationszustände aufweisen und zwischen diesen wechseln können. Die häufigsten Katalysatorverbindungen dieser Art sind Übergangsmetalloxide, wie z.B. Ceroxid, Eisenoxid oder Vanadiumoxid [12, 44, 72]. Die Notwendigkeit dieser Oxidationszustandsvarianz ist in folgender Abbildung dargestellt:

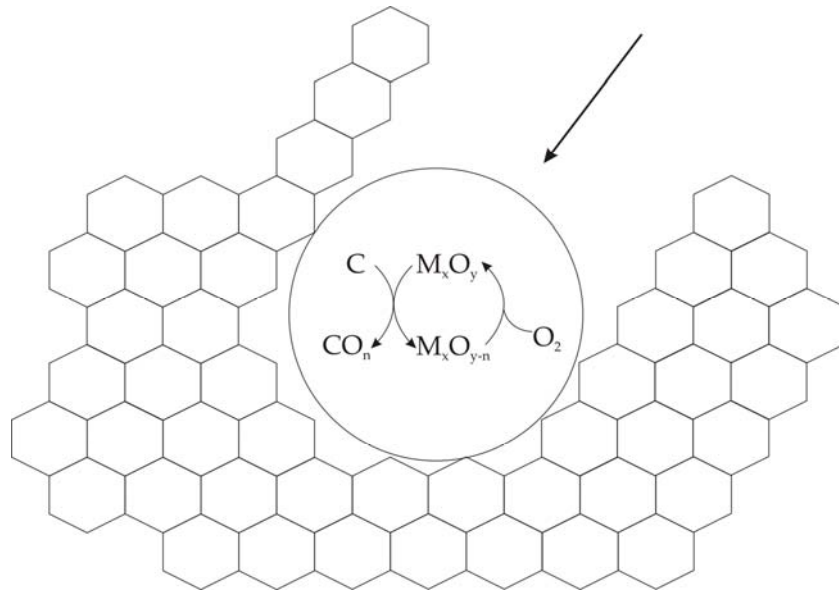


Abb. 1-22: Schema des Verhaltens eines Metalloids beim Oxidieren einer Graphitebene (nach [44])

Durch den Wechsel zwischen den einzelnen Oxidationszuständen kann der Ruß oxidiert werden, während das reduzierte Metalloxyd selbst mit Sauerstoff wieder oxidiert werden kann. Dies ist noch mal anhand der Reaktionsgleichungen dargestellt [12]:



Für eine aktive Katalyse ist in der Regel ein direkter Kontakt zwischen Katalysator und Ruß notwendig. Liegt kein enger Kontakt zwischen Katalysator und Ruß vor, so kann dieser trotzdem über die Bildung einer mobilen Verbindung agieren, die zwischen dem Ruß vorliegt und  $CO_2$  oder  $CO$  bildet. Bei diesem Mechanismus spricht man vom **Spillover Mechanismus** [2, 11, 71]. Dieser Mechanismus wird in der Literatur ebenfalls zum Beschreiben der katalytischen Rußoxidation genannt. Abbildung 1-23 stellt das Prinzip schematisch dar:

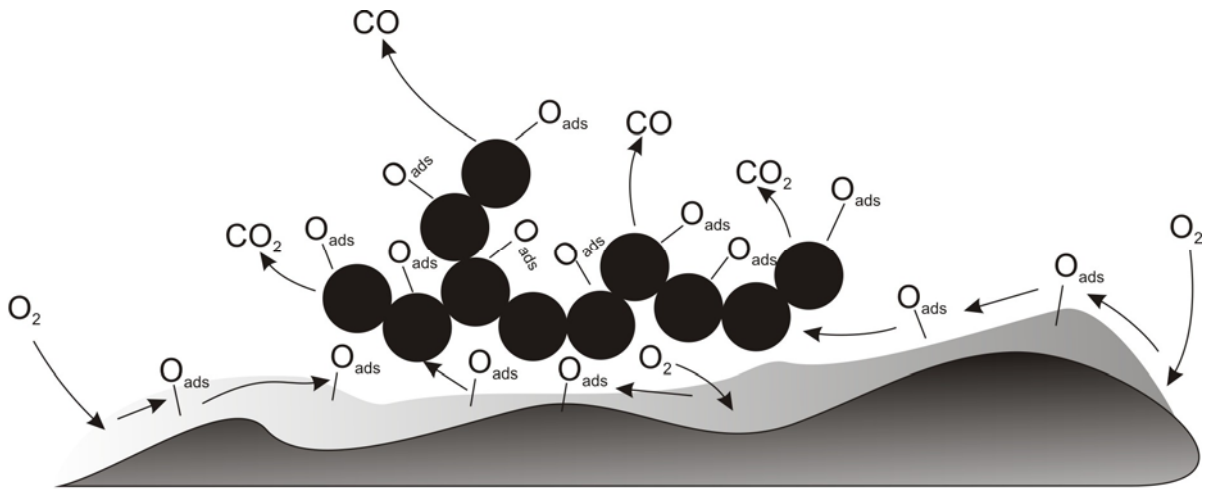


Abb. 1-23: Prinzip des Spillover – Mechanismus auf einer Katalysatoroberfläche (nach [2])

Der Sauerstoff gelangt an die Katalysatoroberfläche, wird dort atomar getrennt und bildet eine auf der Katalysatoroberfläche adsorbierte, aber dennoch mobile Verbindung. Dieser aktivierte Sauerstoff geht dann an die freien Kohlenstoffstellen des Rußes und bildet einen Sauerstoff – Kohlenstoff – Komplex, ähnlich wie in Abb. 1-19 beschrieben. Diese Sauerstoff – Kohlenstoff – Komplexe reagieren wiederum untereinander und geben  $\text{CO}_2$  frei. Dadurch werden wieder mehr Kohlenstoffseiten freigelegt, der Vorgang kann wieder von vorne beginnen und der Ruß wird so nach und nach abgebaut [73]. In der Literatur wurde auch erwähnt, dass Redoxmechanismen simultan mit Spillover ablaufen können [74]. Je nach Stärke des Kontaktes dominiert einer der beiden Mechanismen.

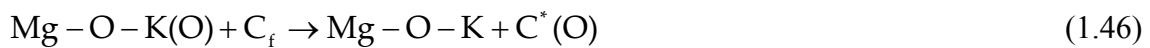
Von der Bildung eines Oberflächenkomplexes gehen auch Shangguan et al. aus [55, 75]. Der adsorbierte Sauerstoff wird zur reaktiven freien Kohlenstoffstelle übertragen und reagiert mit dem aktiven Zentrum des Kohlenstoffs, um dann einen Oberflächenkomplex als Zwischenstufe zu bilden. Schließlich werden die Oberflächenkomplexe desorbiert oder zersetzen sich und lassen  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  von der Kohlenstoffoberfläche frei:



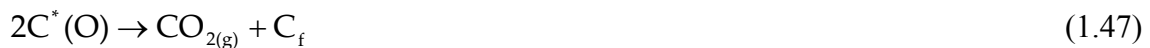


Jimenez et al. untersuchten den Effekt von Kalium auf MgO – geträgerten Katalysatoren und konnten in Abwesenheit von gasförmigem Sauerstoff eine hohe Aktivität beobachten [55]. Sie schließen daraus, dass die Sauerstoffspezies, die auf der Katalysatoroberfläche ist, Kohlenstoff direkt oxidieren kann. Es kam heraus, dass 63% Kohlenstoffumsatz in sauerstofffreier Atmosphäre erreicht wurde, wohingegen die Rußverbrennung in Luft vollständig war. Dieses Ergebnis legt nahe, dass Sauerstoffverbindungen, die in der Reaktion mit Kohlenstoff involviert sind, durch das Vorhandensein von O<sub>2</sub>(g) regeneriert werden müssen.

Die folgenden Reaktionen lehnen sich an die von Shangguan aufgestellten Reaktionsschritte an und beschreiben den Oxidationsprozess in Gegenwart von Kalium [55]:



Sauerstoff, der durch das Alkalimetall aktiviert wird, wandert zur Kohlenstoffoberfläche, wo es mit dem Kohlenstoff reagiert und einen Oberflächenkomplex C\*(O) bildet. Dieser Oberflächenkomplex wird dann analog zu Shangguan et al. desorbiert und setzt CO<sub>2</sub> und CO von der Oberfläche frei:



In Abwesenheit von Sauerstoff (carbothermische Reduktion) wird die Reaktion wie folgt beschrieben:



Ein Mechanismus, der auf verschiedenen Sauerstoff – Zwischenstufen – Verbindungen wie Carbonate, Metalloxide, Superoxide basiert, wurde von Castoldi et al. aufgeführt [22]. Basierend auf sowohl theoretischen als auch experimentellen Studien, wurde der folgende Ablauf vorgeschlagen:





wobei

OM: eine nicht-stöchiometrische oxidierte Alkaliverbindung

M: die reduzierte Form von OM

darstellt.

Die Rolle der Alkaliverbindungen in diesem Sauerstofftransfermechanismus wird deren elektronengebenden Effekt zugeschrieben, der die lokale Elektronendichte der benachbarten Kohlenstoffseiten erhöht, was deren Affinität für die Bindung an ein Sauerstoffatom begünstigt. Als eine Folge daraus führt dies zu einer beachtlichen Abschwächung der C-C<sub>f</sub> – Bindungen und begünstigt somit den Kohlenstoffoxidationsprozess.

Die hier dargestellten Mechanismen geben einen kurzen Überblick über die vermutlich stattfindende Reaktion bei der Katalyse der Rußoxidation. Die unterschiedlichen Mechanismen zeigen jedoch auch, dass es verschiedene Reaktionspfade geben kann und der tatsächlich ablaufende mechanistische Vorgang trotz aller Untersuchungen noch nicht vollständig geklärt ist.

## 1.4 Ziel der Arbeit

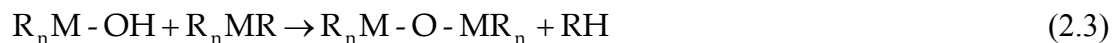
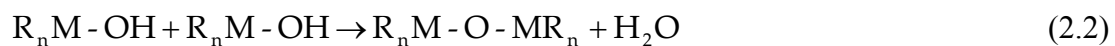
Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von Katalysatoren für den Rußabbrand in Diesel-Rußpartikelfiltern ohne Verwendung von Edel- oder Übergangsmetallen und deren Charakterisierung im Hinblick auf Optimierung dieser und des besseren Verständnisses mechanistischer Vorgänge. In enger Zusammenarbeit mit der NANO-X GmbH sollen hierfür verschiedene Materialien auf silikatischer Basis entwickelt und mit Hilfe thermogravimetrischer Messungen auf deren katalytischen Aktivität überprüft werden. Zur Untersuchung der aktiven Komponente werden verschiedene physiko – chemische Charakterisierungsmethoden herangezogen. Zur Optimierung des Grundsystems sollen verschiedene Einflüsse, die auf das Katalysatorsystem wirken, untersucht und im Hinblick auf Temperaturbeständigkeit verschiedene Nanopartikel als Ausgangsmaterialien verwendet werden. Die Messung der katalytischen Aktivität der entwickelten Katalysatoren soll im Unterschied zu anderen Arbeiten nicht nur von Pulvern, sondern im Hinblick auf praxisbezogene Verwendung von Beschichtungen auf verschiedenen Trägern erfolgen. Im Hinblick auf Messung der Aktivität unter realen operativen Bedingungen wird auch die Alterung der Katalysatormaterialien betrachtet. Die Aktivität und Beständigkeit des Katalysatorsystems soll dann durch Regenerationsversuche an einem Motorprüfstand getestet werden.

## 2 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel soll dargelegt werden, wie die Synthese der Rußkatalysatoren im Allgemeinen erfolgt ist, wie die Aktivität des Rußabbrandes gemessen wurde und wie die Katalysatoren untersucht wurden.

### 2.1 Katalysatorherstellung

Die Synthese von Katalysatoren kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Beschrieben sind vorwiegend die Fällungsmethode, die Imprägnierung und die Incipient Wetness – Methode [12, 39, 64, 76]. Das Herstellungsprinzip in dieser Arbeit war die Sol-Gel-Methode, da hiermit neben milden Synthesebedingungen eine homogene Verteilung der Alkalimetalle erreicht werden kann. Bei dem Sol-Gel-Verfahren findet eine hydrolytische Polykondensation statt, bei der durch Hydrolyse die anionischen Gruppen der Precursorverbindungen durch OH<sup>-</sup> ersetzt werden. Die dabei entstehenden Metallhydroxide reagieren dann über Kondensationsreaktionen zu Metalloxidverbindungen:



wobei R ein anionischer bzw. organischer Rest und M das Metall ist [77].

Die Präparation der Dieselmußkatalysatoren in dieser Arbeit entspricht im Prinzip der Synthese von Gläsern über den Sol – Gel – Prozess. Wie bei der amorphen Glasherstellung wird auch hier von einem kieselsäureähnlichen Edukt mit gelösten Metallverbindungen ausgegangen, das über Erhitzen und Wasserentzug eine glasähnliche Beschichtung bildet [78].

Durchführung: im Folgenden ist die Herstellung des Na/SiO<sub>2</sub>(1)-Katalysators beschrieben:

In 15,48 mL destilliertem Wasser werden 5,90 g Natriumnitrat unter Rühren bei Raumtemperatur in einem Schnappdeckelglas gelöst. Nach Zutropfen von 8,64 g Köstrosol K1530 bei Raumtemperatur unter Rühren wird die Suspension für 24 h bei 150°C getrocknet. Kalzinieren bei 500°C für 1h liefert ein weißes, hartes Katalysatormaterial. Anschließendes Mörsern

führt zu einem feinen weißen Pulver. Das Katalysatorpulver wird dann gesiebt, um Partikel gleicher Größe zu erhalten.

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität des Rußabbrandes unter realen Bedingungen wird ein etwa 3 cm x 1 cm großes Stück eines Keramikfilters (Siliziumcarbid, Aluminiumtitanat, Cordierit) in die Katalysatorsuspension getaucht, überschüssiges Material von beiden Seiten abgetupft und der beschichtete Filter für 2h bei 120°C getrocknet. Nach Kalzinieren bei 500°C (1h) werden die beschichteten Filterstücke gemörsert und gesiebt.

Ansätze weiterer Katalysatoren:

Name	Alkalisalz	Siliziumquelle	Molverhältnis AM : Si	FG [%]
K/SiO <sub>2</sub> (1)	KOH	Köstrosol 0730	2 : 1	20
K/SiO <sub>2</sub> (2)	KOH	MTEOS/TEOS	1 : 7,9	15
K/SiO <sub>2</sub> (3)	KNO <sub>3</sub>	Kaliwasserglas	1 : 0,4	14
Na/SiO <sub>2</sub> (1)	NaNO <sub>3</sub>	Köstrosol K1530	1,6 : 1	15
Na/SiO <sub>2</sub> (2)	HCO <sub>2</sub> Na	Levasil100S30%	3 : 1	20
Na/SiO <sub>2</sub> (3)	HCO <sub>2</sub> Na	TEOS	4 : 1	
Na/SiO <sub>2</sub> (4)	NaNO <sub>3</sub>	GPTEs/APTEs	3 : 1	12,6
Na/SiO <sub>2</sub> (5)	HCO <sub>2</sub> Na	Levasil100S30%	4 : 1	12,5
Na/SiO <sub>2</sub> (6)	HCO <sub>2</sub> Na /ZrO <sub>2</sub>	Levasil100S30%	3 : 1	15

## 2.2 Messung der katalytischen Aktivität

Für das Screenen des Rußabbrandes der unterschiedlichen Katalysatoren wurden thermogravimetrische Messungen gemacht. Hierfür stand ein TGA – Gerät der Firma Mettler Toledo(Typ TGA/SDTA 851e) bei dem Industriepartner NANO-X GmbH zur Verfügung.

Unter dem Begriff der „Thermischen Analyse“ (TA) versteht man laut DIN 51005 ([79]) „Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen ist.“

Bei der in der Arbeit verwendeten Thermogravimetrie (TG) wird die Gewichtsänderung der Katalysator – Ruß – Probe bei vorgegebenem Temperatur-Zeit-Programm unter definierten Bedingungen gemessen [79, 80]. Die TGA ist mit einer SDTA gekoppelt, das heißt, dass simultan eine Differenzthermoanalyse stattfindet. Hierbei werden Temperaturänderungen der Katalysator – Ruß – Probe bezüglich einer Referenz als Funktion eines vorgegebenen Temperaturprogrammes gemessen [80].

Abbildung 2-1 zeigt den Aufbau des verwendeten TGA – Gerätes:

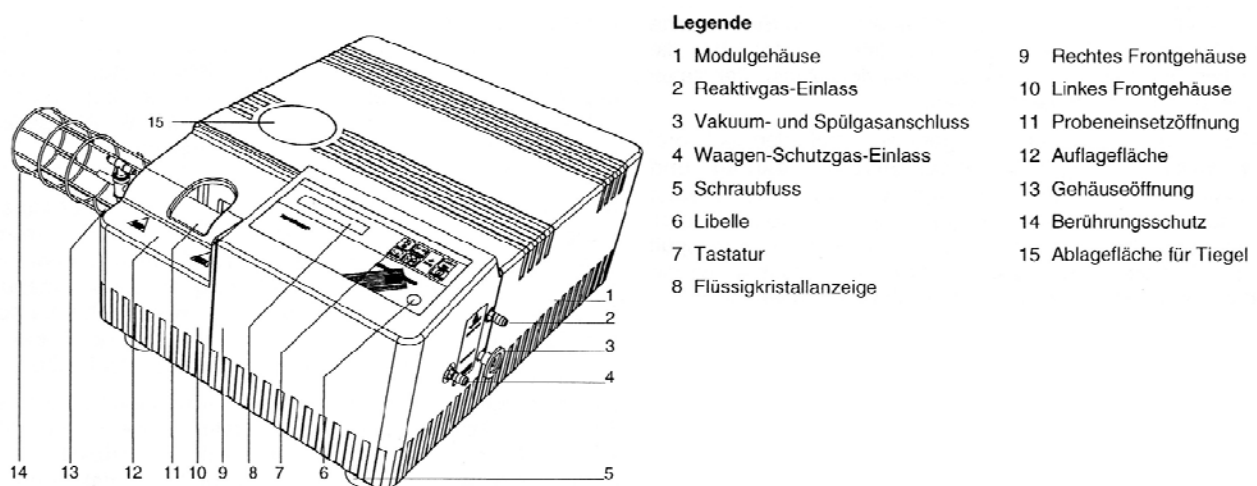


Abb. 2-1: Ansicht des verwendeten TGA/SDTA851e Moduls

In die Öffnung der TGA(11) wird die Probe eingesetzt. In dieser befindet sich eine hochempfindliche Waage, die mit einem Schutzgas (synthetische Luft) gespült wird. Um eine hohe Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wird die Waage thermostatisiert. An die Waage verbunden ist der Tiegelhalter, an dessen Ende der Tiegelträger befestigt ist, auf dem die zu messende Probe abgelegt wird. Hierbei ist darauf zu achten, dass man die Probe (in dem Tiegelgefäß)

vorsichtig aufsetzt, da der Tiegelträger und – halter empfindlich sind. Abbildung 2-2 zeigt den Tiegelträger mit aufgelegtem Tiegel:



**Abb. 2-2: Aufnahme des Tiegelträgers mit aufliegendem Tiegel der TGA**

Rechts ist noch ein Teil des Tiegelhalters zu sehen. Ebenso die Proben temperatursensoren, welche durch die probennahe Anbringung die Messung der Proben temperatur bestimmen, sind zu erkennen. Diese Tiegelträgerkonstruktion wird vom Ofenkörper umschlossen, welcher linkshändig in obiger Abbildung angedeutet ist. Der Ofen ist bei dem TGA/SDTA 851e Modul horizontal angelegt, wodurch störende Strömungseffekte vermieden werden sollen. Ein Ofen temperatursensor misst die Ofentemperatur und regelt mit dem erhaltenen Messsignal die Heizleistung des Ofens. Über den Gasauslass werden sowohl Reaktivgas (synthetische Luft), Schutzgas als auch die eventuell von der Probe entstandenen Gase abgeführt.

Bei den zur TG – Messung verwendeten Proben handelt es sich um Katalysator/Ruß-Mischungen. Hierfür wird das zuvor hergestellte Katalysatorpulver (je nach Untersuchung geträgert oder die reine Beschichtung) mit dem Modellruß PrintexU<sup>®</sup> in einem Verhältnis von 4:1 (w/w) mit einem Spatel locker gemischt (120 mg Katalysatormaterial mit 30 mg Ruß) . Das lockere Mischen mit einem Spatel soll einen sogenannten „loose contact“, also lockeren Kontakt, zwischen Katalysator und dem Modellruß gewährleisten. Dem Kontakt zwischen Katalysator und Ruß wird in der Literatur eine bedeutende Rolle zugeschrieben. Manche katalytische Elemente sind beweglich genug, um deren Aktivität auf der Oberfläche zu verteilen und sich zu weniger reaktiven Kohlenstoffen zu bewegen. Andere katalytische Elemente sind weniger mobil und benötigen einen guten Kontakt mit dem Kohlenstoff. In der Literatur wird neben dem „loose contact“ noch der „tight contact“ beschrieben [40, 41, 54, 62-64]. Dieser enge Kontakt wird durch mechanisches Mahlen von Ruß und Katalysator erreicht. Um verschiedene katalytische Proben miteinander zu vergleichen, soll laut Literatur der enge Kontakt gewählt werden. Da der Kontakt zwischen Ruß und Katalysator in einem Dieselpartikelfilter

als locker beschrieben wird, dient dieser Kontakt-Typ besser zur Untersuchung der katalytischen Aktivität unter realen Bedingungen [41, 50, 64]. Auf Grund späterer Untersuchungen der Katalysatoren in einem Motorprüfstand (siehe Kap. 5.4) wurden die TGA-Proben daher so präpariert, dass ein lockerer Kontakt vorliegt.

Als Verhältnis von Katalysator zu Ruß wurde ein festgelegtes Verhältnis von 4:1 gewählt [43]. Auf Grund der unterschiedlichen Zusammensetzungen von echtem gesammeltem Dieselruß, wurde wegen höherer Reproduzierbarkeit zum Vergleich der Aktivität der verschiedenen Katalysatoren ein Modellruß genommen. Als Modellruß wurde PrintexU<sup>®</sup> gewählt. Hierbei handelt es sich um einen durch Hochtemperaturpyrolyse hergestellten Flammruß, welcher in seinen Eigenschaften denen von echtem Dieselruß am besten entsprechen soll [22, 25, 43].

Die präparierten Katalysator/Ruß – Proben werden dann in einen kleinen Korundtiegel (250 µl) speziell für thermogravimetrische Analysemessungen gegeben und unter Luftatmosphäre (100 ml/min) von 25°C auf 650°C bei einer Heizrate von 15°C/min erhitzt.

Als Messergebnis erhält man dann eine TG-Kurve, die der folgenden Graphik entspricht:

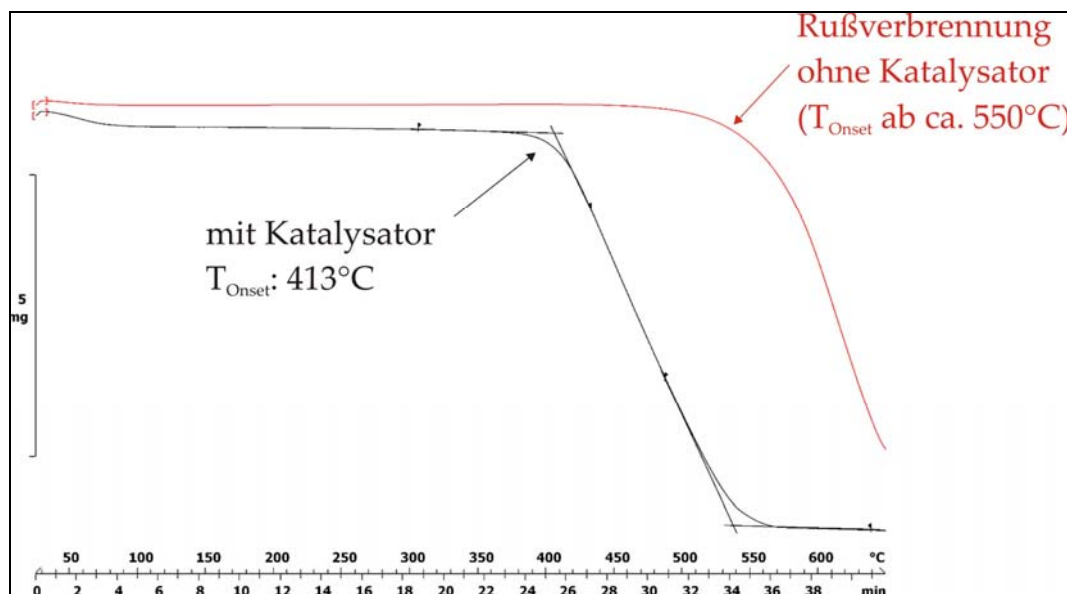


Abb. 2-3: Bestimmung des T<sub>Onset</sub>-Wertes einer Beispiel – TG – Messung

Aufgetragen ist dabei Gewichtsabnahme (in mg) als Funktion der Zeit. Die Gewichtsänderung steht hierbei für die Menge an oxidiertem Ruß. Die charakteristische Größe, welche die Rußabbrandtemperatur darstellt, ist der sogenannte T<sub>Onset</sub>-Wert, der den Anfangspunkt der Rußverbrennung wiedergibt. In Untersuchungen anderer Arbeiten wird oft der T<sub>50</sub>-Wert (Temperatur, bei der 50% des Rußes oxidiert sind) als Kenngröße genommen. Verschiedene Kurvenverläufe würden damit aber den Beginn des Rußabbrandes verfälschen und einen Ver-



gleich der einzelnen Katalysatoren erschweren. Da in der Arbeit ausgewählte Katalysatoren auch noch unter realen Bedingungen geprüft werden sollten, war es zudem wichtig die Anfangstemperatur des Rußabbrandes durch die Katalysatoren herauszufinden, um das Verhalten dieses in Testzyklen, welche bei geringerer Temperatur stattfinden (400°C), zu ermitteln.

## **Charakterisierung der Katalysatoren**

### **2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie <sup>[81-83]</sup>**

Um einer Aufklärung des Katalysemechanismus' näher zu kommen ist eine Charakterisierung der Rußabbrandkatalysatoren erforderlich. Hierfür wurden ausgewählte Katalysatorproben mit Hilfe von Röntgendiffraktometriemessungen untersucht. Ziel der XRD-Untersuchungen war jedoch nicht nur die Strukturaufklärung der eigentlichen Katalysatoren, sondern auch welche Zwischenstufen sich möglicherweise bilden und wie die Edukte mit Ruß reagieren.

Grundlage der Röntgendiffraktometrie ist das Bragg-Brentano-Prinzip. Die Probe wird mit einem Winkel  $\theta$  bewegt, während der Detektor das zu untersuchende Material mit einem Winkel von  $2\theta$  scannt. Durch diese  $\theta$ - $2\theta$ -Bewegung kann so das gesamte Diffraktogramm aufgenommen werden. Als Strahlungsquelle dient die  $\text{CuK}\alpha$  – Strahlung einer Röntgenröhre mit Kupferanode. Über zwei Aperturblenden trifft der Primärstrahl auf die Probe und wird an ihr gestreut. Hinter der Probe befinden sich eine Streustrahlblende und eine Söllerblende als Kollimator. Nach Passieren der Monochromatorblende trifft der Strahl auf einen gebogenen Graphitmonochromator. Ein Szintillationszähler dient als Detektor. Nach beendeter Messung erhält man ein Diffraktogramm, das den Intensitätsverlauf als Funktion des  $2\theta$  – Winkels wiedergibt. Aus der Lage der Intensitätsmaxima werden die Netzebenenabstände bestimmt, aus denen dann die Reflexe zugeordnet werden können.

Für die XRD-Messungen wurden zum einen das SIEMENS D5000 Pulverdiffraktometer und das X'Pert Pro MPD von PANalytical B.V. verwendet ( $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung; 35 kV/26 mA,  $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ). Die Messungen wurden vorwiegend in einem  $2\theta$ -Bereich von  $20 - 70^\circ$  gemessen. Die Phasen wurden unter Verwendung von JCPDS – Dateien zugeordnet.

### **2.2.2 Elektronenmikroskopie** <sup>[39, 84, 85]</sup>

Bei der Elektronenmikroskopie werden Kathodenstrahlen, welche als Wellenbewegungen angesehen werden können, durch Anlagen eines magnetischen Feldes gebündelt. Zur Kontrolle der Elektronenbewegung werden elektromagnetische Linsen verwendet. Durch Abrastern der Oberfläche mit dem primären Elektronenstrahl werden Sekundär- oder Rückstreuelektro- nen freigesetzt, deren Detektion in Zusammenhang mit der Lichtpunktstärke steht (REM). Wird ein Durchlichtbild erzeugt spricht von der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

Die Kopplung der Elektronenmikroskope mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) ermöglicht zusätzlich eine qualitative und quantitative Elementanalyse.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden von Frau Sylvia Kuhn an dem Gerät JEOL JEM 2010 mit gekoppeltem EDX (Detektor Link ISIS Oxford) am Institut für Neue Materialien durchgeführt.

### **2.2.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie** <sup>[86-88]</sup>

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist eine oberflächenanalytische Methode, die Informationen über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche, über die Bindungsverhältnisse und den Oxidationszustand der Elemente liefert. Hierfür wird der photoelektrische Effekt ausgenutzt, bei dem Elektronen nach elektromagnetischer Strahlung aus den inneren Orbitalen freigesetzt werden. Da Rumpfelektronen eine elementspezifische Bindungsenergie haben, kann hieraus ein Energiespektrum erzeugt werden, wobei die Intensität einer Photoemissionslinie der detektierten Photoelektronenanzahl entspricht.

Die XPS – Messungen in dieser Arbeit wurden im Institut für Experimentalphysik der Universität des Saarlandes von Herrn Dr. F. Müller am Spektrometer des Typs MK II der Firma VG Escalab durchgeführt.

### **2.2.4 Rasterkraftmikroskopie** <sup>[89-91]</sup>

Bei der Rasterkraftmikroskopie, welche einer Form der Rastensondenmikroskopie ist, wird die Probe von einer piezoelektrisch verstellbaren Messsonde in geringem Abstand abgetastet, wobei hierbei auftretende Wechselwirkungen (lang- oder kurzreichweitige) zwischen Probe und Sonde zu einer Auslenkung der Messspitze (sog. Cantilever) führen. Eine Änderung des

reflektierten Laserstrahls, welcher auf den Cantilever gerichtet ist, wird aufgezeichnet und ausgewertet. Die Bewegung der (x- y-) Ebene stellt den Bildaufbau dar.

Die AFM-Messung einer Probe wurde von Dr. H. Gao am Institut für Experimentalphysik (Prof. Dr. Hartmann) mit Hilfe des MultiMode – Rastersondenmikroskop durchgeführt.

## **Gliederung der Ergebnisse und Diskussion**

Im Rahmen dieser Dissertation wurden in Zusammenarbeit mit der NANO-X GmbH zahlreiche Proben hergestellt und auf ihre Aktivität überprüft. Neben der Entwicklung von edel- und übergangsmetallfreien Katalysatoren waren auch die mechanistischen Vorgänge von Interesse. Die Arbeit gliedert sich daher in mehrere Teile. Im ersten Abschnitt wird dargestellt, welche Alternativen für Edel- und Übergangsmetall Katalysatoren verwendet wurden, wie signifikant deren Aktivität war und wie die Funktionalität der entwickelten Katalysatoren zu erklären ist. In einem weiteren Kapitel wird dann beschrieben, durch welche Faktoren die katalytische Aktivität beeinflusst wird. Im Anschluss daran folgt ein Kapitel, welches die Wirksamkeit der Katalysatoren unter realen Anwendungen beschreibt.

## **3 Katalysatoren und deren Charakterisierung**

### **3.1 Katalysatorscreening und – aktivität**

Die Entwicklung von aktiven Dieselerußkatalysatoren ist schon seit geraumer Zeit von großem Interesse. Der Einsatz von Edel- oder Übergangsmetallkatalysatoren (Pt, Pd, Rh, Cer u.a.) ist auf Grund der Rußoxidation bei tiefen Temperaturen noch immer Stand der Technik [74, 92-95]. Begrenzte Verfügbarkeit, unerwünschte Oxidation von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> und hohe Kosten dieser Materialien sorgen jedoch dafür, dass nach besser verfügbaren, günstigeren und auch weniger toxischen Stoffen (als zum Beispiel Vanadium – oder Chromverbindungen) gesucht wird. Als gute Kandidaten hierfür gelten Alkaliverbindungen [22, 44, 48, 52, 62, 65, 96, 97]. Obwohl der positive Effekt von Alkalimetallverbindungen oft in der Literatur beschrieben ist, werden die Alkalimetallsalze in den Untersuchungen meist nur als Promotor und nicht als aktive Hauptkomponente verwendet [72, 73, 98]. Um zu untersuchen, inwiefern schon die Alkalimetallsalze als alleinige Komponente aktiv in der Rußoxidation agieren, wurde die Aktivität einiger Verbindungen ermittelt.

Da die Alkalimetallsalze einen geringen Schmelzpunkt haben und bei höherem Erhitzen sublimieren, konnten diese nicht einfach als Pulver mit Hilfe von TGA gemessen werden. Um dennoch die Aktivität allein der Salze beurteilen zu können, wurden diese auf ein Stück eines Aluminiumtitanatfilters aufgetragen. Hierzu wurden wässrige Lösungen der Alkalimetallsalze hergestellt und der AlTi-Filter darin eingetaucht. Nach der Tauchbeschichtung wurden die Filterstücke wie im experimentellen Teil beschrieben getrocknet und getempert. Nach Mör-

ern des beschichteten AlTi erhielt man ein weißes Pulver. Dieses wurde dann mit einem Verhältnis von 4:1 mit dem Modellruß PrintexU<sup>®</sup> locker gemischt. Die Zugabe von schon geringsten Mengen Ruß bewirkt, dass die zu messende Probe schwarz wird.

Die fertige Katalysator/Ruß-Mischung konnte nun mit Hilfe der TGA untersucht werden.

Üblicherweise wurde ein Temperaturprogramm gewählt, welches von Raumtemperatur mit 15°C/min auf 650°C gefahren ist. Hat der Ofen die Temperatur erreicht, wird die Messung beendet und die Ofenkammer kühlt langsam ab. Auf Grund eines fehlenden Probensamplers wurden die Materialien nacheinander einzeln vermessen.

Tabelle 3-1 zeigt die ermittelten  $T_{\text{Onset}}$ -Werte der Thermogravimetrie-messung einiger Alkalisalze:

**Tabelle 3-1:  $T_{\text{Onset}}$ -Werte verschiedener Alkalimetallsalze**

<b>Alkalisalze</b>	<b><math>T_{\text{Onset}}</math> [°C]</b>
Natriumnitrat	410
Natriumhydroxid	443
Natriumformiat	439
Kaliumnitrat	412
Cäsiumacetat	403
Cäsiumformiat	387

Um zu sehen, ob es einen Unterschied der Rußabbrandtemperatur innerhalb der Alkalimetalle gibt wurden ausgewählte, leicht verfügbare Salze von Natrium, Kalium und Cäsium verwendet. Generell ist aus Tabelle 3-1 zu erkennen, dass alle verwendeten Salze eine Aktivität zeigen. Wie zuvor beschrieben, gilt der  $T_{\text{Onset}}$ -Wert als charakteristische Größe, um den Rußabbrand zu beschreiben, da an diesem Punkt die Oxidation des Rußes einsetzt. Je geringer dieser Wert ist, desto früher setzt also der Rußabbrand ein, was als Maß für die katalytische Aktivität genommen wird. Der Grund hierfür ist, dass bei nicht-katalytischer Rußoxidation dieser erst bei 600°C reagiert. Da diese Temperatur jedoch bei gewöhnlichen Motorbedingungen nicht erreicht wird, ist das Ziel jeglicher Entwicklung von Dieseldieselrußkatalysatoren, ein Material zu finden, welches die Temperatur des Rußabbrandes herabsetzt.

Die  $T_{\text{Onset}}$ -Werte zeigen, dass es selbst innerhalb dieser einfachen Alkalimetallsalzreihe eine Varianz von bis  $60^{\circ}\text{C}$  gemessen wird. Außerdem ist eine klare Tendenz in der Aktivität in folgender Ordnung zu erkennen:  $\text{Cs} > \text{K} > \text{Na}$ . Die Messung von Cäsiumformiat zeigt einen  $T_{\text{Onset}}$ -Wert von  $387^{\circ}\text{C}$  und galt somit als aussichtsreicher Kandidat für spätere Untersuchungen. Aus Tabelle 3-1 ist ebenso ersichtlich, dass es auch innerhalb der Alkalimetalle Unterschiede gibt. So ist Natriumnitrat um  $30^{\circ}\text{C}$  katalytisch aktiver als Natriumhydroxid. Inwiefern die Alkalimetalle und die entsprechenden Anionen eine Rolle spielen, wird in Kapitel 4.2 und 4.3 näher beschrieben.

Diese Anfangsmessungen einfacher Salze zeigen bereits deren katalytische Funktionalität. Es konnte somit nachgewiesen werden, dass Alkalimetallverbindungen nicht nur als Promotor in einer katalytisch aktiven Verbindung eingesetzt werden können, sondern auch als aktive Hauptkomponente eine Rolle spielen.

Der eigentliche Begriff der Katalysatoren bezeichnet ein ganzes System, das neben der eigentlichen aktiven Komponente auch den Keramikträger, einen Washcoat und mögliche Stabilisatoren enthält [39, 45]. Der sogenannte Washcoat, meist ein  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ , enthält die aktiven Katalysatorkomponenten und legt sich um die Keramikwände des Filters. Er dient damit zum einen als Trägersubstanz für die eigentliche katalytisch aktive Komponente, zum anderen zur Vergrößerung der Oberfläche. Um dies zu erreichen, wurde in dieser Arbeit ein anderes Vorgehen gewählt. So deuteten die guten Vorversuche mit den Alkalimetallsalzen darauf hin, dass einige Salze auch gute katalytische Materialien sind, wenn sie in ein Trägermaterial eingebettet sind. Als Trägersubstanzen wurden in dieser Arbeit Siliziumsole verwendet. Dadurch sollte ein besseres Benetzen des Filtermaterials erreicht und aktive Komponenten, welche in dem Sol gelöst sind, homogener verteilt werden. Durch Verwendung von Siliziumsolen entsteht mit den Alkalimetallverbindungen ein glasartiges Material. Diese glasartige Matrix soll ähnlich wie in der Literatur<sup>[50, 56]</sup> beschrieben als Diffusionsbarriere wirken und zudem verhindern, dass Alkalimetalle durch Evaporation verloren gehen und somit an Aktivität verlieren. Durch das Einbinden der aktiven Verbindungen in eine Silikatmatrix soll außerdem eine höhere Temperaturstabilität erreicht werden.

Häufig wird bei der Verwendung von Alkalimetallen als Promotoren berichtet, dass die Kationen der Verbindungen einen Effekt auf die katalytische Aktivität bewirken [22, 55, 64, 99]. Hierbei werden meist gleiche Katalysatorgrundsysteme verwendet, welche dann lediglich mit entsprechenden Metallen variiert werden. Dieser Austausch der Alkalimetalle ist tatsächlich

von Bedeutung und hat auch innerhalb dieser Arbeit zu interessanten Ergebnissen geführt (Kapitel 4.2) Auf Grund unterschiedlicher Katalysatorsysteme, die trotz ihrer Verschiedenheit ähnlich gute Aktivitäten zeigen, müssen jedoch noch andere Effekte als das eingesetzte Metall eine Rolle spielen. In dieser Arbeit wurde über Synthese vieler Katalysatorproben und Messung deren Aktivität über TGA festgestellt, dass auch die Anionen einen Einfluss auf die katalytische Aktivität haben, da sie die homogene Verteilung in der Silikatmatrix kontrollieren. Hierbei scheinen zwei Dinge wichtig zu sein: zum einen wird das Sol während des Trocknungsvorganges durch Kontrolle des pH-Wertes stabilisiert. Zum anderen scheint es je nach Anion eine Wechselwirkung mit dem Ruß zu geben, der die Bildung von aktiven Verbindungen (Alkali – Kohlenstoff – Komplexe) behindert [100].

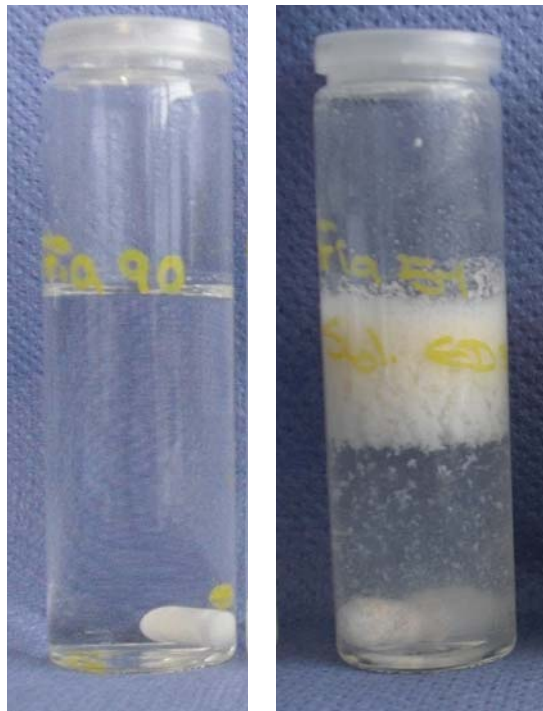
Die Zusammenarbeit mit der NANO-X GmbH ermöglichte in dieser Arbeit das Zurückgreifen auf verschiedene Ausgangsmaterialien. Auf Grund der vorliegenden Kenntnisse hinsichtlich der Nanochemie und Beschichtungsmaterialien konnten so einige Erfahrungswerte in das Projekt und in die Synthese miteinfließen. Die vielen hergestellten und auf ihre Aktivität getesteten Katalysatoren können grob in drei Katalysatorsysteme unterteilt werden, bei denen unter anderem auch verschiedene Gruppen von Anionen aufgegriffen sind, um deren unterschiedlichen Katalysemechanismus zu beschreiben:

**Tabelle 3-2: Übersicht über unterschiedliche Katalysatorsysteme**

<b>Katalysator</b>	<b>Alkalisalze</b>	<b>Siliziumsol</b>	<b>T<sub>Onset</sub> [°C]</b>
K/SiO <sub>2</sub> (1)	KOH	Köstrosol 0730	402
Na/SiO <sub>2</sub> (1)	NaNO <sub>3</sub>	Köstrosol K1530	408
Na/SiO <sub>2</sub> (2)	HCO <sub>2</sub> Na	Levasil 100S/30	413

Die verwendeten Siliziumdioxide in dieser Arbeit sind zumeist Siliziumdioxidsuspensionen, welche häufig für Anwendungen in der Nanochemie verwendet werden (genaue Angaben hierzu siehe Anhang). Auf Grund der engen Zusammenarbeit war es daher wohlerwogen, praxisrelevante Chemikalien zu verwenden. Die Siliziumoxidsuspensionen unterscheiden sich dabei u.a. in ihrem pH-Wert, dem Feststoffgehalt, der Partikelgröße, der spezifischen Oberfläche und der Ionigenität. Auf den Einfluss der verschiedenen Siliziumdioxidsole wird in Kapitel 4.3 näher eingegangen. Bei der Entwicklung der einzelnen Katalysatoren war es daher wichtig auf die unterschiedlichen Eigenschaften zu achten. So war es bei einigen Stoffen nicht möglich eine homogene Suspension zu erhalten. Manche SiO<sub>2</sub>-Materialien, zum Beispiel Syloid ED30, haben sich nicht in der Salzlösung gelöst, es kam zu Ausflockungen und nach

und nach haben sich zwei Phasen gebildet (Abb. 3-1). Ein Bild der Vorversuche eines klaren Katalysatorsystems(hier mit Ludox HSA) ist in Abbildung 3-1 ebenfalls dargestellt:



**Abb. 3-1: Aussehen verschiedener Ansätze; links: klare Lösung des Katalysatorsystems, rechts: Ausflocken des Siliziumdioxids und Zweiphasenbildung**

Für ein basisches Katalysatorsystem wurde zu Beginn der Arbeit Kaliumhydroxid als Alkalisalz verwendet. Untersuchungen mit Kalium wurden mehrfach in der Literatur beschrieben [33, 49, 54, 59-61, 98]. Das verwendete Kaliumsalz dient hierbei allerdings stets als Promotor, der die eigentliche aktive Komponente unterstützen soll. Für die Verwendung von Kaliumhydroxid wurde als entsprechendes Kieselöl Köstrosol 0730 verwendet, welches ein pH von 9.5 – 10.3 hat. Bei der Synthese entstand eine klare Lösung, welches nach Trocknen und Tempern ein weißes Pulver ergab.



Folgende Abbildung zeigt die TG – Messung eines tauchbeschichteten Siliziumcarbid – Filters:

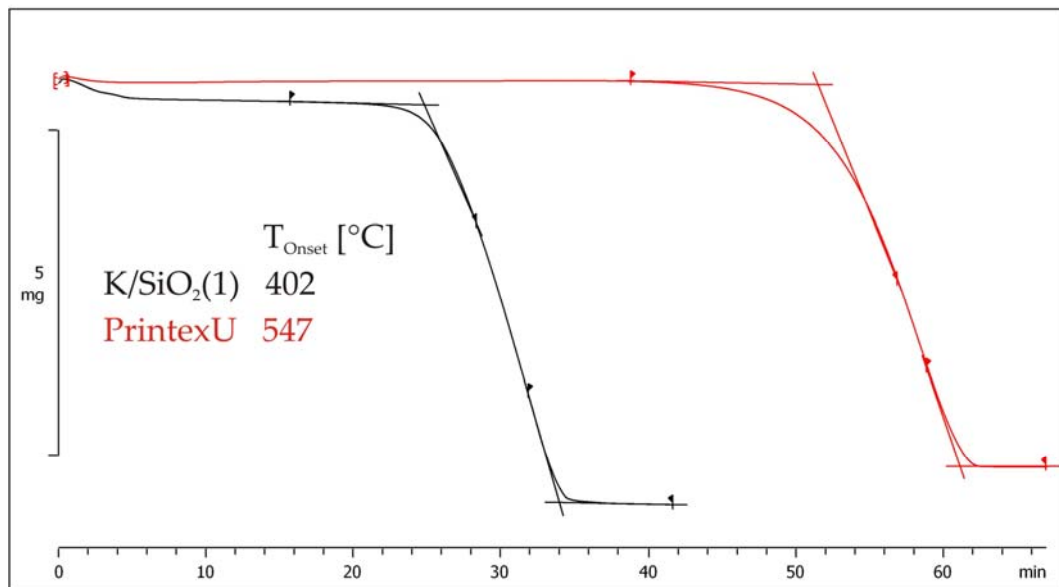
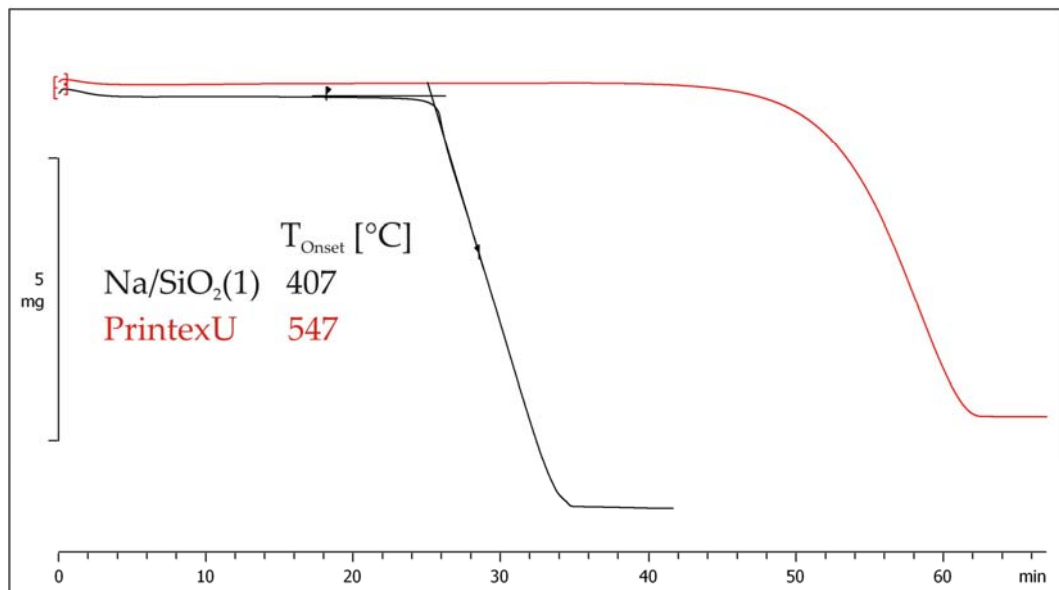


Abb. 3-2: TGA des K/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysators

In Abbildung 3-2 ist zum besseren Vergleich auch der Verlauf des Rußabbrandes ohne Katalysator zu sehen (rot). Als Onset – Temperatur des K/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysators wurde durch Tangentenanlegung ein Wert von 402°C bestimmt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Rußabbrand mit Hilfe des Katalysators zu tieferen Temperaturen hin verschoben wird. Der Temperaturunterschied zwischen katalysiertem und unkatalysiertem Rußabbrand beträgt dabei 145°C.

Dieses Ergebnis warf die Frage auf, ob auch andere Materialien eine solch gute Aktivität aufweisen. Da in den Vorversuchen auch die Natriumsalze eine hohe Aktivität gezeigt haben, wurde nun Natrium statt Kalium verwendet. Für die Herstellung eines sauren Systems wurde auf Köstrosol K1530 (pH = 3.5 – 4.5) in Natriumnitrat zurückgegriffen. Auch hier entstanden ein gut dispergiertes System und ein weißes Pulver, welches als Beschichtung auf einem SiC-Filter mit Modellruß folgenden Aktivitätsverlauf zeigte:



**Abb. 3-3: TGA des Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Systems**

Wie aus Abbildung 3-3 ersichtlich, sorgt auch dieser Katalysator für einen früheren Rußabbrand. Hier zeigt sich nun auch, dass eine Einbettung des Alkalimetalls in Siliziumdioxid zu keinem Verlust in der katalytischen Aktivität führt. Durch spätere Alterungsversuche sollte hierdurch auch eine Stabilisierung durch die Silikamatrix bewiesen werden (siehe Kapitel 5.1).

Zusätzlich zu den sauren und basischen Katalysatoren wurden auch Katalysatoren hergestellt, die kohlenstoffbasierte Alkalisalze enthalten. Unter den getesteten Alkalisalzen erwies sich hierbei neben Cäsium Natriumformiat als besonders geeignet. Für eine gute Löslichkeit wurde als Kieselsol ein Levasil verwendet. Im Unterschied zu den anderen Katalysatoren weisen die Katalysatoren, die Natriumformiat enthalten, nach Tempern eine Graufärbung auf, was auf die Organik in der Probe hinweist. Auch die Beschaffenheit ist anders. Während die anderen Katalysatormaterialien eine harte, glasartige Beschaffenheit haben, konnte mit Katalysatoren aus Natriumformiat leichter gearbeitet werden.

Wie aus Abbildung 3-4 zu erkennen, zeigt auch dieses Katalysatorsystem eine gute katalytische Aktivität:

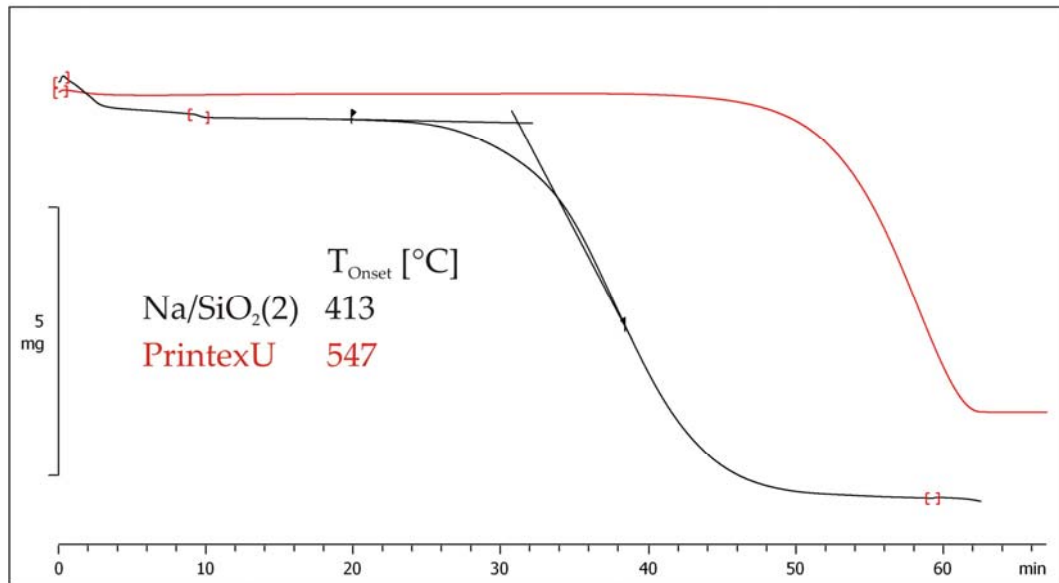


Abb. 3-4: TGA des Na/SiO<sub>2</sub>(2)-Katalysators

Verglichen mit den anderen Katalysatoren ist hier der  $T_{\text{Onset}}$ -Wert um ca. 5°C geringer, zeigt jedoch einen etwas flacheren Kurvenverlauf. Die Abnahme im Gewicht zu Anfang der Messung (bis 10 min) lässt sich auf den Verlust von restlichem Wasser, das zwischen dem Tempern und der Messung in die Probe gelangt ist, zurückführen. Verglichen mit der thermogravimetrischen Messung des reinen Natriumformiats (Tabelle 3-1) ist hier ein deutlich besserer Rußabbrand zu erkennen, was auf eine bessere Verteilung in dem Trägermaterial vermuten lässt.

Schon diese knappe Auswahl an hier dargelegten Katalysatoren zeigt, dass selbst unterschiedliche Systeme ähnlich gute katalytische Aktivität zeigen. Vereinfacht lässt sich sagen, dass ein Katalysator folgendermaßen aufgebaut ist:

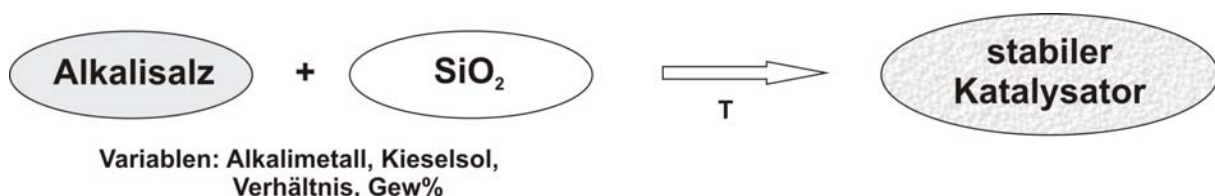


Abb. 3-5: allgemeiner Aufbau des Katalysators

Diese Variabilität innerhalb der Katalysatormaterialien und die gute Aktivität vieler Katalysatoren sind aus industrieller Hinsicht als positiv zu erachten, da aus gut verfügbaren und kos-

tengünstigen Edukten ein guter Katalysator hergestellt werden kann. Dennoch bleibt die Frage nach der eigentlichen aktiven Komponente des Systems und nach welchen Reaktionen der Mechanismus ablaufen könnte. Um dieser Fragestellung näher auf den Grund zu gehen, wurden sowohl ausgewählte Katalysatoren als auch bestimmte Alkalimetallsalze weiter charakterisiert.

## 3.2 Katalysatoranalyse

### 3.2.1 Charakterisierung ausgewählter Katalysatoren

Zur Untersuchung aktiver Katalysatoren wurden Katalysatoren verwendet, welche auf Grund unterschiedlicher Alkalimetalle und Anionen das Spektrum der verwendeten Edukte umfassen. Das Ziel war es durch geeignete vorhandene Methoden herauszufinden, welche Phasen wann entstehen und ob durch etwaige Unterschiede in der Struktur die unterschiedliche Aktivität zu erklären ist.

Nachstehende Abbildung zeigt das Röntgendiffraktogramm des  $\text{K/SiO}_2(1)$  – Katalysators aus Tabelle 3-2:

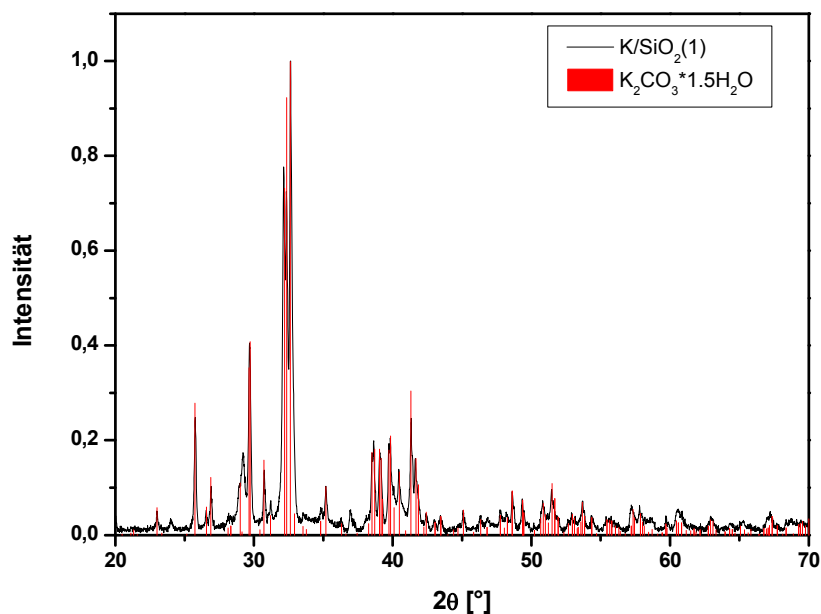


Abb. 3-6: XRD des  $\text{K/SiO}_2(1)$ -Katalysators

An Abb. 3-6 lässt sich durch den starken Untergrund des glasartigen Katalysators der amorphe Charakter erkennen. Hierdurch ist eine exakte Phasenbestimmung schwierig. Der Großteil der Signale entspricht Kaliumcarbonathydrat. Da es sich um kohlenstofffreie Edukte han-

delt, stammt der Kohlenstoff vermutlich aus der  $\text{CO}_2$  – Umgebung. Andere Phasen lassen sich nicht eindeutig zuordnen. Auch Siliziumdioxid ist an sich nicht nachweisbar, ist jedoch vermutlich für den amorphen Untergrund verantwortlich. Auf die Entstehung von Carbonaten, welche auch in der Literatur<sup>[22, 101, 102]</sup> beschrieben wird, wird in Kapitel 3.2.3 näher eingegangen.

Der Katalysator basierend auf Natriumnitrat zeigt scharfe Reflexe, die Natriumnitrat zuzuordnen sind. Auch hier sind keine Trägersignale zu erkennen.

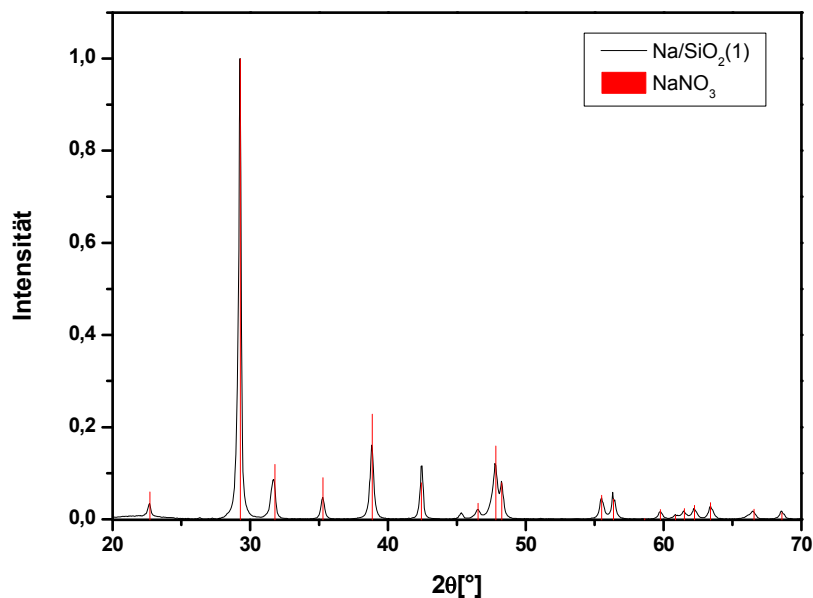


Abb. 3-7: XRD des Na/SiO<sub>2</sub>(1) - Katalysators

Das Vorliegen von Natriumnitrat nach Kalzinieren bei 500°C erscheint zunächst ungewöhnlich. Laut Literatur soll eine Zersetzung des Natriumnitrates bei 380°C erfolgen, daher werden Nitrate auch häufig in der Katalyse eingesetzt [103]. Auffällig ist auch hier wieder das Fehlen von Trägersignalen, was auf die amorphe Struktur des SiO<sub>2</sub> zurückzuführen ist. Wird das Katalysatormaterial bei höheren Temperaturen getempert (750°C), so ändert sich dies und eine Umwandlung in Natriumsilikat erfolgt (restliche kleinere Reflexe lassen sich nicht eindeutig zuordnen):

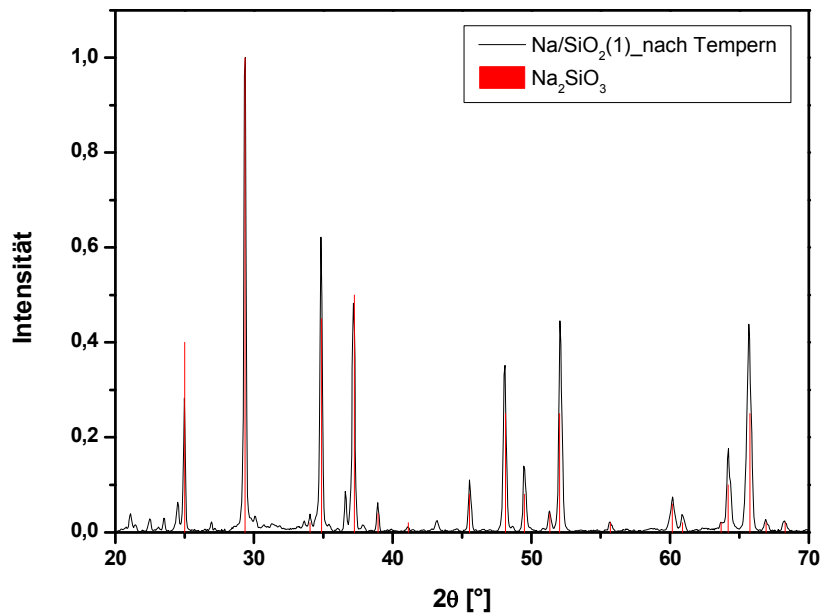


Abb. 3-8: XRD des bei 750°C getemperten Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysator

Zur Behebung des amorphen Charakters des Köstrosols wurde für ein Natriumhydroxidbasiertes Katalysatorsystem anstatt Köstrosol K1530 reines Siliziumdioxid verwendet. Das Siliziumdioxid hatte sich in der wässrigen Natriumhydroxidlösung jedoch nicht gelöst. Dennoch wurde die inhomogene Suspension eingetrocknet (24h bei 130°C) und getempert (1h bei 500°C). Abbildung 3-9 zeigt das Röntgendiffraktogramm:

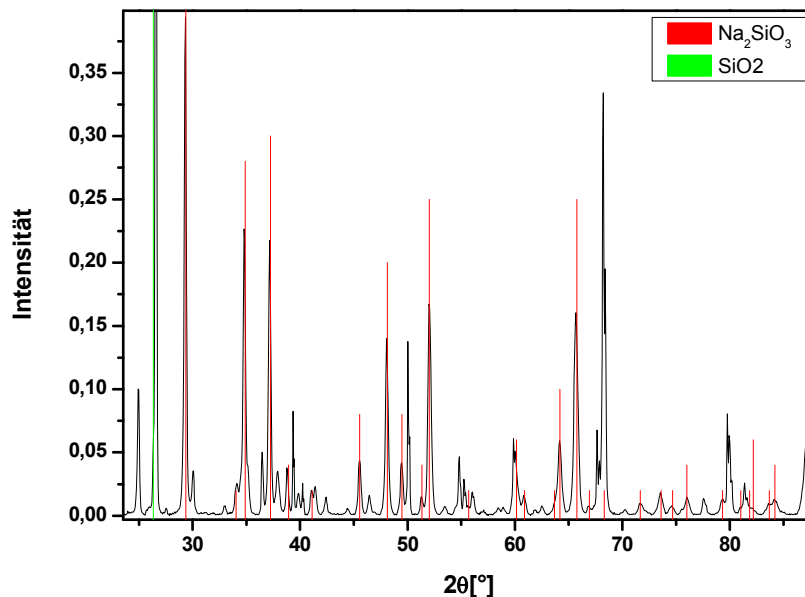
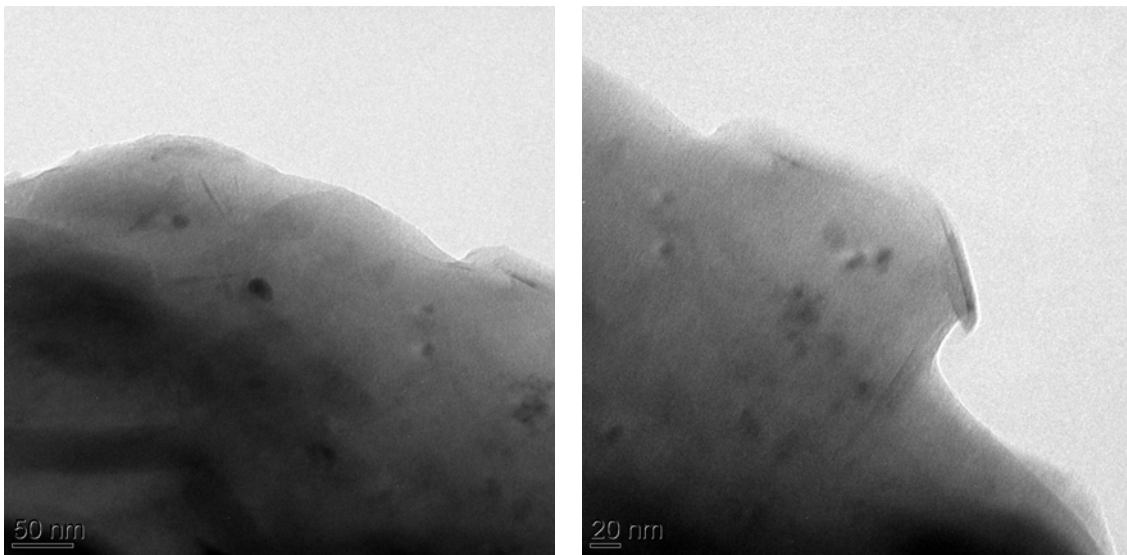


Abb. 3-9: XRD – Messung des NaOH in reinem SiO<sub>2</sub>

Die Thermogravimetrische Analyse der Ruß/Katalysator – Mischung zeigt wie erwartet einen guten T<sub>Onset</sub> – Wert von 408°C. Trotz der schlechten Löslichkeit des SiO<sub>2</sub> in NaOH hat wäh-

rend des Kalzinierens eine Reaktion stattgefunden. Im Vergleich zu den Katalysatoren, bei denen kommerziell erhältliche Siliziumsole verwendet wurden, weist dieser Katalysator kristallines Verhalten auf. Alle Reflexe können nicht zugeordnet werden. Natriumsilikat ist jedoch eine entstandene Verbindung des hergestellten Materials. Wie zu erwarten ist somit das Fehlen von Siliziumreflexen in den vorangegangenen XRD – Messungen auf den amorphen Charakter des Siliziumdioxidsols zurückzuführen.

Zur Ansicht der Partikelverteilung und Größenbestimmung wurde eine TEM – Messung des Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysators als Suspension gemacht. Die Bilder zeigen eine eher breitflächige Matrix und keine homogen verteilten Partikel. Betrachtet man die Bilder Abbildung 3-10 jedoch genau, so kann man in dieser Matrix sehr kleine Teilchen erkennen:



**Abb. 3-10: TEM – Bilder des Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysators**

Diese sehr kleinen Kristallite sind ein Indiz dafür, dass das Katalysatormaterial leichter schmelzen kann und somit – wie in der Literatur beschrieben – geschmolzene Alkaliverbindungen als aktive Komponente entstehen [104, 105].

Zur Elementaranalyse der Probe wurde eine EDX-Messung durchgeführt (Abb. 3-11)

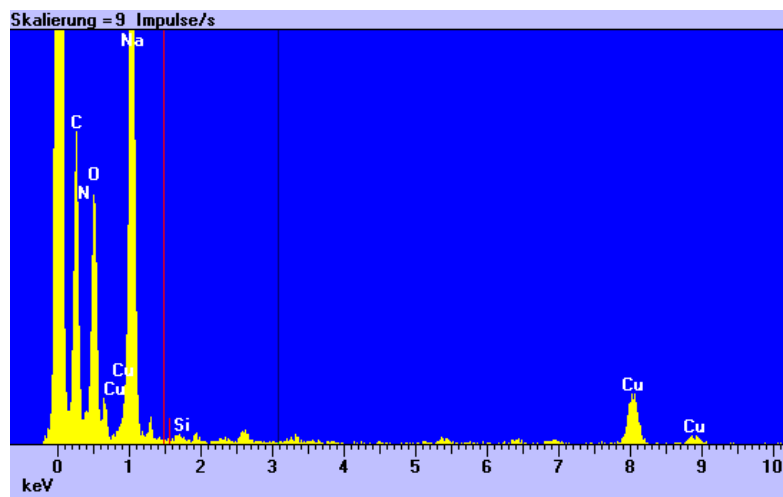


Abb. 3-11: EDX – Messung des Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysators

Die Kohlenstoff- und Kupfersignale stammen vom Probenträger bzw. dem Graphitnetz, welche bei einer TEM – Messung verwendet werden. An dem gemessenen Punkt wurde offenbar eine Stelle getroffen, die kein Silizium enthält. Man sieht ein intensives Signal von Natrium, das zusammen mit dem Stickstoff- und Sauerstoffpeak zu dem verwendeten Natriumnitrat passt.

Zur Ansicht der Oberfläche und Struktur des Katalysators als katalytische Beschichtung wurde ein Siliziumcarbidfilter mit der Suspension des Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysators tauchbeschichtet.

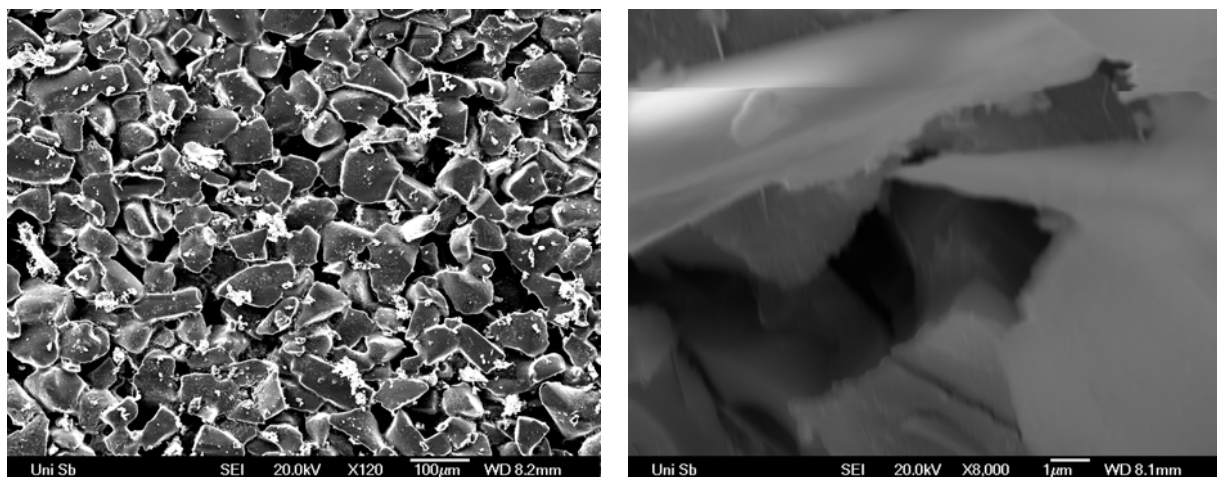


Abb. 3-12: REM – Messung des Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysators

Im linken Bild sieht man die 120-fache Vergrößerung des SiC – Filters. Man erkennt die gleichmäßige Beschichtung (hell) des Filters (grau) mit nur geringen Ausblühungen. Die vergrößerte Abbildung rechts gibt eine blattartige Struktur der Katalysatorbeschichtung wieder.



EDX – Messungen der katalytischen Beschichtung weisen wie erwartet Signale von Natrium, Sauerstoff und hier auch einen hohen Gehalt an Silizium auf:

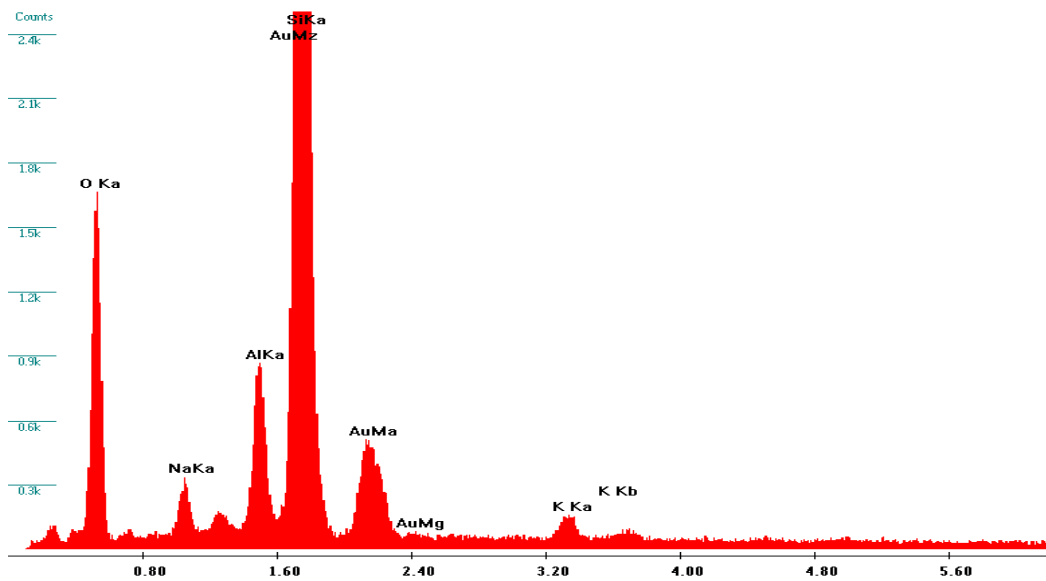


Abb. 3-13: EDX – Messung des Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysator als Beschichtung auf einem SiC-Filter

Auffällig ist der hohe Anteil an Aluminium an dieser Stelle. Zur Überprüfung des Ursprungs wurde auch das als Siliziumsol verwendete Köstrosol K1530 mit Hilfe von EDX gemessen. Diese Messung hat die Vermutung durch Aufweisen eines Aluminiumsignals bestätigt. Dieser Aluminiumanteil hat jedoch keinen negativen Einfluss auf die Katalysatoraktivität. Im Gegensatz zu dieser Arbeit, wo Siliziumdioxid als Trägermaterial verwendet wird, wird in Untersuchungen anderer meist Aluminiumoxid als Träger verwendet, welcher die Funktion von Katalysatoren nur unterstützt.

Durch die ersten katalytischen Vortests mit den Salzen wurde festgestellt, dass auch die Formiate eine gute Aktivität zeigen. Um auch diese zu testen, wurden einige Katalysatoren bestehend aus Natriumformiat in verschiedenen Siliziumdioxiden hergestellt. All diese Katalysatoren weisen nach Trocknen und Tempern eine Graufärbung auf und sind im Gegensatz zu den anderen Katalysatoren nicht typisch glasartig, sondern sind leicht weiterzuverarbeiten. Ein auf Natriumformat – basierender Katalysator wurde anstelle von den üblichen Siliziumsolen mit TEOS hergestellt. Auf Grund der Graufärbung lag die Vermutung nahe, dass diese durch metallische Komponenten bedingt ist und diese Materialien eine UV/Vis – Absorption zeigen müssten. Um dem nachzugehen, wurde sowohl eine UV/Vis – als auch eine Raman – Messung dieser Na/SiO<sub>2</sub>(3) – Probe durchgeführt:

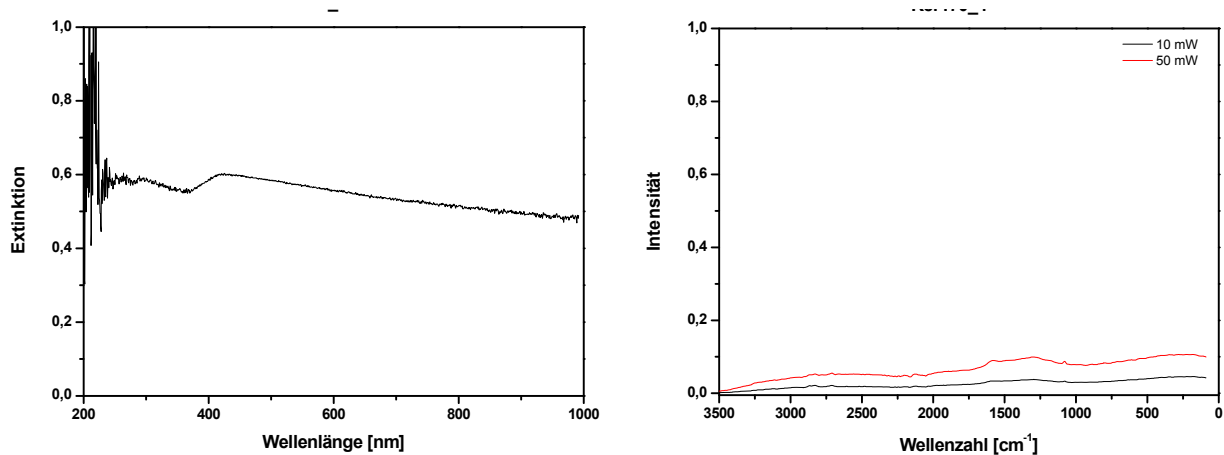


Abb. 3-14: links: UV/Vis – Messung, rechts: Raman – Messung des Na/SiO<sub>2</sub>(3) – Katalysator

Aus oben stehender Abbildung ist ersichtlich, dass das Material keine UV/Vis-Absorption zeigt. Auch die Raman – Messung lieferte keine Ergebnisse. Zum Vergleich wurde auch eine UV/Vis – und Raman – Messung mit dem Na/SiO<sub>2</sub>(1)-Katalysator durchgeführt:

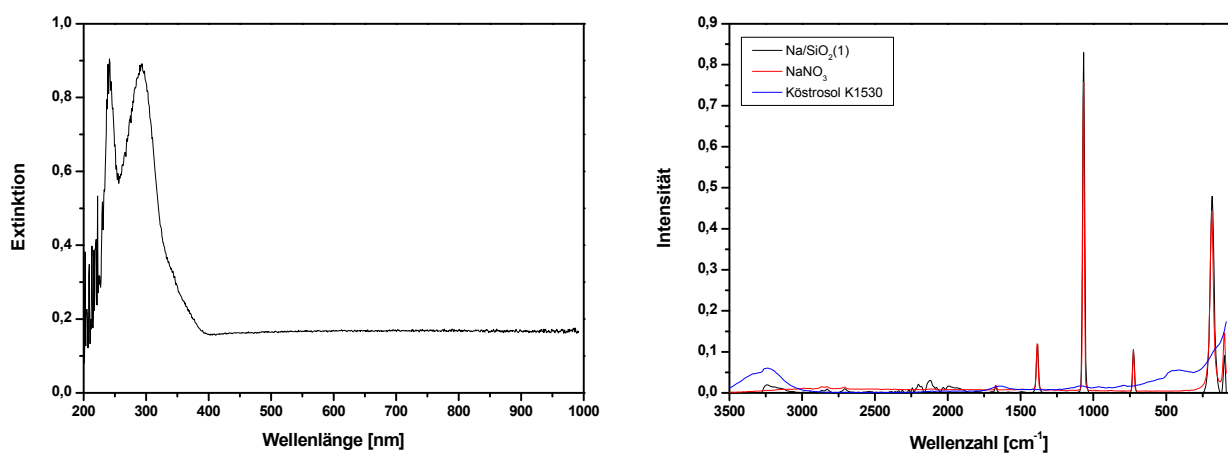
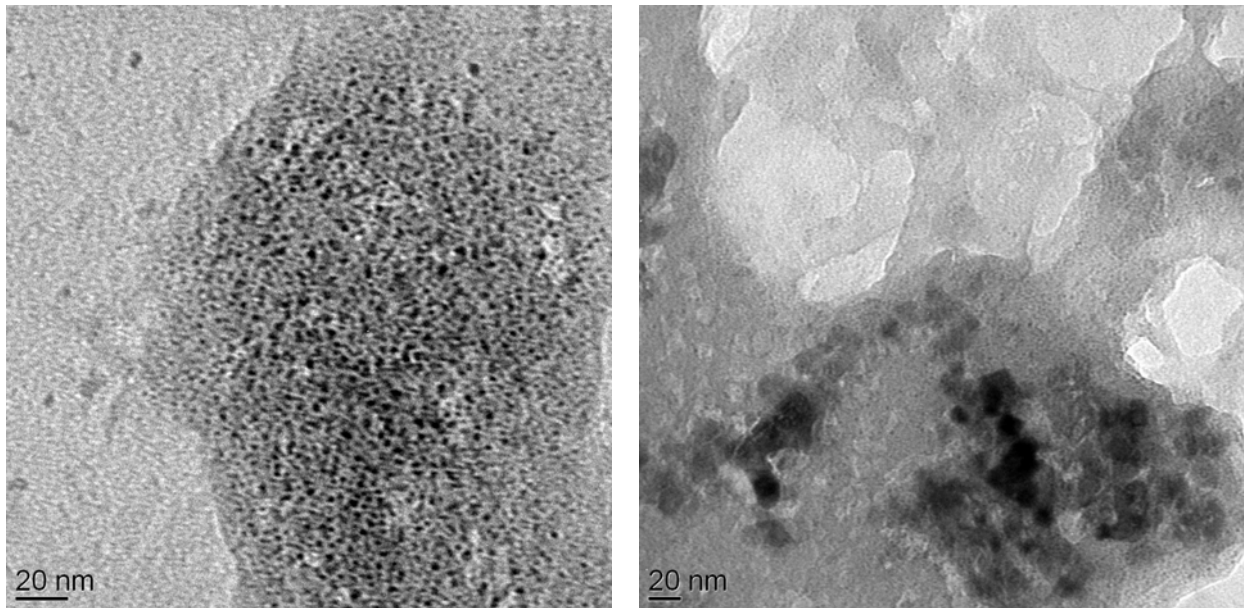


Abb. 3-15: links: UV/Vis – Messung, rechts: Raman – Messung des Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysator

An linker Abbildung ist nun deutlich eine Absorption zu erkennen. Eine Bestätigung der vorherigen Messungen ist die Raman – Messung. Auch hier sind deutlich die Signale des Natriumnitrats sichtbar. Silizium – Peaks sind nur gering zu erkennen, verglichen mit dem Profil des Köstrosols ist dies jedoch nicht absonderlich.

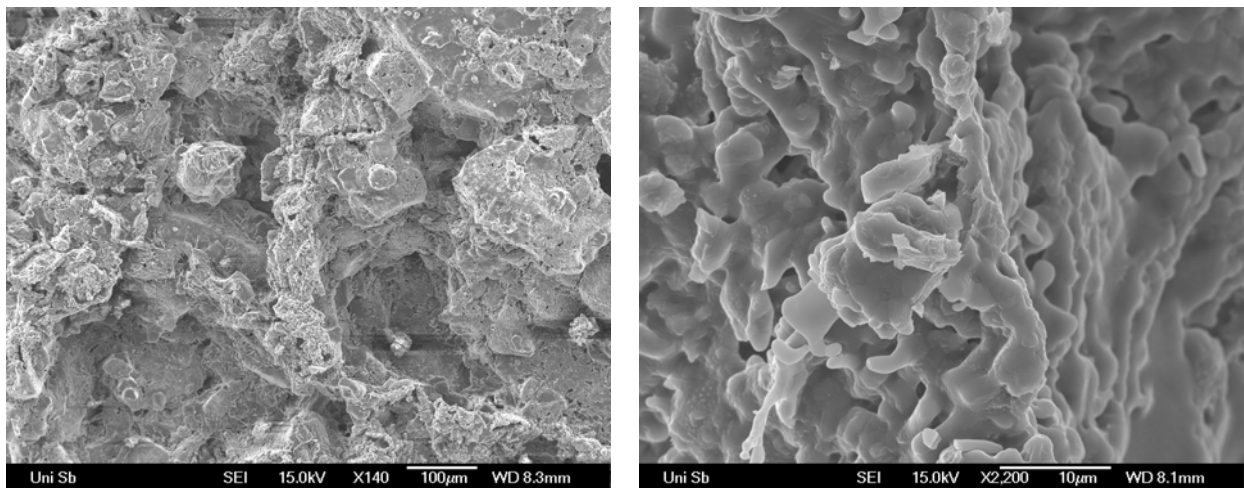
Zum Vergleich der Partikelverteilung wurde auch die Suspension des Na/SiO<sub>2</sub>(3) – Katalysators mit Hilfe von TEM untersucht, was in Abbildung 3-16 dargestellt ist:



**Abb. 3-16: TEM – Bilder des Na/SiO<sub>2</sub>(3) – Katalysators**

Auch hier ist wieder eine flächige Matrix zu erkennen, welche an verteilten Stellen viele sehr kleine Partikel enthält.

Im Gegensatz zu dem Natriumnitrat – basierten Katalysator wurde von dem Natriumformiat/TEOS – System eine REM – Messung des Katalysatorpulvers und nicht des katalytisch beschichteten Filters gemacht:

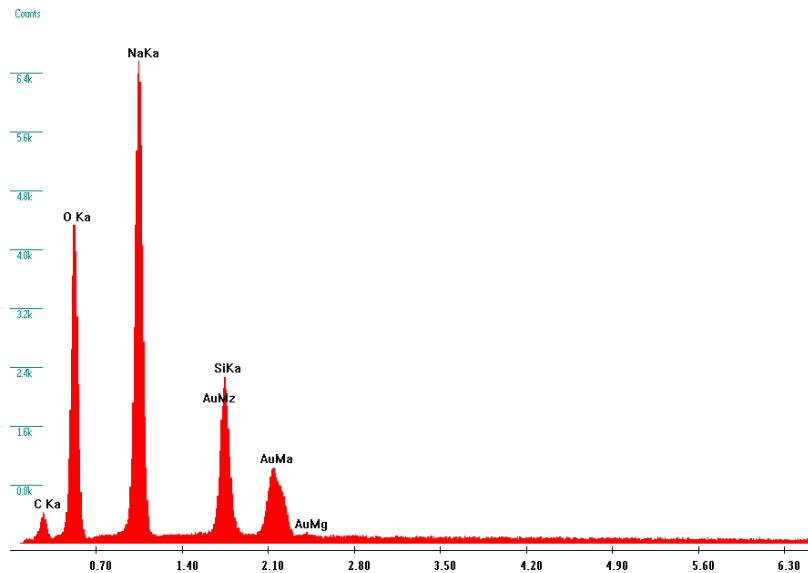


**Abb. 3-17: REM – Messungen des Na/SiO<sub>2</sub>(3) – Katalysators**

Die REM – Bilder greifen die schichtartige Struktur in Abbildung 3-17 auf. Linke Abbildung zeigt die strukturierte Oberfläche des Katalysatormaterials. Rechte Grafik stellt einzelne

Schichten, die sich turmartig aufbauen, dar. Diese Struktur weist auf eine große Oberfläche hin, wodurch sich die hohe Aktivität dieser Katalysatoren begründen lässt.

Vom Ausschnitt des letzten Bildes wurde eine EDX – Messung gemacht. Diese zeigt wie erwarten Signale von Natrium, Kohlenstoff, Silizium und Sauerstoff. Das Gold stammt vom Sputtern.



**Abb. 3-18: EDX – Messung des Na/SiO<sub>2</sub>(3) – Katalysators**

Die Untersuchung des Na/SiO<sub>2</sub>(3) – Katalysators mittels Röntgendiffraktometrie lieferte ein mehrphasiges System:

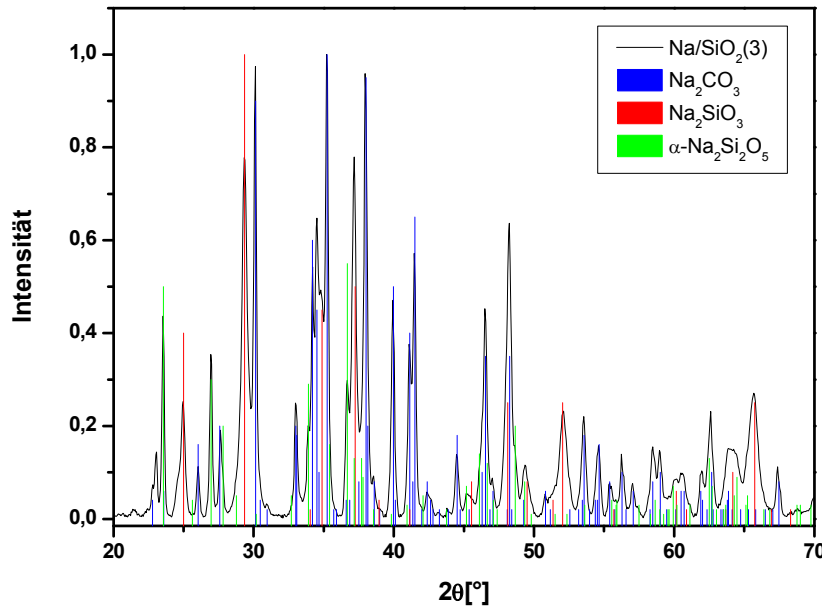


Abb. 3-19: XRD des Na/SiO<sub>2</sub>(3) – Katalysators

Auch hier liegen keine diskreten Peaks vor, einige Signale überlagern sich. Dennoch konnten die Verbindungen ermittelt werden. So entspricht der Großteil der Peaks den Signalen von Natriumsilikat. Zum einen liegt dies in hexagonaler Form vor (rot), zum anderen als orthorhombisches Natriumsilikat (grün). Zusätzlich zu den Silikaten sind auch Carbonatphasen entstanden, die – wie in Kapitel 3.2.3 noch beschrieben – eine Rolle im Mechanismus spielen.

Auch die XRD – Messung des Na/SiO<sub>2</sub>(2) – Katalysators, bei dem als Siliziumdioxidedukt Levasil100S/30% verwendet wurde, zeigt die Reflexe von Natriumsilikat und Natriumcarbonat, aber auch von nicht ganz umgesetztem Natriumoxalat:

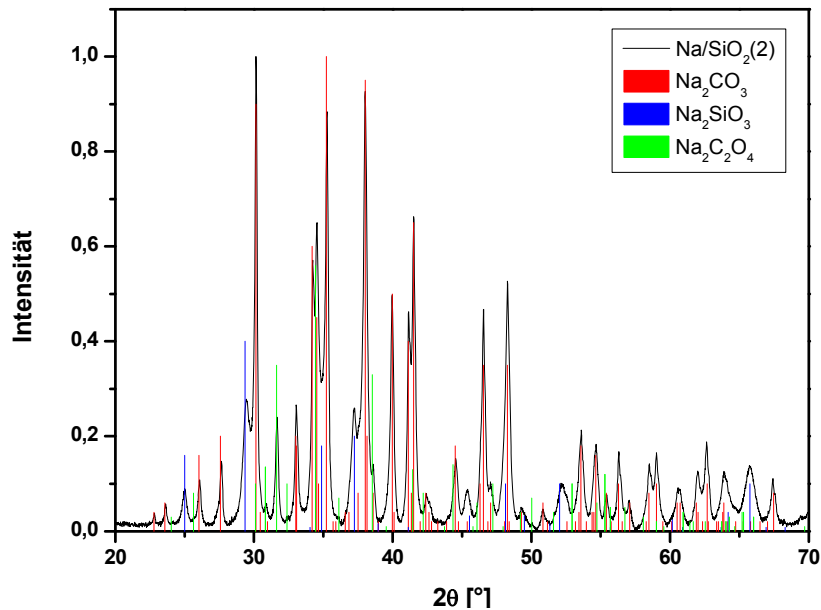
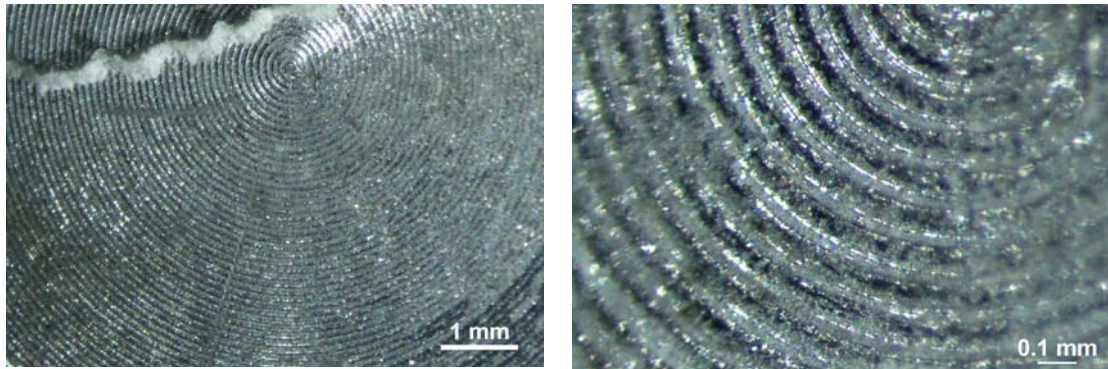


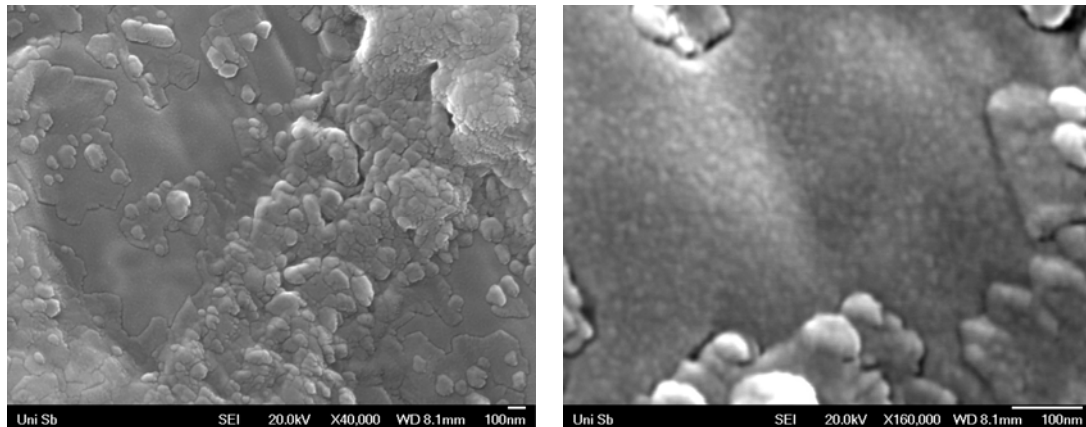
Abb. 3-20: XRD des Na/SiO<sub>2</sub>(2) – Katalysators

Eine REM – Messung dieses Katalysators wurde zur Oberflächenbetrachtung ebenfalls herangezogen. Da die Oberfläche als reine Beschichtung von Interesse war, wurde (um mögliche Effekte des Filters auf die Oberfläche zu negieren) ein Aluminiumprobenträger mit der Suspension des Katalysators beschichtet. Im Vergleich zur Beschichtung eines Filters stellte sich der Vorgang des Beschichtens auf Grund der kleinen Größe des Probenträgers als schwierig heraus. Fluten des Probenträgers – eine häufig verwendete Methode des Beschichtens – war auf Grund der kleinen Größe schlecht zu handhaben. Das Tauchbeschichten ging an und für sich leichter; hierbei blieb jedoch stets ein Tropfen beim Herausziehen auf dem Probenträger haften, so dass man an bestimmten Stellen eine Ansammlung an Katalysatormaterial hatte. Anschließendes Trocknen und Tempern machte schon optisch deutlich, dass flächenmäßig eine ungleiche Beschichtung erfolgt war. Abbildung 3-21 zeigt Aufnahmen des beschichteten Aluminium-Probenträgers, der eine rillenartige Struktur ausweist:



**Abb. 3-21: Mikroskopaufnahmen des mit Na/SiO<sub>2</sub>(2) – Katalysators beschichteten Al-Probenträgers**

In rechter Abbildung ist eine fünffache Vergrößerung der linken Abbildung dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass beim Betrachten einer Fläche eine gleichmäßige Beschichtung erfolgt ist. Selbst die tiefen Furchen der Rillenstruktur wurden beschichtet. Trotz der flächenmäßig unebenen Beschichtung der Probenträgers wurde hiervon eine REM – Messung durchgeführt:



**Abb. 3-22: REM – Messung des Na/SiO<sub>2</sub>(2) – Katalysators**

In linker Abbildung sieht man die oberflächliche Struktur. Man erkennt wie zu erwarten, dass keine gleichmäßige Beschichtung erfolgt ist. Dennoch ist bei Vergrößerung (rechts) zu erkennen, dass bei Betrachten einer ausgewählten Fläche die Oberfläche selbst aus sehr kleinen Partikeln besteht.

Zur Betrachtung der Oberfläche wurde noch ein anderer Katalysator hinzugezogen. Dieser Katalysator besteht aus einem KOH/TEOS/MTEOS – System (K/SiO<sub>2</sub>(2) – Katalysator). Die katalytische Aktivität dieses Katalysators (dargestellt in Abb. 3-23) ist im Vergleich zu anderen Katalysatoren zwar schlechter, aber er weist die Besonderheit auf, eine transparente Beschichtung zu ermöglichen. Dieser Katalysator könnte somit auch für katalytische Zwecke verwendet werden, bei denen eine Transparenz wichtig ist, wie zum Beispiel zur Anwendung auf Kaminscheiben.

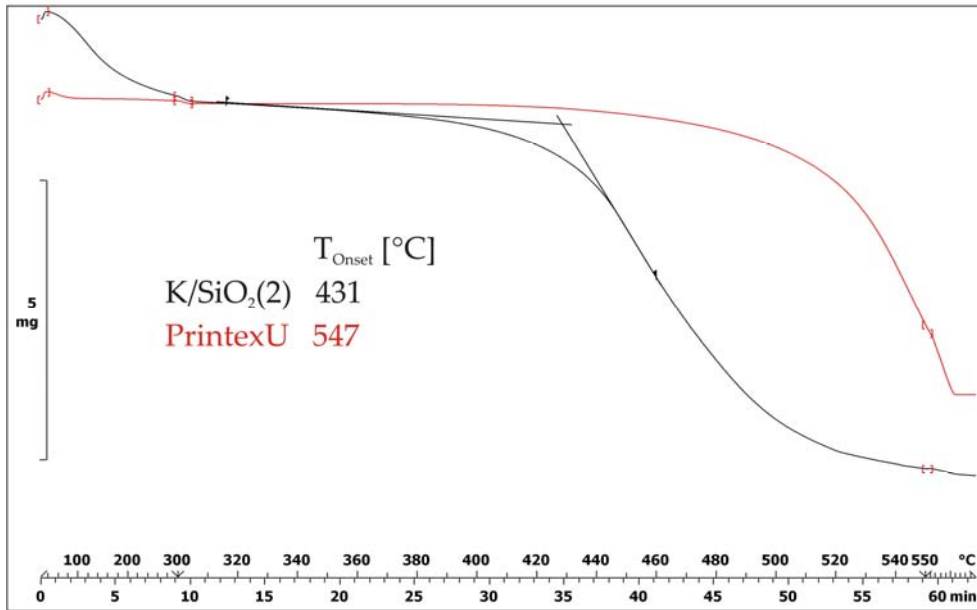


Abb. 3-23: TGA – Messung des K/SiO<sub>2</sub>(2) – Katalysators

Zur Ansicht der Oberfläche dieser besonderen katalytischen Beschichtung wurde eine AFM-Messung gemacht. Hierfür wurde ein Stück eines Siliziumwafers durch Fluten mit der Lösung des K/SiO<sub>2</sub>(2) – Katalysators beschichtet, getrocknet und kalziniert. Abbildung 3-24 zeigt die AFM – Aufnahmen:

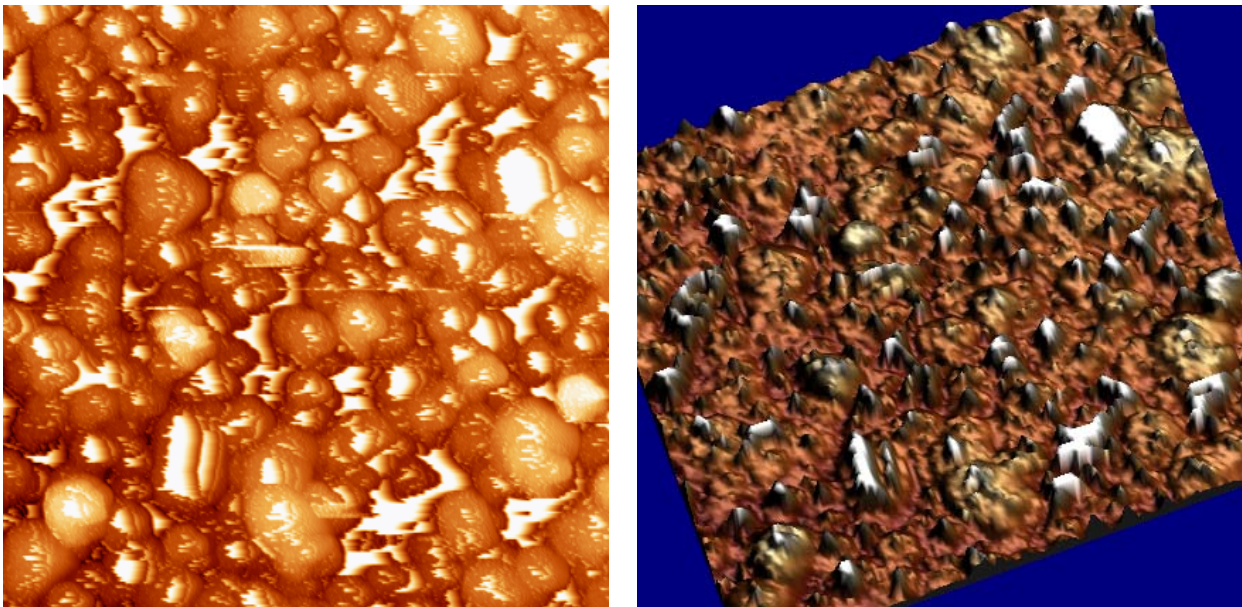


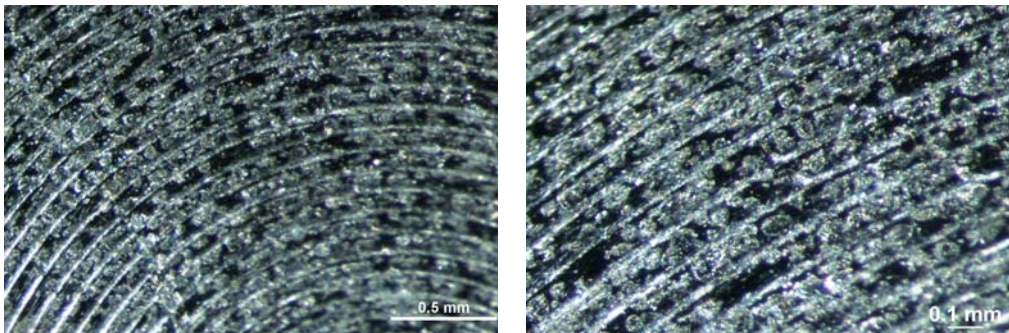
Abb. 3-24: AFM – Messung des K/SiO<sub>2</sub>(2) – Katalysators: links: 2D – Aufnahme, rechts: 3D – Aufnahme; beide Kanten 3µm x 3µm

In der linken Aufnahme ist die zweidimensionale Ansicht dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass es einige größere Partikel gibt, die den linken Bildausschnitt machen. Diese verdecken



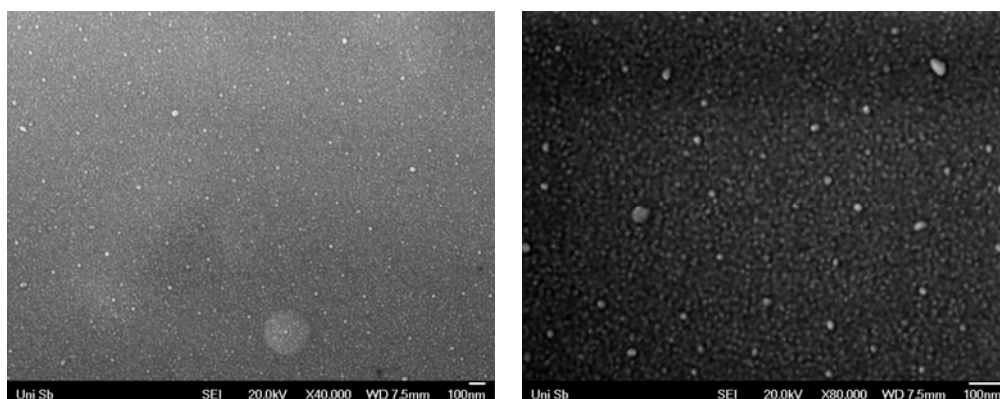
die ebenso vorliegenden kleineren Partikel. In der dreidimensionalen Aufnahme ist eine Art Höhenprofil der Messung dargestellt, wo man dies ebenso sehen kann. Die sehr hellen Stellen sind nicht einer extremen Höhe der Teilchen zuzuordnen, sondern rühren aus starken Wechselwirkungen zwischen dem Cantilever (Messspitze des AFM) und dem Material des Katalysators her.

Zusätzlich zur AFM – Messung wurden auch REM – Messungen durchgeführt (Abb. 3-26). Auf Grund eines anschließenden EDX-Mappings konnte für die Messung jedoch nicht der mit  $\text{K/SiO}_2(2)$  – beschichtete Siliziumwafer verwendet werden. Daher wurde erneut der Aluminiumprobenträger verwendet. Die Beschichtung war bei dieser Probe auf Grund der wässrigen Konsistenz dieser kein Problem. Mikroskopaufnahmen zeigen die punktförmige gleichmäßige Beschichtung des Probenträgers mit dem Katalysatormaterial:



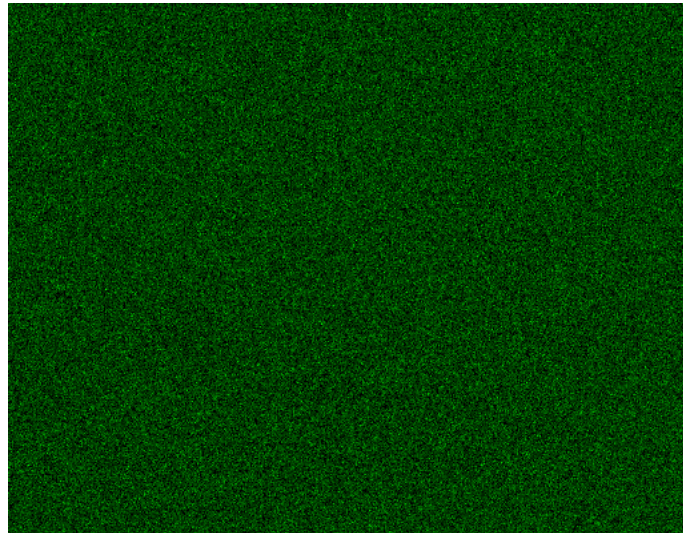
**Abb. 3-25: Mikroskopaufnahmen eines mit  $\text{K/SiO}_2(2)$  – Katalysators beschichteten Al-Probenträger**

Auch die REM – Messung zeigt eine sehr gleichmäßige, geordnete Oberfläche. In einem Pool aus sehr kleinen Teilchen, stechen einzelne größere Partikel heraus. Die größten Teilchen haben einen Durchmesser von 50 nm, die kleineren Partikel von etwa 10 nm.



**Abb. 3-26: REM – Messungen des  $\text{K/SiO}_2(2)$  – Katalysators**

Das Auftreten dieser größeren Fragmente ließ die Frage nach der Verteilung der Elemente aufkommen. Daher wurde ein EDX – Mapping mit den Elementen K, O und Si durchgeführt. Auf Grund der REM – Messung wurde vermutet, dass sich bestimmte Elemente an besonderen Stellen ansammeln. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein. Wie in Abbildung. 3-27 ersichtlich (aus Erkennungsgründung sei hier nur das Mapping von Silizium dargestellt) zeigt jedes Mapping des entsprechenden Elementes eine überaus homogene Verteilung, wodurch viele aktive Zentren vorliegen.



**Abb. 3-27: Silizium-Mapping(grün) des mit K/SiO<sub>2</sub>(2) – Katalysator beschichteten Al-Probenträgers**

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die unterschiedlichen Katalysatorsysteme nur geringfügig in ihren Eigenschaften unterscheiden. Röntgendiffraktometriemessungen haben ergeben, dass die Katalysatoren meist ein mehrphasiges System sind mit Carbonaten oder Silikaten. Auf Grund der amorphen Eigenschaften der Proben waren die Signale meist nicht scharf getrennt und haben sich überlagert, was eine genaue Zuordnung aller Reflexe schwierig macht. Einzig das Katalysatorsystem mit Natrium zeigte scharfe Reflexe und überraschte damit, dass selbst nach 500°C noch Nitrat vorliegt. Die Untersuchung der Verteilung und Oberfläche mittels TEM und REM ergab bei allen Katalysatoren ein ähnliches Bild. So zeigten TEM – Bilder zwar eine breitflächige Matrix, innerhalb dieser jedoch sehr kleine Kristallite zu sehen sind. REM – Messungen zeigten eine gleichmäßige Verteilung sehr kleiner Partikel durchsetzt mit einigen größeren Teilchen, was auch durch eine AFM – Messung belegt wurde. Diese bergige Struktur sorgt für eine große Oberfläche und somit für eine hohe Aktivität beim Rußabbau.

### 3.2.2 Charakterisierung ausgewählter Alkalimetall/Rußmischungen

Durch vorhergehende Untersuchungen einiger Katalysatoren und deren Aktivität sollte der Ursprung der Aktivität und die aktive Komponente ermittelt werden. Die Charakterisierungen mittels XRD ausgewählter Katalysatoren (siehe Kap. 3.3.1) haben bereits einen Hinweis auf den Mechanismus gegeben, in dem Carbonate und Silikate vorliegen. In den Vorversuchen zu Beginn dieser Doktorarbeit wurde festgestellt, dass schon die Edukte, also die Alkalisalze, allein einen früheren Rußabbau ermöglichen und somit eine große Bedeutung für die Aktivität haben. Daher wurden einige Salze auf ihr grundlegendes Verhalten mit und ohne Ruß untersucht. Wie in Kap. 3.1 beschrieben, zeigen viele Alkalimetallsalze eine gute Aktivität. Dies ist auch in der Literatur häufig beschrieben, Untersuchungen werden jedoch meist mit Kalium, z.B. Kaliumnitrat durchgeführt [52, 54, 55, 61, 106]. Daher sollten in dieser Arbeit Untersuchungen an einem anderen Alkalimetall stattfinden. Auf Grund guter Aktivitäten wurde auf Natriumsalze zurückgegriffen, welche zusätzlich sowohl gut verfügbar, also auch kostengünstig sind.

Zu Beginn der Salzcharakterisierung sollte erst einmal grundlegend untersucht werden, wie Natriumnitrat mit Ruß reagiert. Hierfür wurde Natriumnitrat mit dem Modellruß PrintexU<sup>®</sup> in einem Verhältnis von 4:1 locker gemischt und von 400 – 700°C getempert. Zum Vergleich wurde zusätzlich auch nur NaNO<sub>3</sub> im gleichen Temperaturbereich erhitzt. XRD – Untersuchungen der Natriumnitratproben zeigten nur Reflexe des Natriumnitrats, Natriumoxide wurden keine gemessen. Selbst bei höheren Temperaturen von 900°C wurden keine Natriumoxide gemessen. Die Handhabung dieser Proben war auf Grund der harten Substanz schwierig. Bei Kalzinieren von  $\geq 700^{\circ}\text{C}$  hat Natriumnitrat mit dem Tiegelmaterial (Korund) reagiert. Auf Grund der tiefen Schmelz und Siedetemperaturen war nach Tempern oberhalb 400°C kaum noch Substanz für die XRD – Untersuchungen vorhanden. Dennoch konnte eine XRD – Messung von der bei 400°C kalzinierten Natriumnitrat/Ruß – Mischung durchgeführt werden (Abb. 3-28):

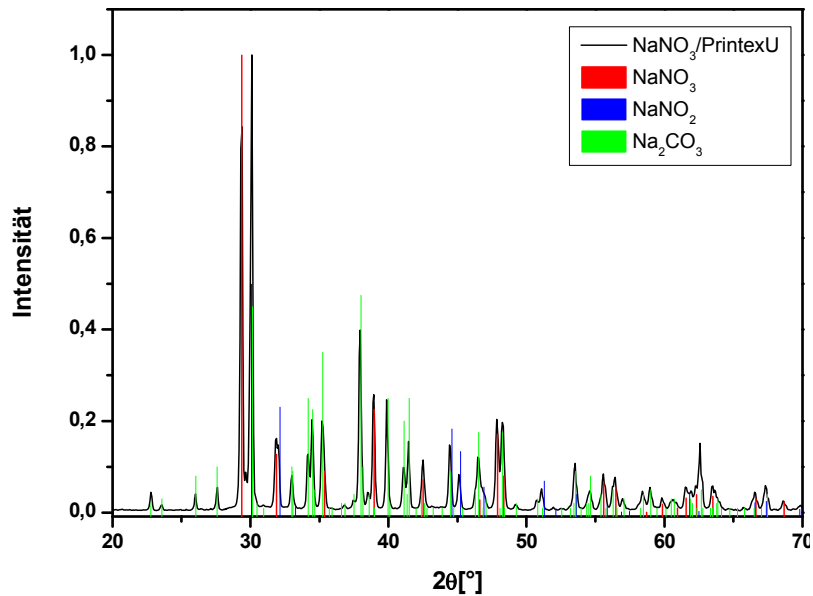


Abb. 3-28: XRD – Messung der  $\text{NaNO}_3$ /Ruß-Mischung nach Tempern bei  $400^\circ\text{C}$

Man erkennt, dass hier eine Reaktion zwischen Natriumnitrat und Kohlenstoff stattgefunden hat, da Natriumcarbonat entstanden ist. Eine Oxidation des Rußes durch Natriumnitrat scheint somit gegeben. Restpeaks deuten noch auf nicht umgesetztes Natriumnitrat und dessen Folgeprodukt Natriumnitrit hin.

Zu Beginn der Arbeit wurde wie bereits erwähnt die Aktivität unterschiedlicher Alkalisalze untersucht. Die hierfür verwendeten  $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$  Tiegel gefüllt mit der Salz/Ruß – Mischung lagen nach der Rußabbrand – Messung noch vor. Der Tiegel mit der  $\text{NaNO}_3$ /Ruß – Mischung wurde mittels REM zur Ansicht der Oberfläche nach einer TGA – Messung und somit nach einer typischen Rußabbrandreaktion untersucht.

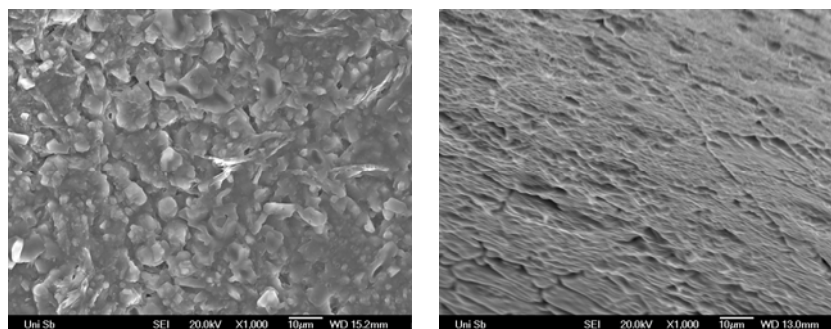


Abb. 3-29: REM – Messung einer  $\text{NaNO}_3$ /Ruß – Probe nach einer TGA – Messung im TG – Tiegel

Die Oberfläche weist typische Spuren eines Schmelzvorganges auf. Genau diese Eigenheit auch anderer Alkalisalze kann in der Katalyse zu Nutze gezogen werden. Durch die Bildung von schmelzenden Komponenten kann es zum einen zur Bildung von Eutektika mit anderen

Katalysatorkomponenten kommen, zum anderen wird die Oberflächenbeweglichkeit erhöht. Die aktiven Komponenten in der Matrix sind mobiler und können leichter zum Kohlenstoff gelangen, so dass der Katalysator – Ruß – Kontakt verbessert wird [22, 47, 65].

Um auch den Mechanismus des Rußabbrandes des Katalysatorsystems mit Natriumformiat erklären zu können, wurden auch hiermit Untersuchungen durchgeführt. Der erste Schritt war hierbei zuerst die röntgendiffraktometrische Untersuchung verschiedener kohlenstoffhaltiger Natriumsalze. Abbildung. 3-30 zeigt die XRD – Messungen von kalziniertem Natriumacetat, -caprylat und – formiat (30 min bei 700°C).

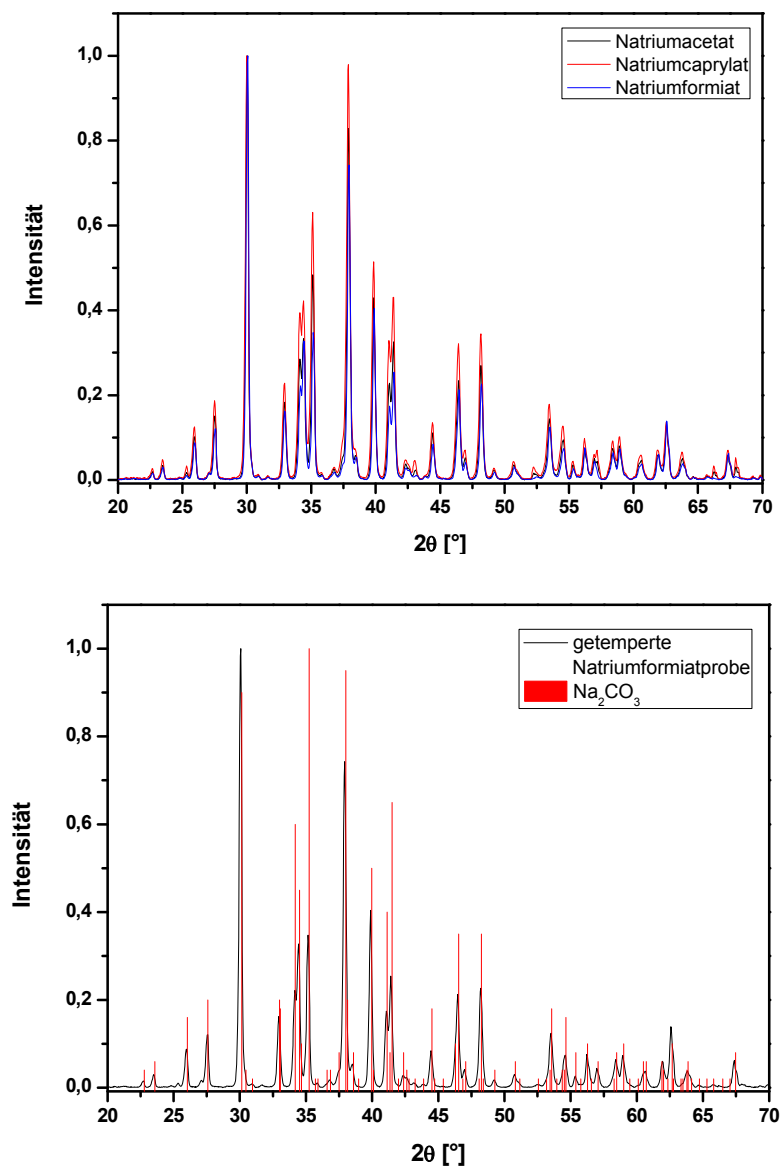
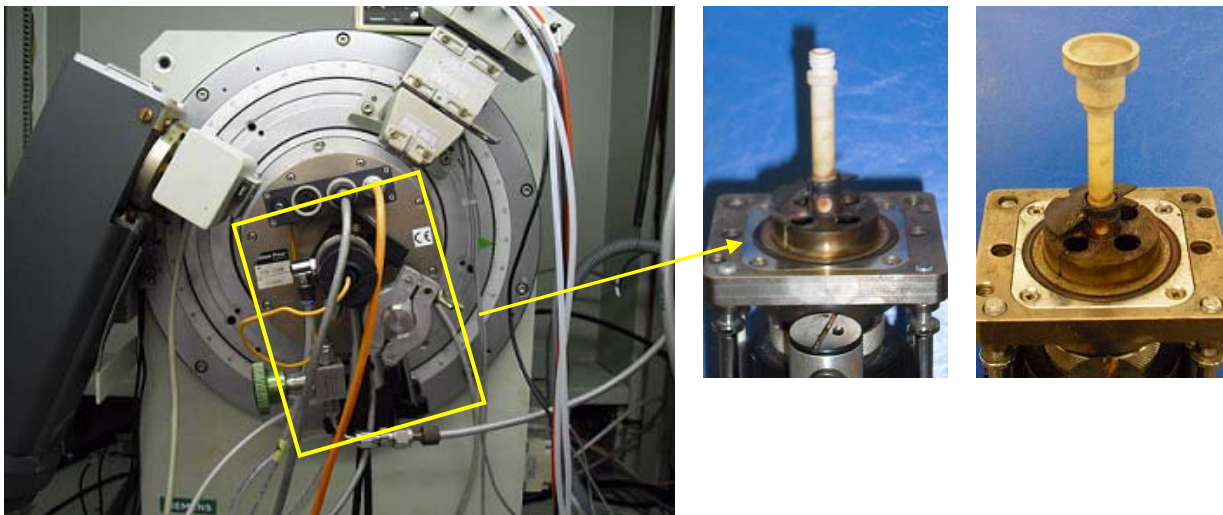


Abb. 3-30: XRD – Messung von bei 700°C getempertem Natriumacetat, -caprylat und -formiat

All diese Salze zeigen die Reflexe von Natriumcarbonat. Da Natriumformiat auch ein Edukt eines aktiven Katalysatorsystems ( $\text{Na}/\text{SiO}_2(2)$ ) ist, galt es dies näher zu untersuchen. Da sowohl bei den kohlenstoffhaltigen Salzen als auch bei der Reaktion von Natriumnitrat mit Ruß Natriumcarbonate entstehen, lag die Vermutung nahe, dass Carbonate eine wichtige Rolle in der aktiven Komponente beim Mechanismus besitzen. Diese haben einen hohen Schmelzpunkt und sind stabil.

Zur Untersuchung der Reaktion von Natriumcarbonat mit Ruß wurden Röntgendiffraktometriemessungen herangezogen. Mit dem ursprünglichen Vorhaben in situ – Hochtemperatur – XRD – Messungen durchzuführen, wurden die folgenden Untersuchungen in der HT – Kammer des D5000 durchgeführt (Abb. 3-31).



**Abb. 3-31: links: HT – Kammer des XRD des Typs D5000; rechts: Probenhalter mit Tiegel**

Zur XRD – Messung mit obiger HT – Kammer wurde eine andere Vorrichtung benötigt. Rechts ist der Probenhalter mit einem der Tiegel, welcher auf die Probenvorrichtung gedreht werden kann, dargestellt. Dieser Probentiegel (bestehend aus Bornitrid) wird mit dem zu untersuchenden Material gefüllt, die Substanz glattgestrichen und vorsichtig auf die Probenhalterung eingedreht. Diese Vorrichtung wird dann von unten in die XRD – Kammer eingeführt und zugeschraubt.

Für die Untersuchungen der Reaktion von Natriumcarbonat mit dem Modellruß wurden diese in den Verhältnissen 2:1, 1:1 und 1:2 locker gemischt. Abbildung 3-32 zeigt die XRD – Messung der Proben bei Raumtemperatur und nach Kalzinieren bei  $700^\circ\text{C}$ (30 min):

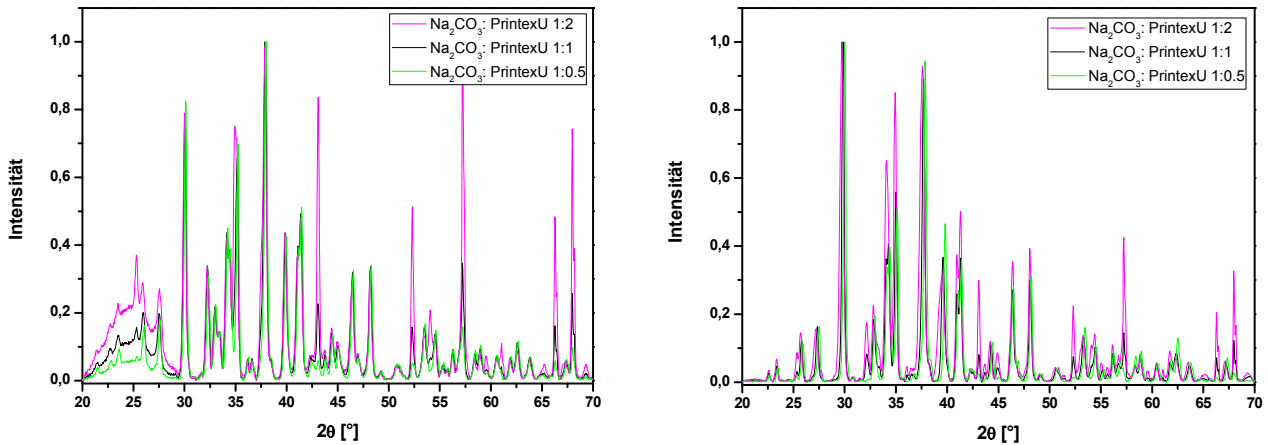


Abb. 3-32: XRD – Messung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /PrintexU – Mischungen (1:2, 1:1, 2:1); links: bei RT, rechts: nach 30 min  $700^\circ\text{C}$

Die vorliegenden Reflexe entsprechen denen von Natriumcarbonat (siehe Abb. 3-30). Rußreflexe wurden auf Grund der amorphen Struktur des Modellrußes nicht gemessen. Durch die unterschiedliche Intensität der Peaks sind jedoch die Rußanteile eindeutig zu erkennen. Je höher der Anteil an Ruß, desto größer die Peakhöhe. Die Messung bei Raumtemperatur zeigt im vorderen Scanfenster ( $20\text{-}30^\circ$ ) einen ausgeprägten amorphen Bereich, welcher ebenfalls dem Ruß zugewiesen werden kann. Auch nach Kalzinieren (rechte Abb.) hat sich die Struktur der Probe nicht geändert, man sieht jedoch, dass nun weniger Ruß vorhanden ist. Der amorphe Anteil liegt daher ebenfalls nicht mehr vor.

Da die katalytische Aktivität der Katalysatorproben auch nach mehrmaligem Berußen vorliegt, müssen die Reaktionen einen zyklischen Verlauf haben. Daher wurde von folgendem mechanistischen Kreislauf ausgegangen:

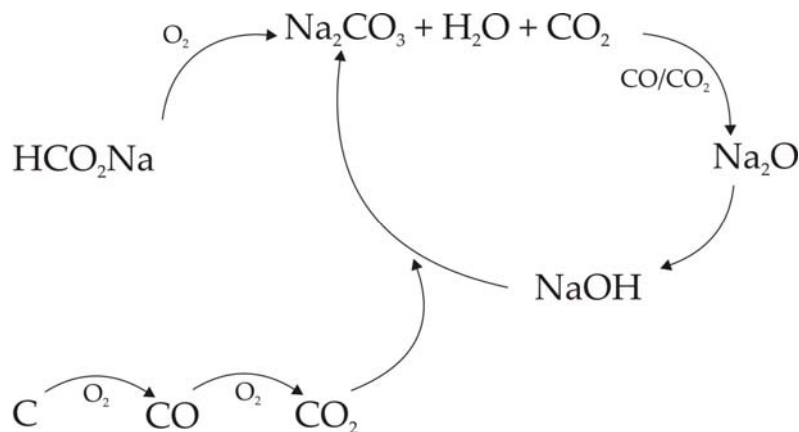


Abb. 3-33: Mechanistischer Kreislauf der Reaktionen zum Rußabbrand

In einem ersten Schritt wird Natriumformiat durch Kalzinieren zu Natriumcarbonat, welches wiederum über weitere Oxidation zu Natriumoxid wird. Das Natriumoxid wird in Natrium-

hydroxid umgewandelt, welches dann zusammen mit dem durch Rußoxidation gebildeten  $\text{CO}_2$  wieder in Natriumcarbonat überführt wird. Um diesem Mechanismus nachzugehen, wurde in einem nächsten Schritt das Tempverhalten von Natriumformiat untersucht. Abbildung 3-34 zeigt die XRD – Messung des verwendeten Natriumformiats bei Raumtemperatur, welches als Referenz für weitere Messungen dienen sollte:

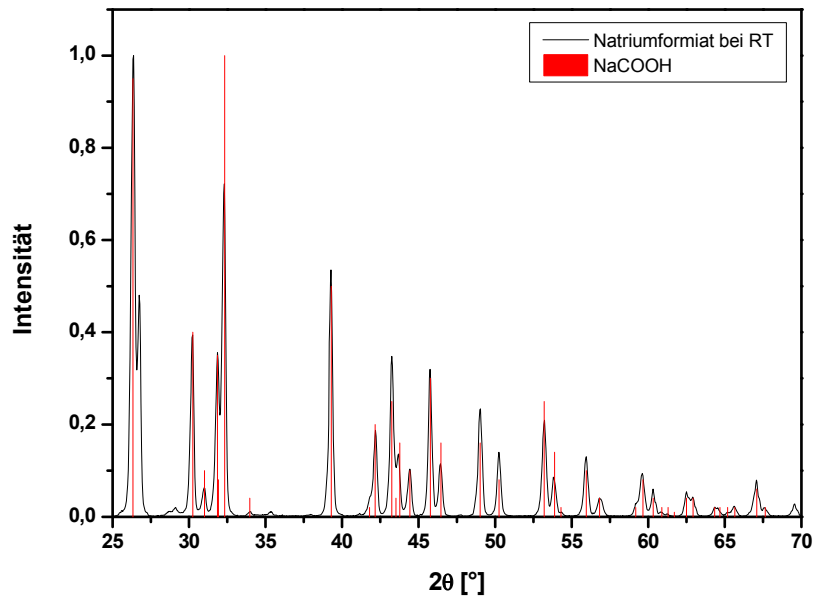


Abb. 3-34: XRD von Natriumformiat bei RT

Zum stetigen Herantasten an das Kalzinierungsverhalten von Natriumformiat wurde zu Beginn erst auf  $230^\circ\text{C}$  geheizt. Das Tempern wurde hierbei in der HT – Kammer des D5000 durchgeführt, die Steuerung erfolgte direkt am D5000. Nach dem ersten Hochheizen stellte man schnell fest, dass eine in situ – XRD – Messung nicht möglich war, da bei Erhitzen von Natriumformiat  $\text{CO}_2$  gebildet wird und somit die Struktur vom Natriumformiat sozusagen aufbläht. Daher musste nach jedem Erhitzen die Probe erst noch einmal herausgeholt, gemörsert und wieder glatt gestrichen werden, da eine Messung sonst zu Fehlern geführt hätte. Nach jedem Hochheizen musste somit erst eine Abkühldauer erfolgen, welche auf 2h eingestellt wurde.



Abbildung 3-35 zeigt den Vergleich kalzinierter Natriumformiatproben bei 230, 400 und 500°C:

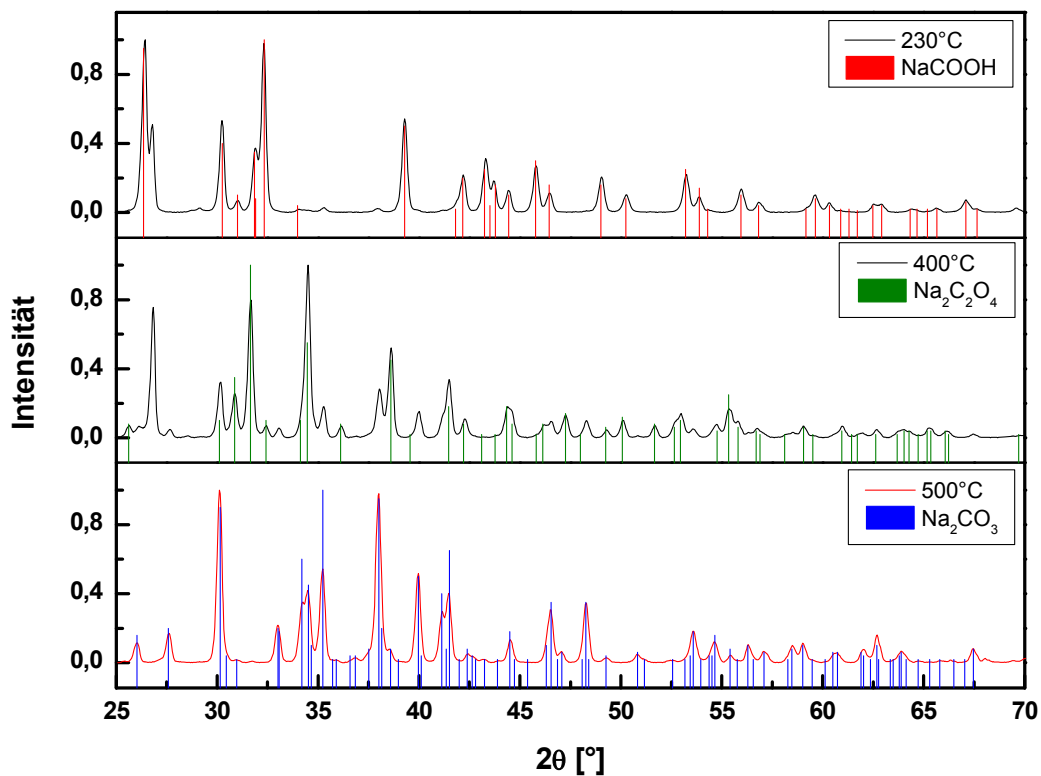
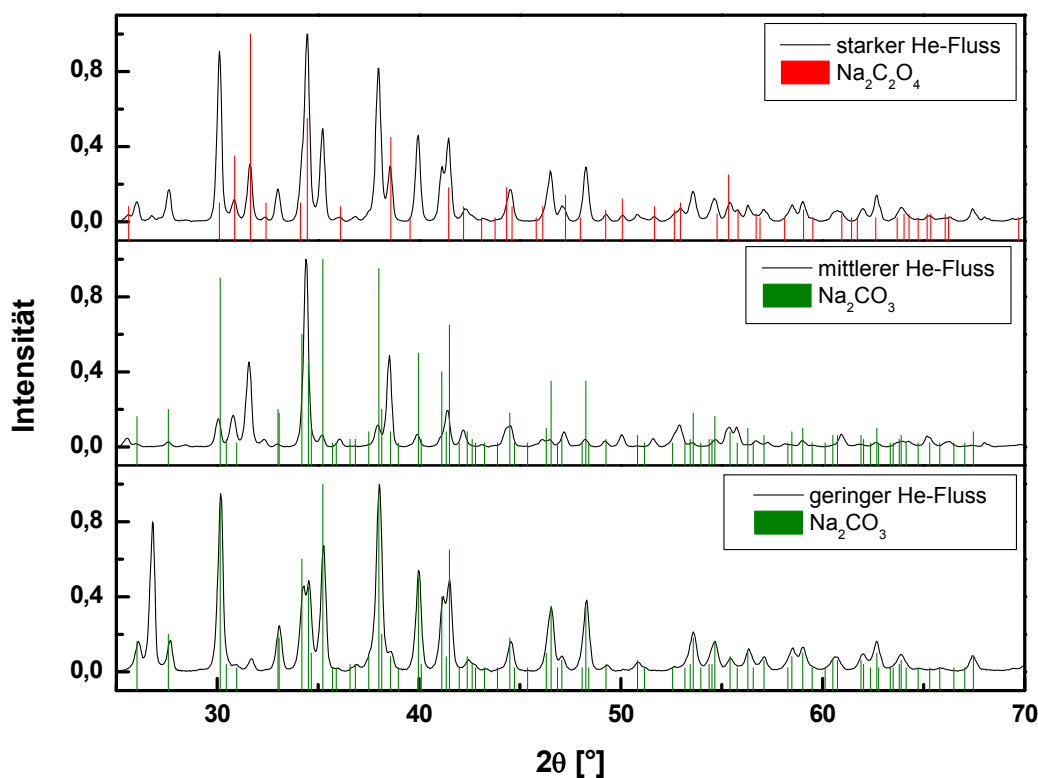


Abb. 3-35: Vergleich kalzinierter Natriumformiatproben; oben: bei 230°C, Mitte: bei 400°C, unten: bei 500°C

Man erkennt, dass bei einer Temperatur von 230°C noch keine Umwandlung stattgefunden hat und im Vergleich zur RT – Messung nach wie vor Natriumformiat vorliegt. Eine Messung nach 500°C liefert die Umwandlung zu Natriumcarbonat. Um eine mögliche Zwischenstufe zu erhalten, wurde auch eine Messung nach Kalzinieren bei 400°C durchgeführt. Hierbei konnten die meisten Reflexe als Natriumoxalat identifiziert werden.

Zur Untersuchung des Einfluss von Sauerstoff auf die gebildeten Produkte wurden Temperaturversuche (500°C) unter drei verschiedenen Flüssen (wenig bis stark) mit einem Schutzgas(Helium) durchgeführt. Dieses wurde über Zuleitungen in die HT – Kammer über die Probe geführt und mit etwaigen entstanden Gasen wieder abgeführt.

In Abbildung 3-36 sind die verschiedenen erhaltenen Messungen dargestellt:



**Abb. 3-36: Vergleich bei 500°C kalzinierter Natriumformiatproben bei verschiedenen He-Strömen; oben: starker, Mitte: mittlerer, unten: geringer He-Fluss**

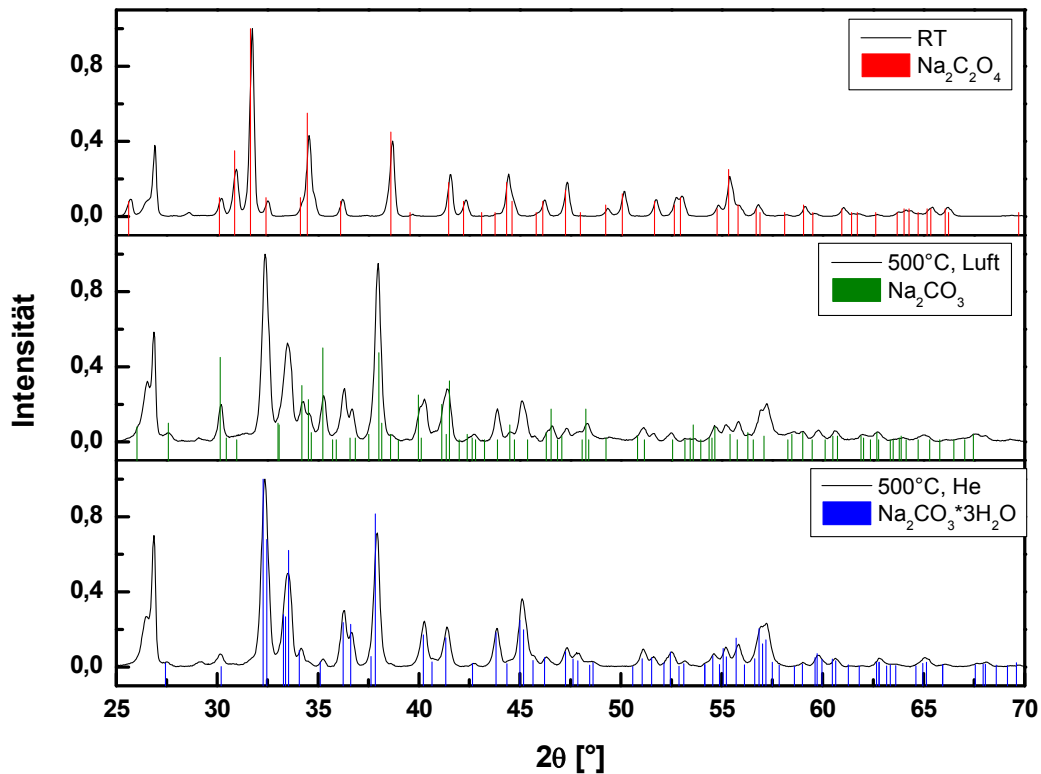
Bei nur geringem Heliumstrom liegen nur geringe Unterschiede mit der vergleichbaren 500°C-Messung ohne Schutzgas vor. Auch hier ist Natriumcarbonat entstanden. Zu erkennen ist jedoch die Umwandlung der beiden Peaks bei 26 und 28 ° zu einem Reflex bei 27°, welcher nicht zugeordnet werden konnte. Bei mittlerem Heliumstrom entsteht nach Erhitzen bei 500°C ebenfalls vorwiegend Natriumcarbonat. Im Vergleich mit der Messung ohne Schutzgas erkennt man hier jedoch mehr Unterschiede in den Reflexen. Die größten Unterschiede aber sind festzustellen, wenn man einen starken Heliumstrom einstellt. Hier sind beim direkten Vergleich mit der Vergleichsmessung viele andere Reflexe, welche vorwiegend Natriumoxalat zuzuordnen sind. Restcarbonat liegt aber ebenfalls noch vor, wie im direkten Vergleich mit der unteren Abbildung zu sehen ist.

Tabelle 3-3 stellt die Ergebnisse dieser Kalzinierungsmessungen mit und ohne Schutzgas noch einmal dar:

**Tabelle 3-3: Zusammenfassung der entstandenen Phasen von Natriumformiat**

Stoff	Temperatur	Gasatmosphäre	Reflexe
HCO <sub>2</sub> Na	RT(zum Vergleich)	Luft	HCO <sub>2</sub> Na
HCO <sub>2</sub> Na	230°C	Luft	HCO <sub>2</sub> Na
HCO <sub>2</sub> Na	400°C	Luft	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
HCO <sub>2</sub> Na	500°C	Luft	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
HCO <sub>2</sub> Na	500°C	Helium wenig	vorwiegend Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
HCO <sub>2</sub> Na	500°C	Helium mittel	vorwiegend Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
HCO <sub>2</sub> Na	500°C	Helium viel	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; Restcarbonat

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass auch unter Schutzgasatmosphäre Natriumoxalat als Zwischenstufe gebildet wird. Signale von Natriumoxid oder Natriumhydroxid wurden jedoch keine detektiert. Um möglicherweise weitere Hinweise auf den Mechanismus zu erhalten, wurden zusätzlich XRD – Untersuchungen mit Natriumoxalat und Ruß durchgeführt. In folgender Abbildung sind zunächst die Messungen von kalziniertem Natriumoxalat (ohne Ruß) in und ohne Schutzgasatmosphäre, zusammen mit der Vergleichsmessung von Natriumoxalat bei Raumtemperatur dargestellt:



**Abb. 3-37: XRD – Messungen: oben: Natriumoxalat bei RT, Mitte: bei 500°C an Luft kalzinierte Natriumoxalatprobe, unten: bei 500°C kalzinierte Natriumoxalatprobe unter Schutzgasatmosphäre**

In obiger Abbildung sind die XRD – Messungen der bei 500°C behandelten und anschließenden gemörserten Natriumoxalatproben. Das Aufheizen in Luftatmosphäre führt zu einem mehrphasigen System, welches aus Natriumcarbonat und Natriumcarbonathydrat-Reflexen (der Übersicht wegen nicht eingezeichnet, siehe jedoch untere Abbildung) besteht. Die Zuordnung der Reflexe vor allem im vorderen Scanbereich ist schwierig. Hier wurde ein Teil des Probenträgers gemessen. Dies ist auch bei der unteren Messung der Fall. Bei dieser unter Helium erhitzten Natriumoxalatprobe liegt Natriumcarbonathydrat vor.

Zur Untersuchung von bei 500°C getemperten Natriumoxalat-Ruß-Mischungen wurden Natriumoxalat und der Modellruß PrintexU<sup>®</sup> locker in den Verhältnissen 4 : 1, 2 : 1, 1 : 1 und 1 : 2 gemischt und sowohl in Luft als auch unter Schutzgas erhitzt. Zum besseren Vergleich wird zusätzlich das XRD der jeweiligen Mischung bei Raumtemperatur gemacht.

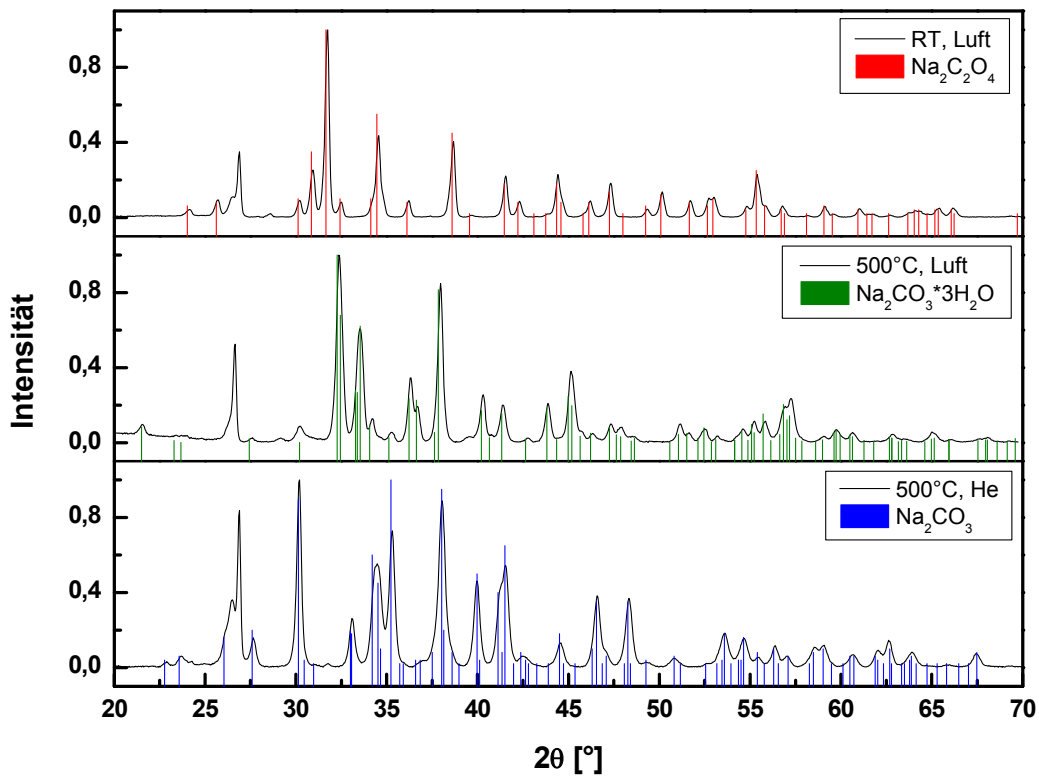


Abb. 3-38: XRD – Messungen von Natriumoxalat/PrintexU-Proben im Verhältnis 4:1: oben: bei RT, Mitte: bei 500°C an Luft kalzinierte Probe, unten: bei 500°C kalzinierte Probe unter Schutzgasatmosphäre

In obiger Abbildung ist das Diffraktogramm von 4:1 – Natriumoxalat/Ruß – Probe dargestellt. Die eingezeichneten Signale passen gut zu den Reflexen. Der Peak bei 27° stammt vom Probenträger. Aus der bei 500°C behandelten Probe ist Natriumcarbonathydrat entstanden (Mitte). Wird die Natriumoxalat/Ruß – Mischung unter Heliumstrom auf 500°C erhitzt entsteht Natriumcarbonat (unten). Beim direkten Vergleich der bei 500°C getemperten Natriumoxalat/Ruß – Mischung (4:1) zwischen der Probe an Luft und unter Schutzgas erkennt man deutlich einen Unterschied in einer Phasenbildung in Luftumgebung, die unter Schutzgas nicht entstanden sind.

Um sich den Einfluss des Rußes anzuschauen, wurde neben dem 4:1 – Verhältnis die Untersuchungen auch noch mit mehr Ruß durchgeführt. Die Messungen des Verhältnisses Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ruß 2:1 sind in folgender Grafik abgebildet:

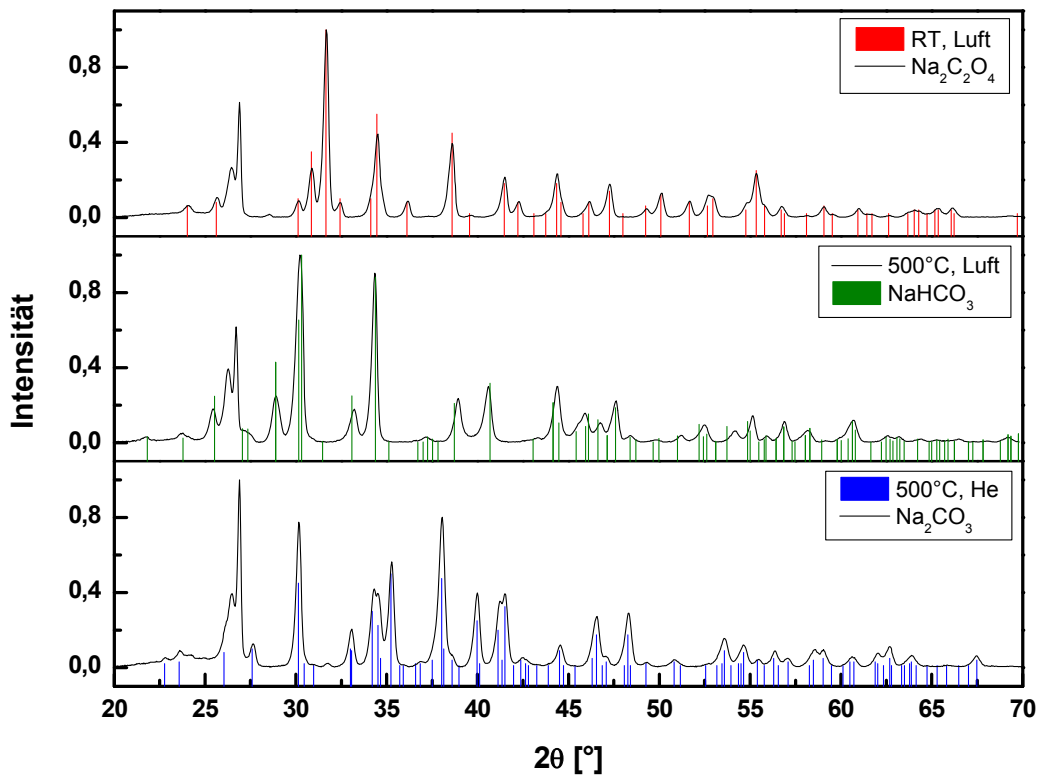


Abb. 3-39: XRD – Messungen von Natriumoxalat/PrintexU-Proben im Verhältnis 2:1: oben: bei RT, Mitte: bei 500°C an Luft kalzinierte Probe, unten: bei 500°C kalzinierte Probe unter Schutzgasatmosphäre

Die Messung der unkalzinierten Natriumoxalat/Ruß – Probe zeigt keine Unterschiede zu vorherigem Röntgendiffraktogramm. Bei der an Luft erhitzten Probe ist Natriumhydrogencarbonat entstanden. Der Reflex bei 27° entspricht wieder dem Probenträgerreflex. Beim Kalzinieren unter Schutzgas ist Natriumcarbonat entstanden. Im Vergleich zur Messung in Luft sieht man auch hier Unterschiede. Besonders auffällig ist der Reflex bei 38°, der unter Schutzgas noch vorhanden ist, an Luft aber umgewandelt wird. Anders sieht dies bei 28° aus. Hier ist durch Vorliegen von Sauerstoff eine neue Phase entstanden.

Bei einem Verhältnis Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : PrintexU<sup>®</sup> 1:1 erkennt man, dass der Rußanteil zugenommen hat. Im Bereich zwischen 20-27° ist der amorphe Bereich stärker ausgebildet als zuvor. Die XRD – Messung nach 500°C zeigt zum einen Reflexe von Natriumhydrogencarbonat, zum anderen Signale vom Probenträger (26°, 41°, 44°, 50°, 55°), die denen vom Ruß entsprechen, da dieser amorph vorliegt.

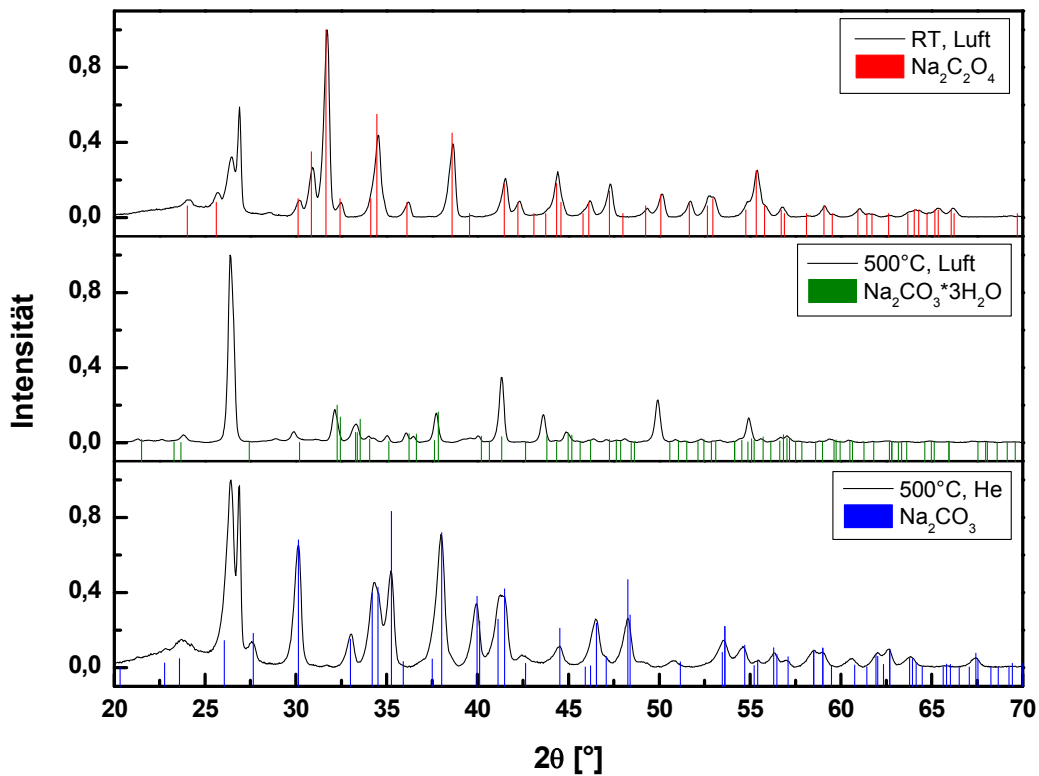


Abb. 3-40: XRD – Messungen von Natriumoxalat/PrintexU-Proben im Verhältnis 1:1: oben: bei RT, Mitte: bei 500°C an Luft kalzinierte Probe, unten: bei 500°C kalzinierte Probe unter Schutzgasatmosphäre

Das Kalzinieren unter Schutzgas liefert erneut Natriumcarbonat. Auch hier ist der amorphe Anteil von Ruß, besonders im vorderen Scanbereich, zu erkennen. Der Vergleich mit der Messung ohne Schutzgas macht die Unterschiede deutlich. In Schutzgasatmosphäre sind noch mehr Phasen vorhanden, die erst an Luft umgewandelt werden.

Bei doppeltem Rußanteil ist dies wieder deutlich in der XRD – Messung (links) sichtbar. Nach Tempern bei 500°C sind Reflexe entstanden, die nur schlecht zuzuordnen sind. Die Signale von Natriumcarbonat passen hier nur bedingt. Der Einfluss des Rußes macht sich hier nun stark bemerkbar (Abb. 3-41):

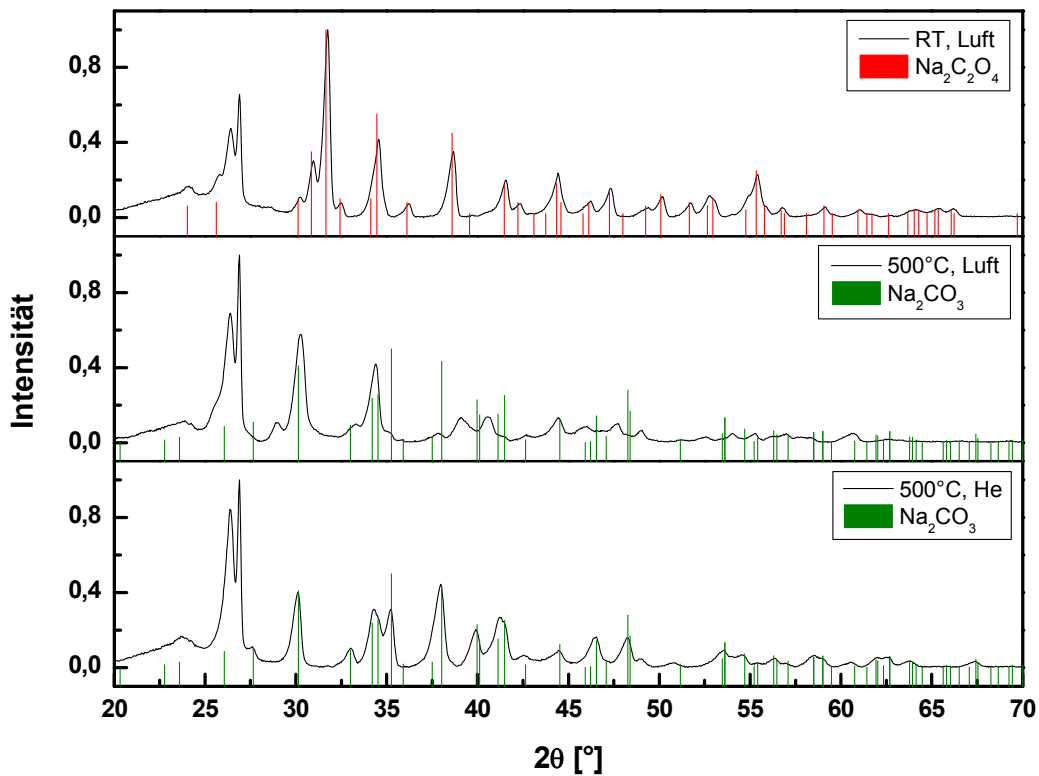


Abb. 3-41: XRD – Messungen von Natriumoxalat/PrintexU-Proben im Verhältnis 1:2: oben: bei RT, Mitte: bei 500°C an Luft kalzinierte Probe, unten: bei 500°C kalzinierte Probe unter Schutzgasatmosphäre

Die schwierige Zuordnung lässt sich unter anderem auf die Verbreiterung der Reflexe zurückführen. Im direkten Vergleich der Messungen ohne und mit Schutzgas sind nur die Unterschiede im Bereich zwischen 36 – 42° auffallend. Die anderen Reflexe stimmen mit denen ohne Schutzgas überein und entsprechen somit auch den Natriumcarbonatphasen.

Tabelle 3-4 fasst die Ergebnisse der XRD – Messungen noch einmal zusammen:

Tabelle 3-4: Zusammenfassung der entstandenen Phasen der Natriumoxalatversuche

Probe	Verhältnis	Temperatur	Gasatmosphäre	Reflexe/Signale
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	pur	RT	Luft	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	pur	500°C	Luft	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> & Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> *3H <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	pur	500°C	Helium	Signalzuordnung schwierig, z.T. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :PrintexU	4:1	RT	Luft	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

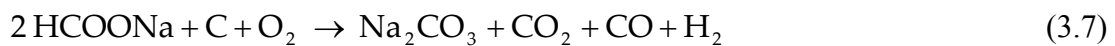
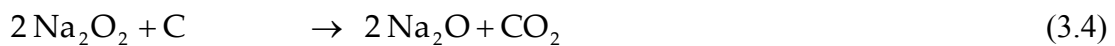
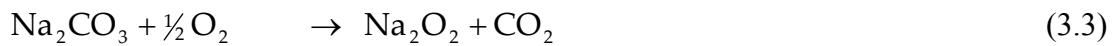
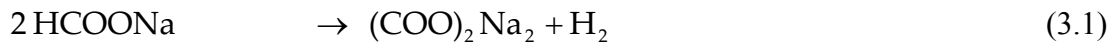


Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :PrintexU	4:1	500°C	Luft	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> *3H <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :PrintexU	4:1	500°C	Helium	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :PrintexU	2:1	RT	Luft	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :PrintexU	2:1	500°C	Luft	NaHCO <sub>3</sub>
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :PrintexU	2:1	500°C	Helium	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :PrintexU	1:1	RT	Luft	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :PrintexU	1:1	500°C	Luft	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> *3H <sub>2</sub> O & Probenträger
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :PrintexU	1:1	500°C	Helium	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :PrintexU	1:2	RT	Luft	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :PrintexU	1:2	500°C	Luft	Zuordnung schwierig, z.T. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :PrintexU	1:2	500°C	Helium	z.T. Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Zuordnung schwierig

Generell lässt sich sagen, dass sich die Messungen unter Schutzgas leicht von denen an Luft unterscheiden, jedoch ist bei beiden Natriumcarbonat die entstandene Phase. Einen Unterschied haben die verschiedenen Verhältnisse kaum gebracht, lediglich war der erhöhte Anteil an Ruß wegen des typischen Verlaufs des Diffraktogramms auf Grund der Amorphizität des Rußes zu erkennen. Auch bei diesen Messungen wurde kein Natriumoxid detektiert, da dies vermutlich mit den Edukten im Gleichgewicht steht.

### 3.2.3 Mechanistische Vorgänge

In folgendem Schema ist ein möglicher Mechanismus für die Reaktionen der verwendeten Natriumsalze dargestellt:



In einem ersten Schritt zersetzt sich Natriumformiat zu Natriumoxalat und Wasserstoff. Weiteres Erhitzen führt dann zur Bildung von Natriumcarbonat, wobei CO gebildet wird. Sowohl Natriumoxalat als auch Natriumcarbonat konnten über die XRD – Messungen nachgewiesen werden (siehe oben). Die darauffolgenden Reaktionsschritte sind ähnlich mit denen von Dunks et al [44, 53]. Natriumoxide oder – peroxide konnten mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie nicht bestimmt werden. Dies ist auf die Umwandlung von Natriumoxid zu Natriumcarbonat zurückzuführen, da Alkalioxide unter atmosphärischen Bedingungen thermodynamisch instabil sind.

Die Bildung von Carbonaten in der Rußkatalyse ist auch in der Literatur beschreiben [22, 72, 101, 102]. Pisarello et al. untersuchten Übergangsmetallkatalysatoren, bei denen durch Verbrauch vom Kohlenstoff als Zwischenstufe Carbonate gebildet werden. Bei ihren Untersuchungen zerfällt diese Zwischenstufe wieder und es wird vermutet, dass der Träger (Übergangsmetalloxide) eine Rolle in der Reaktionsgeschwindigkeit spielt. Hierbei wird den jeweiligen Trägern eine unterschiedliche Rolle zugewiesen:  $\text{La}_2\text{O}_3$  ist für die Bildung der Carbonatzwischenstufen verantwortlich,  $\text{CeO}_2$  liefert die Redoxfähigkeit und  $\text{CoO}_x$  liefert den atomaren Sauerstoff für die Rußoxidation. Wie auch hier basieren die Rußoxidationsmechanismen bei Übergangsmetalloxiden auf einem Sauerstofftransfermechanismus, welcher durch den Wechsel an Oxidationszuständen dieser Metalle zustande kommt. Da dies bei Alkalime-

tallen nicht der Fall ist, wird dieser Mechanismus im Allgemeinen zur Erklärung der Aktivität ausgeschlossen. Bei Vergasungsreaktionen, bei denen jedoch zum Beispiel Carbonate in den Katalysatoren eine Rolle spielen, wurde der katalytische Effekt dieser ebenfalls einem Sauerstoff-Transfermechanismus mit Oxidations-Reduktions-Zyklen zugeschrieben [44]. Alkalimetallatome sollen auf der Kohlenstoffoberfläche als Stellen für die Chemisorption von Sauerstoff agieren. Hierdurch werden die Kohlenstoff – Kohlenstoff – Oberflächenbindungen geschwächt, so dass wiederum die Desorption von gasförmigen Oxidationsprodukten bei geringeren Temperaturen erleichtert wird [58]. Die Wirkung von Alkalisalzen wird bei den Kohlenstoff – O<sub>2</sub> – Reaktionen auf eine Neutralisierung der saueren Oberflächenoxide durch basische Alkalisalze bezogen, wohingegen in einer CO<sub>2</sub> – Umgebung von der Bildung eines Alkalimetall – Kohlenstoff – Komplexes gesprochen wird. Mc Kee et al. haben Untersuchungen von Reaktionen mit Alkalioxiden und – carbonaten in O<sub>2</sub> – oder CO<sub>2</sub> – Umgebungen durchgeführt, deren Erkenntnisse auch auf das Katalysatorsystem in dieser Arbeit übertragen werden können. In den Studien von Mc Kee et al. wurde ein System bestehend aus einer Graphit-Alkalimetalloxid-Mischung in einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre untersucht (Hot – Stage – Mikroskopie). Sie stellten in ihrer Hypothese fest, dass ein Peroxid (M<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) oder ein höheres Oxid (M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder M<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) die aktive Komponente sein muss und stellten als Reaktionsmechanismus folgende Gleichungen auf:



wobei  $n = 1, 2$  oder  $3$  ist.

Wenn M<sub>2</sub>O als Zwischenstufe über thermodynamisch akzeptierte Reaktionen gebildet wird, könnten Oxid-Peroxid-Typzyklen in C-O<sub>2</sub>-M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Systemen ablaufen, wobei die thermische Dissoziation der Alkalicarbonate nach



bei normalen Umgebungsbedingungen vermutlich nicht in großem Maße abläufe.

Die M<sub>2</sub>O – Bildung ist in Gegenwart von Kohlenstoff jedoch über folgende Oxidationsreaktionen möglich:



Dies lässt sich über die Reaktion



erklären, da diese eine wesentliche thermodynamische Triebkraft für die Dissoziationsreaktion (3.11) liefert.

In ihren Studien stellten Mc Kee et al. außerdem fest, dass die katalytische Oxidation durch ein Bewegen von flüssigähnlichen Partikeln auf der Graphit-Basisfläche und katalytisches Tunneln auf der Graphitoberfläche begleitet wird. Die Beweglichkeit und die Migration auf der Oberfläche sind dabei mit der Bildung einer Flüssigperoxidphase verbunden. Diese agiert jedoch als instabile Zwischenstufe in der katalytischen Reaktion bei Temperaturen deutlich unter dem Schmelzpunkt der Carbonate [58].

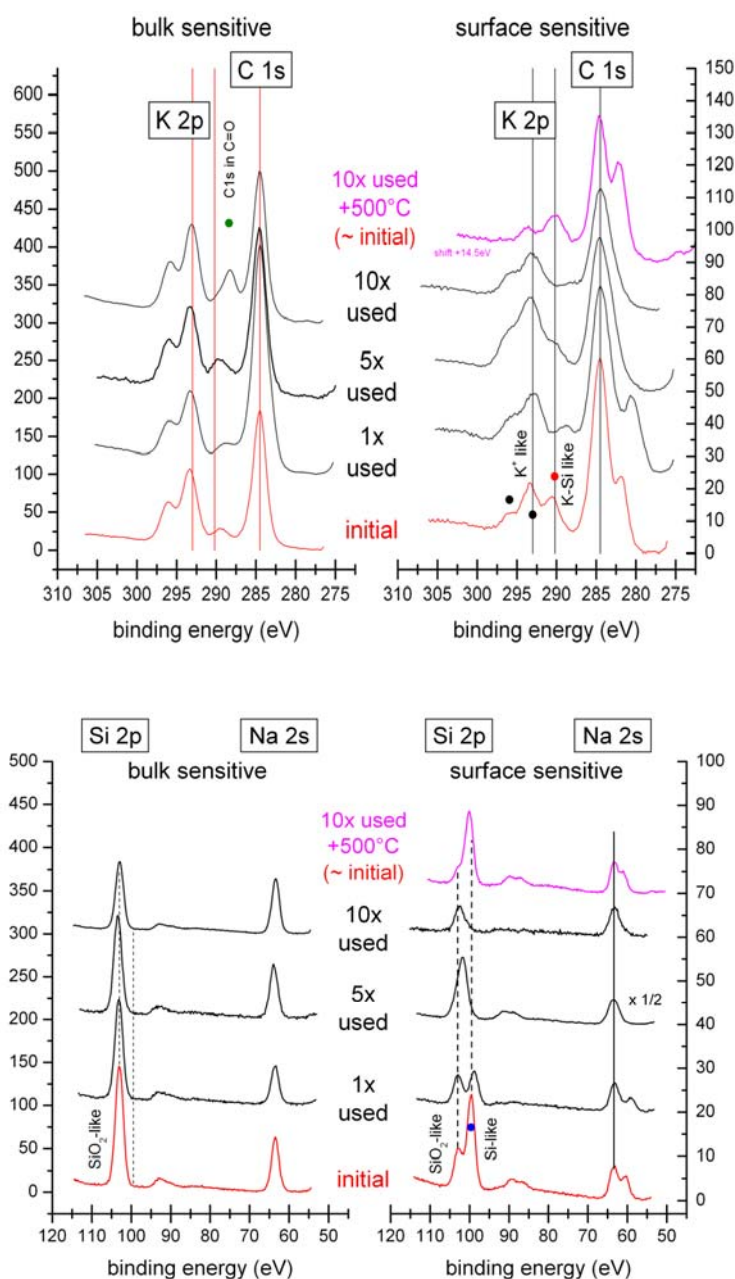
Bei Untersuchungen der katalytischen Graphitvergasung in  $\text{CO}_2$  – Umgebung wird von einer Intermediatbildung von freien Alkalimetallen über thermodynamisch begünstigte Reaktionen berichtet [44]. Auf Grund der Stabilisierung von  $\text{M}_2\text{O}$  zu  $\text{M}_2\text{CO}_3$  in der  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre ist ein Oxid – Peroxid – Zyklus so wie zuvor beschrieben unwahrscheinlich. In diesem Falle wird eher ein Kreislauf des Typs Metall  $\rightarrow$  Oxid  $\rightarrow$  Metall beschrieben:



Reaktion (3.14) ist hierbei vermutlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Reaktion (3.15) und (3.16) laufen schnell ab. Die Alkalimetalloxide werden somit schnell zu den Carbonaten umgewandelt. Das Auftreten der carbothermischen Reduktionsreaktion (3.8) kann über eine sogenannte „Knudsen Cell Massenspektrometrie“ nachgewiesen werden, bei der Kohlenstoff und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zusammen im Vakuum aufgeheizt werden und der dabei entstandene Kaliumdampf und das  $\text{CO}$  in der Gasphase bei Temperaturen im Bereich von  $500\text{-}700^\circ\text{C}$  detektiert werden können [44].

Die Bildung solcher freien Alkalimetalle wurde auch innerhalb der Charakterisierung eines Katalysators in dieser Arbeit festgestellt. Eine Möglichkeit um Reaktionen an Oberflächen zu

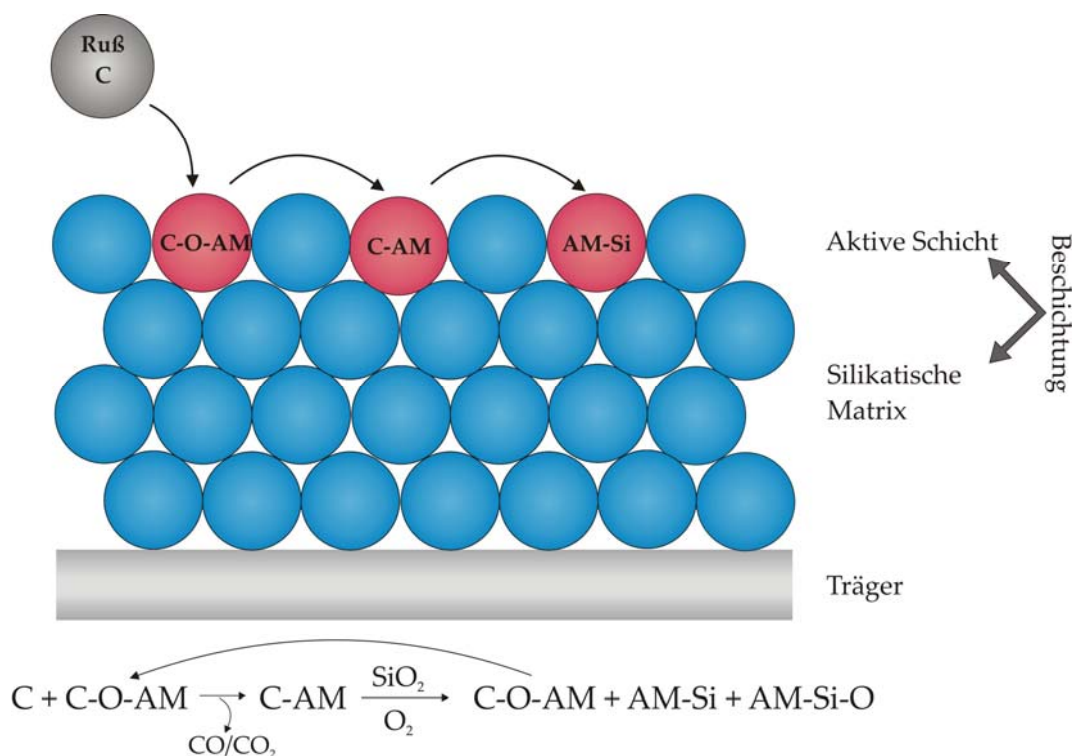
betrachten ist die Photoelektronenspektroskopie. Da hiermit sowohl Oberflächen als auch Bulk-Eigenschaften untersucht werden können, wurden XPS – Messungen eines mit  $\text{K}/\text{SiO}_2(3)$  – Katalysator (Kaliwasserglas/ $\text{KNO}_3$ , Si:K 0,43:1, 14% FG) beschichtetem Objekt-trägerglas durchgeführt. Hierfür wurde sowohl der frische Katalysator gemessen, als auch der Katalysator nach mehrmaligem Beruhen (1x, 5x und 10x und Temperaturlagerung 1h bei  $350^\circ\text{C}$ ), der hiernach immer noch aktiv war. Abbildung 3-42 zeigt die XPS – Messungen:



**Abb. 3-42: XPS – Messungen des  $\text{K}/\text{SiO}_2(3)$  – Katalysators nach mehrmaligem Beruhen und Temperaturlagerung; oben: Bindungsenergien von Kalium, unten: Bindungsenergien von Silizium**

Generell lässt sich sagen, dass keine Beeinflussung der Bindungsenergien im Bulk vorliegt. Mit steigender Beruhen ist die Bildung einer C=O – Spezies (●) zu erkennen. Dies würde auf

die Bildung eines aktiven Kohlenstoff – Sauerstoff – Komplexes hinweisen (siehe Kap. 1.3.2.1) Die mit schwarz gekennzeichneten Stellen(●) sind die Bindungsenergien der Kaliumoxidspezies ( $K_2O$ ,  $KO_2$ ), welche wie zuvor beschrieben im Reaktionsmechanismus auftreten und als aktive Komponente vermutet werden. Die XPS – Messungen bestätigen zusätzlich das Vorliegen von metallischem Alkalimetall auf der äußeren Oberfläche (ca. 1 Å) der katalytischen Beschichtung, was durch die Bindungsenergien des  $K_{2p}$  – Signals (●) deutlich wird. Doch nicht nur Kalium zeigt eine metallische Bindungsenergie, auch das  $Si_{2p}$  – Signal (●) des Trägermaterials. Dieses metallische Si – Signal wird nach mehreren Oxidationsreaktionen bei 350°C geringer, wird aber nach einem anschließenden Kalzinierungsschritt offensichtlich wieder zurückgebildet. Dies spricht somit für die außerordentliche Regenerierbarkeit des Katalysators. Die Ergebnisse der XPS – Messung lassen also an der äußersten Schicht das Vorliegen einer metallischen Alkalimetall – Silizium – Spezies vermuten, welche zusammen mit den Kohlenstoff – Sauerstoff – Alkalimetallkomplexe über einen Sauerstofftransfermechanismus (wie in Kap. 1.3.3.2 beschrieben) an der katalytischen Reaktion teilnimmt:

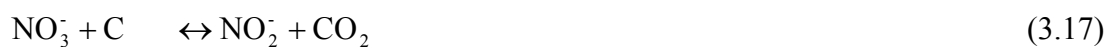


**Abb. 3-43: Schematische Darstellung des Mechanismus der Rußoxidation über Alkali – Kohlenstoff – Sauerstoff – Komplexe und Alkalimetall – Silizium – Spezies**

Bei obigem Mechanismus wird ebenso wie bei Aneggi et al. davon ausgegangen, dass der Katalysator als Sauerstoffträger agiert und das Alkalimetall (oben mit AM abgekürzt) die Chemisorption von molekularem Sauerstoff begünstigt [72]. Die Aktivität kann durch einen Sauerstofftransfermechanismus beschrieben werden, der über einen Kohlenstoff – Sauerstoff

– Komplex am Alkalimetall (C-O-AM) abläuft. Dieser reagiert mit dem Kohlenstoff des Rußes zu der reduzierten Form des Komplexes, welcher mit Sauerstoff und dem Siliziumoxid aus der silikatischen Matrix zu Silikaten und Alkalimetall – Silizium– Spezies reagiert, wobei der Kohlenstoff – Sauerstoff – Alkalimetallkomplex wieder reoxidiert wird. Die katalytische Oxidation wird hierbei ähnlich wie zuvor beschrieben von der Bildung von schmelzenden Komponenten begleitet, was auch in den REM – Messungen zu erkennen war. Diese flüssig-ähnlichen Partikel sind mobil und können sich dann auf der Katalysatoroberfläche bewegen, wodurch eine schnellere Oxidation möglich ist.

Bei der Rußoxidation mit den nitratbasierten Katalysatoren wird die Aktivität zusätzlich anderen Faktoren zugeschrieben. Wie auch im Falle von anderen Alkalisalzen wird hierbei zwar ebenfalls davon ausgegangen, dass die Aktivität durch einen besseren Kontakt zwischen Katalysator und Ruß bedingt durch die Mobilität der aktiven Komponenten auf Grund des Schmelzens von Katalysatorkomponenten zustande kommt [22, 47, 65]. Ein anderer mechanistischer Vorgang unter Anwendung von Nitraten wird jedoch mit dem Vorliegen eines katalytisch aktiven Nitratansions begründet, welches mit Ruß unter Bildung von Nitrit und Kohlendioxid reagiert und anschließend wieder zum Nitrat reoxidiert wird [107]:



Ebenfalls mit Nitraten gearbeitet wurde in den Untersuchungen von Carascull et al. mit Zirkonbasierten Katalysatoren [52]. Hier wird der Einfluss eines Kaliumnitrats ebenfalls den zuvor beschriebenen Gründen zugewiesen: zum einen das Vorliegen einer flüssigen Phase, welche durch das geschmolzene Kaliumnitrat entsteht, wodurch wie schon erwähnt der Katalysator – Ruß – Kontakt erhöht wird; zum anderen die Aktivitätszunahme durch die Bildung des Alkalimetallions durch Alkalimetall – Kohlenstoff – Sauerstoff – Zwischenstufen. Zusätzlich dient das Nitration – wie in der Katalyse oft beschrieben – auch als Oxidationsmittel des Rußes, was wieder wiederum zu einer reduzierten Verbindung (z.B. Nitrition) umgewandelt wird. Der Mechanismus mit Nitraten wurde auch bei der Untersuchung des Einfluss von Kalium auf  $\text{CeO}_2$  – Katalysatoren beschrieben, wobei die Nitrate über ihre Nitritform mit dem oberflächendiffundierenden Kalium und dann mit Sauerstofflücken auf der Cer-Oberfläche reagieren [101].

Es lässt sich sagen, dass der Einfluss der Alkalimetalle und die Reaktionen dieser mit Ruß auf zwei Wegen stattfinden können. Zum einen könnte zwischen dem Trägermaterial und dem Alkalimetall eine Art Redoxkreislauf stattfinden, welcher durch die Bildung verschiedener Alkalimetallzwischenstufen begünstigt würde. Wahrscheinlicher jedoch ist ein weiterer Sauerstofftransfermechanismus, bei dem zum einen ebenfalls Carbonatzwischenstufen aber auch Alkalimetall – Siliziumspezies eine Rolle spielen. Diese und andere mechanistischen Vorgänge, aber vor allem die Bildung der Oberflächenspezies gilt es jedoch weiterhin aufzuklären.



## 4 Einflüsse auf die katalytische Aktivität

### 4.1 Anionen der Alkalimetalle

Wie in den Kapiteln zuvor beschrieben, führen die meisten Alkalisalze zu einer Verbesserung in der katalytischen Aktivität beim Rußabbau. In der Arbeit wurden Katalysatoren unter anderem sowohl mit Natriumnitrat als auch Natriumformiat hergestellt und die Reaktionen dieser Salze entsprechend untersucht. Obwohl beide Katalysatorsysteme – Na/SiO<sub>2</sub>(1) und Na/SiO<sub>2</sub>(2) – eine ähnlich gute Aktivität aufweisen, war es von Interesse noch weitere Natriumsalze auf ihre katalytische Aktivität zu überprüfen. Des Weiteren war somit der Einfluss des Anions festzustellen, da dieser ebenfalls von Bedeutung ist, selten jedoch aber in der Literatur erwähnt wird [72, 100].

Hierfür wurde der Rußabbau von mit verschiedenen Natriumsalzlösungen beschichteten Aluminiumtitanatfilter mittels TGA durchgeführt. Tabelle 4-1 zeigt die ermittelten T<sub>Onset</sub>-Werte:







**Tabelle 4-1: Thermogravimetrische Messungen des Rußabbaus mit Hilfe von Natriumsalzen**

Natriumsalz:	m <sub>p</sub> [°C]	T <sub>Onset</sub> [°C]	Säure des Salzes	pK <sub>S</sub> – Wert
Propionat	288-290	407	Propionsäure	4,87
Citrat	k.A.	409	Zitronensäure	3,13; 4,76; 6,4
Lactat	< 25	410	Milchsäure	3,90
Nitrat	306-315	410	Salpetersäure	- 1,37
Oxalat	250-270	426	Oxalsäure	1,23
Formiat	253-258	439	Ameisensäure	3,77
Octanoat	243-245	441	Caprylsäure	4,89
Hydroxid	318-323	443	Wasser	pK <sub>B</sub> = - 1,73
Acetat	302-331	467	Essigsäure	4,76
Chlorid	801	>550	Salzsäure	- 6

Tabelle 4-1 zeigt im Vergleich zum unkatalysierten Rußabbau deutlich, dass alle Natriumsalze eine gewisse Aktivität zeigen. Lediglich Natriumchlorid ist nicht katalytisch aktiv. Aus der Tabelle ist ebenso ersichtlich, dass es zwischen den einzelnen Natriumsalzen einen Unterschied von bis zu 60°C gibt. Natriumpropionat zeigt den frühesten Rußabbrand bei einem  $T_{\text{Onset}}$  von 407°C. Bedenkt man, dass es sich hierbei um eine reine Alkalisalzlösung als katalytische Beschichtung handelt, ist dies ein außerordentliches Ergebnis. Da andere Studien als Maß für die katalytische Aktivität meist den  $T_{50\%}$  - Wert des Rußabbrandes verwenden, ist ein quantitativer Vergleich mit anderen Katalysatoren nicht möglich. Dennoch lässt sich verglichen mit anderen Katalysatoren, deren  $T_{\text{max}}$  oft bei 700-800°C liegt, sagen, dass eine erhebliche Aktivitätssteigerung mit den Katalysatoren aus dieser Arbeit erreicht werden konnte [62, 64]. Einen ebenfalls sehr guten  $T_{\text{Onset}}$  weisen Natriumcitrat, - lactat und - nitrat auf. Die gute Aktivität dieser Salze kann mit der Bildung von mobilen Komponenten und dem dadurch verbesserten Kontakt zwischen der aktiven Komponente und dem Ruß erklärt werden [52, 96, 108]. In den Untersuchungen von Mc Kee et al. konnte bei deren verwendeten Verbindungen eine Beziehung zwischen der katalytischen Aktivität und dem Schmelzpunkt dieser festgestellt werden [58]. Tabelle 4-1 zeigt die Schmelzpunkte der untersuchten Natriumsalze. Hieraus wird ersichtlich, dass solch ein Zusammenhang zwischen Aktivität und Schmelzpunkt in dieser Arbeit nicht vorliegt. Eine Untersuchung der Anionen wurde auch von Lang et al. durchgeführt [100]. Hier wurde berichtet, dass Anionen einen größeren Einfluss auf die katalytische Aktivität haben können als Kationen. Alkalisalze von schwachen Säuren wären hierbei gute Katalysatoren, während solche von starken Säuren schlechte Katalysatoren wären. In Tabelle 4-1 sind die entsprechenden Säuren der Natriumsalze und ihre  $pK_S$  - Werte dargestellt. Laut Langs Aussage müsste demnach Natriumacetat – als Salz von Essigsäure – ein guter Katalysator sein. Vergleicht man den Rußabbrand ohne Katalysator mag dies wohl zutreffen. Verglichen mit den anderen Salzen stimmt diese Korrelation jedoch eher weniger. Auch bei Betrachtung von Natriumnitrat stimmt die Annahme Langs nicht. Als Salz einer sehr starken Säure müsste Natriumnitrat somit ein schwacher Katalysator sein, was nicht der Fall ist. Ebenso ist aus der Tabelle auch keine allgemeine Tendenz im Zusammenhang zwischen Säurestärke und katalytischer Aktivität ersichtlich. Es muss jedoch auch von einer Begrenzung der Löslichkeit durch langkettige Carbonsäureester ausgegangen werden. Ebenso lässt sich sagen, dass bei Einsatz in einem Katalysatorsystem die Anionen der Salze für eine homogene Verteilung der Silikamatrix verantwortlich sind, wobei zwei Effekte verantwortlich sind: Zum einen spielt tatsächlich der pH – Wert während der Stabilisierung des Sols während dem Trocknungsprozess eine Rolle, zum anderen findet eine Wechselwirkung mit dem Ruß statt,

der die Bildung einer aktiven Komponente behindert. Dies wurde auch bei Lang et al. beschrieben, bei denen manche Anionen mit dem Kohlenstoff um die Alkalikationen konkurrieren und damit die Bildung eines aktiven Alkali – Kohlenstoff – Komplexes inhibieren können [100].

Die unterschiedliche Aktivität von manchen Natriumsalzen wurde auch eingebettet in der Silikamatrix untersucht. Hierfür wurde das ursprüngliche Natriumsalz aus dem Katalysatorsystem  $\text{Na}/\text{SiO}_2(1)$  ausgetauscht, die anderen Parameter wurden beibehalten ( $\text{NaNO}_3/\text{Köstrosol K1530}$ , Verhältnis  $\text{Na}:\text{Si}$  1,6:1,  $\text{FG} = 15,8\%$ ). Für eine optische Beurteilung des Rußabbaus wurden die mit Katalysator beschichteten Siliziumcarbidfilter nach Trocknen und Kalzinieren zunächst mit einer Kerzenflamme berußt und der Rußabbrand anschließend für 15 min bei  $400^\circ\text{C}$  im Muffelofen durchgeführt. Abbildung 4-1 zeigt die Filter nach Rußabbrand:

Filter	Natriumsalze
	Referenz: Natriumnitrat
	Natriumacetat
	Natriumlactat
	Natriumformiat
	Natriumchlorid
	Natriumoxalat

**Abb. 4-1: Rußabbrand zuvor berußter beschichteter SiC-Filter**

Man erkennt auf Anhieb, dass Natriumacetat, -lactat, -formiat und -oxalat rein optisch einen besseren Rußabbrand gewährleisten haben. Während der Filter mit dem Natriumnitrat-Katalysator noch fast ganz schwarz ist, zeigen Natriumformiat aber auch Natriumacetat die Filter wie im Ausgangszustand (der SiC – Filter ist grau). Auch hier zeigt Natriumchlorid keinen Rußabbau. Dieser Versuch spiegelt somit die Aussage Langs wider nach der über die Kor-

relation mit der Säurestärke Natriumacetat ein starker Katalysator wäre, Natriumnitrat hingegen ein schwacher. Dennoch sei hier zu bedenken, dass diese Ergebnisse aus Vorversuchen stammen und somit auf Grund anderer experimenteller Bedingungen nur bedingt mit dem TGA – Daten verglichen werden kann.

Für qualitative Ergebnisse der Variation von Natriumsalzen in dem Na/SiO<sub>2</sub>(1) – System wurden beschichtete Filter mit Hilfe von TGA untersucht:

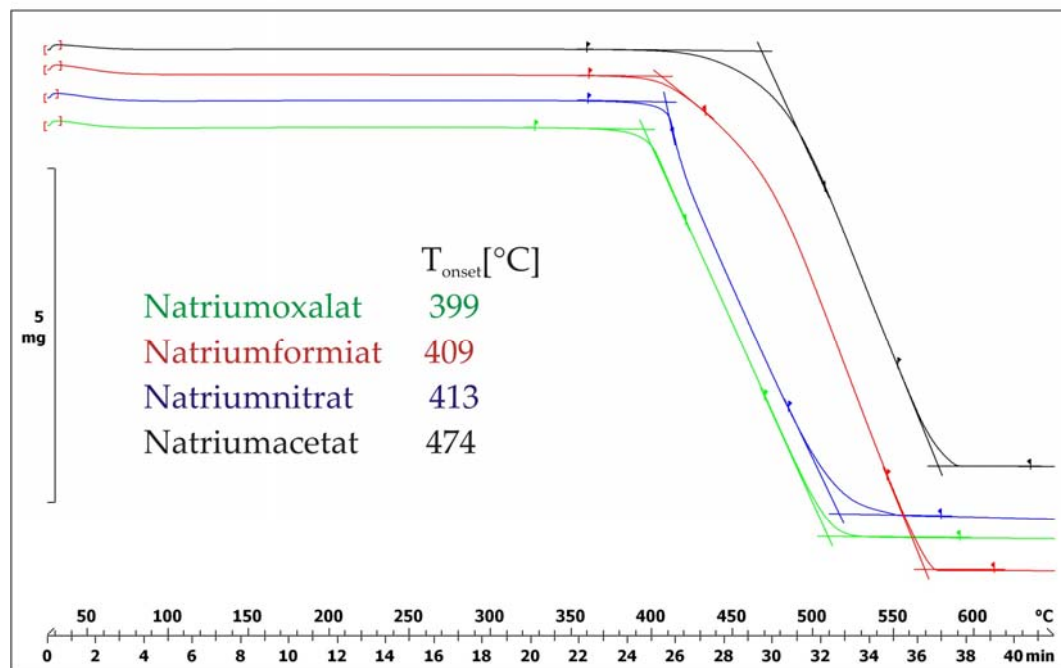


Abb. 4-2: TGA – Messungen der Natrium Salz-Variation im Na/SiO<sub>2</sub>(1)-Katalysator

Hier bietet sich nun ein anderes Bild: wie in den TGA – Messungen zuvor zeigt der Katalysator mit Natriumacetat nun eine erhebliche schlechtere Aktivität als die anderen Katalysatoren. Das Natriumoxalat-basierte Material weist hier einen besonders guten T<sub>Onset</sub> auf, was mit dem optischen Rußabbautest übereinstimmt. Die TGA – Messung des Salzes Natriumoxalat allein (siehe Tab. 4-1 ) gibt eine gute Aktivität wider, der jedoch wesentlich schlechter ist als der des Katalysators. Ein ähnliches Ergebnis liegt auch bei den Messungen mit Natriumformiat vor, auch hier ist der auf Natriumformiat – basierende Katalysator aktiver als das Salz allein. Erklären lässt sich dies durch die bessere Dispergierbarkeit bedingt durch das Siliziumsol und die dadurch homogenere Verteilung auf dem Keramikfilter. Die Aktivität von Natriumnitrat sowohl als Salz als auch eingebettet in der Silikamatrix ist gleich gut. Auf Grund der schmelzenden Komponenten beim Natriumnitrat, ist eine gute Verteilung des Materials auch ohne Siliziumsol möglich.

## 4.2 Alkalimetalle

In dieser Arbeit wurde bereits gezeigt, dass verschiedene Natriumsalze und Katalysatoren hiervon unterschiedliche katalytische Aktivität besitzen. Bei der Charakterisierung verschiedener Katalysatorsysteme mit einerseits Natrium andererseits Kalium haben sich ebenfalls unterschiedliche Aktivitäten gezeigt, woraufhin eine Untersuchung des Einflusses von Alkalimetallen folgte. Dieser Einfluss wurde zum einen bereits von verschiedenen Alkalimetallsalze alleine im Kapitel 3.2 untersucht (Tabelle 3-1) Zur Betrachtung des Katalysatorsystems wurden zudem die Anfangsaktivitäten entsprechender Katalysatoren gescreent. Hierfür wurde das gut charakterisierte aktive System des Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysators verwendet, wobei Natriumnitrat stets durch die Nitrate der anderen Alkalimetalle ausgetauscht wurde. Abbildung 4-3 zeigt die gemessenen TGA – Kurven der beschichteten SiC – Filter:

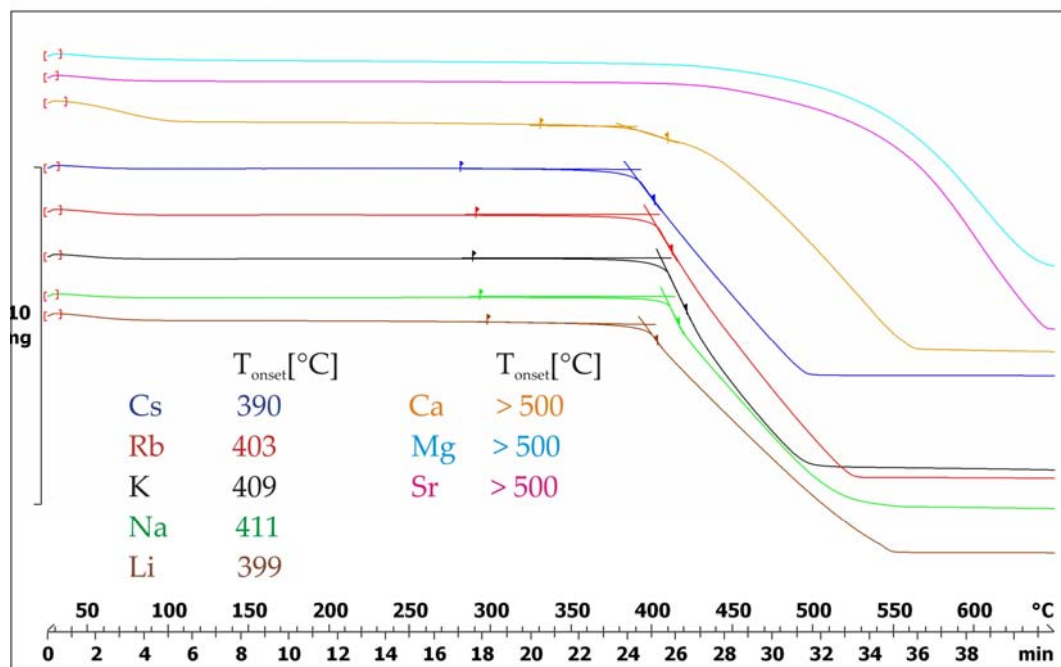


Abb. 4-3: TGA des Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysators (als Beschichtung) mit variierten Alkalimetallen

Aus obiger Abbildung wird deutlich, dass es zwischen den Katalysatoren der Alkali – und der Erdalkalimetalle große Unterschiede gibt. Barium wurde auf Grund seiner schlechten Löslichkeit nicht zur Untersuchung herangezogen. Betrachtet man die Aktivitäten der Alkalimetallkatalysatoren, so stellt man fest, dass es hierbei zu einem Unterschied im Rußabbau um 20°C kommt. Der Katalysator mit Cäsium zeigt mit 390°C eine außerordentlich gute Aktivität und ist in dieser Reihe der aktivste Katalysator. Der auf Natrium basierende Katalysator zeigt hingegen den geringsten  $T_{\text{Onset}}$ . Betrachtet man den Rußabbrand mit Hilfe dieser Alkalimetall

– Katalysatoren so zeigt sich eine Reihenfolge in der Aktivität nach folgender Ordnung: Cs > Li > Rb > K > Na. Diese Reihenfolge steht in Übereinstimmung mit Messungen von Shang-guan [109] und Neeft [110], welche eine ähnliche Aktivitätsfolge in der Rußverbrennung vorgeschlagen haben (Cs > K > Na). Auch in den Untersuchungen des katalytischen Verhalten von Alkalimetalloxiden bei der Graphitvergasung in Sauerstoff waren die Ergebnisse mit Natrium am schlechtesten, während Cäsium mitunter die beste Aktivität zeigt (Rb, Cs, Li > K > Na) [58]. Die höhere Aktivität von Cäsium enthaltenen Katalysatoren wird dem höheren elektropositiven Charakter von Cäsium zugewiesen [22, 72, 111]. Der Zusammenhang zwischen der Aktivität für die Rußverbrennung und dem elektropositiven Charakter der untersuchten Alkaliverbindungen wurde ebenso von Castoldi et al. gezeigt [22]. Sie beziehen den positiven Einfluss der Alkalimetalle auf deren elektronengebenden Effekt, was zu einer höheren lokalen Elektronendichte der benachbarten Kohlenstoffseiten führt. Dies wiederum erhöht die Affinität zur Bindung von Sauerstoffatomen. Durch die hierdurch bedingte Abschwächung der C-C – Bindungen wird der Prozess der Kohlenstoffvergasung begünstigt [22]. Eine Auffälligkeit in der Reihenfolge ist durch Lithium gegeben. Wird eine Zunahme der katalytischen Aktivität mit der Ordnungszahl angenommen, so müsste der Katalysator mit Lithium derjenige mit der geringsten Aktivität sein [96]. Dies ist nach Messung in dieser Arbeit nicht der Fall (siehe Abb. 4-3). Eine höhere Aktivität als erwartet hatten auch die Lithium – enthaltenen Katalysatoren von An [48] und Mc Kee [58]. Erklärt werden kann dies durch die Bildung verschiedener Zwischenstufen, die ungleich mit anderen verwendeten Alkaliverbindungen sind [58].

Neben den Alkalimetallsalzen wurden auch die Erdalkalimetallsalze in dem Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysator variiert. Abbildung 4-3 zeigt, dass die Erdalkalimetalle eher einen negativen Effekt auf die Aktivität haben. Da sowohl die Katalysatoren bestehend aus Alkalimetallen als auch die mit Erdalkalimetallen auf dem gleichen Basissystem basieren, kann angenommen werden, dass die Reaktivität dieser Katalysatoren durch die unterschiedlichen Mobilitätseigenschaften der Kationen gegeben ist. Wie in den experimentellen Methoden beschrieben, wurde die Aktivität der entwickelten Katalysatoren in dieser Arbeit unter lockeren Kontaktbedingungen untersucht. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die aktiven Komponenten der Alkalimetallkatalysatoren eine höhere Oberflächenbeweglichkeit besitzen und somit den Kontakt zwischen Katalysator und Ruß erhöhen [22]. Bei den Katalysatoren mit Erdalkalimetallen scheint dieser verbesserte Kontakteffekt begrenzt zu sein, was dadurch zu einer geringeren Aktivität führt.

### 4.3 Nanopartikel

Neben dem Einfluss verwendeter Alkalimetallsalze spielt auch der Einsatz unterschiedlicher Nanopartikel eine Rolle.

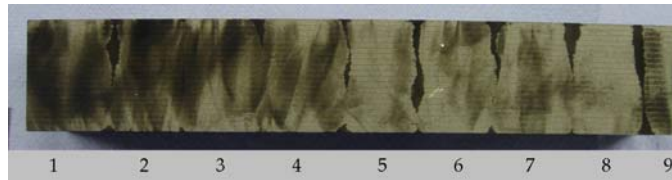
Schon in ersten Versuchen in dieser Arbeit haben sich durch optischen Vergleich in Abbrandvorversuchen Unterschiede beim Rußabbrand bemerkbar gemacht. Hierfür wurde Kaliumhydroxid mit verschiedenen Kieselsole in stets gleichem Verhältnis (4:1) umgesetzt. Auf Grund unterschiedlicher Löslichkeit mussten die Feststoffgehalte zur besseren Tauchbeschichtung angepasst werden. Tabelle 4-2 zeigt die verwendeten Kieselsole:

**Tabelle 4-2: Variation der Kieselsole im K/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysator**

Nummer	Kieselsole	Art	pH	spez. Oberfläche [g/m <sup>2</sup> ]	FG [%]
1	Köstrosol	2118 DD	2,0 – 4,0	k.A.	18
2	Köstrosol	3530	9,2 – 10,0	60 – 100	30
3	Köstrosol	2040	9,5 – 10,3	120 -160	40
4	Levasil	200E/20	3	200	20
5	Levasil	200S/30	k.A.	200	30
6	Klebosol	30cal50	4	50	30
7	Ludox	TMA	4 – 7	140	34
8	Levasil	300/30	k.A.	300	30
9	Levasil	500/15	10,0	500	15
10	K/SiO <sub>2</sub> (1) - System				

Für eine schnelle optische Betrachtung der Aktivität wurden in einem Vorversuch sowohl Siliziumcarbidfilter als auch eine Glaskeramik mit den Katalysatorsuspensionen beschichtet und gehärtet. Zur Rußentstehung wurden die Filtermaterialien in einer Flamme berußt und zum Rußabbau für 1 Stunde bei 350°C in den Ofen gelegt. Abbildung 4-4 zeigt die Filter nach dem Rußabbrand:

Siliziumcarbidfilter



Glaskeramik

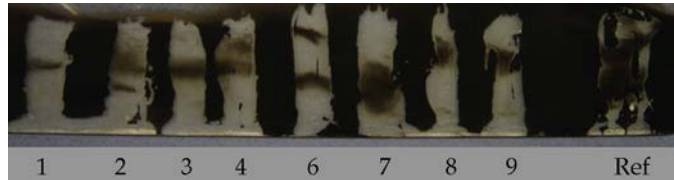


Abb. 4-4:: Rußabbrand – Versuche von Kieselsol – variierten K/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysatoren

Beim Vergleich des Rußabbrandes des zuvor berußten Siliziumcarbidfilters sieht man zwischen den Katalysator 1-4 und 5-8 deutlich Unterschiede. Erstaunlich ist der gute Rußabbrand auch auf Glaskeramik. Wie zuvor in Kapitel 3.2.1 beschrieben, ist es mit manchen Katalysatoren möglich, eine transparente Beschichtung zu verwirklichen. Eine Tendenz eines besseren Kieselsols kann gerade hier zwar nicht abgeleitet werden, dafür lässt sich beim Vergleich mit der Katalysator unbeschichteten berußten Stelle erkennen, welcher einen Effekt die Katalysatoren auf den Rußabbrand haben.

Auf Grund ungenauer Temperaturverteilung im Ofen und inhomogener Auftragsmenge an Kerzenruß sind obige Betrachtungen als Vorversuchsergebnisse zu bewerten. Daher wurde der Rußabbau von den offenbar aktivsten Katalysatoren auch mit Hilfe von TGA überprüft:

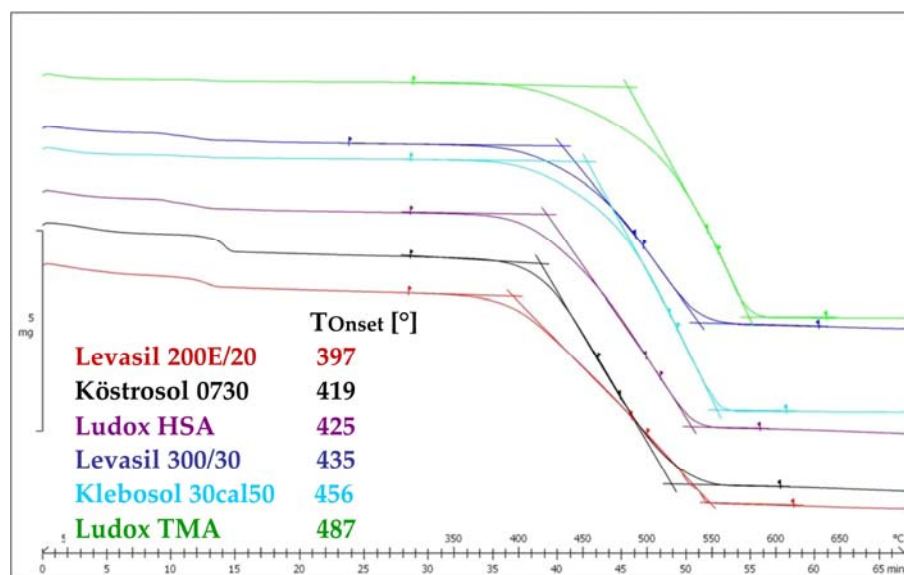


Abb. 4-5: TGA des K/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysators mit variierten Kieselsolen

Hieraus ist ersichtlich, dass es selbst innerhalb dieser begrenzten Auswahl an Katalysatoren wieder einen deutlichen Unterschied um bis zu 90°C bei Verwendung verschiedener Kieselsol-



le gibt. Die beste Aktivität zeigt der Katalysator mit Levasil 200E/20 als Kieselisol, der späteste Rußabbau erfolgte mit Ludox TMA. Auf Grund der guten Ergebnisse mit Levasil, wurde dieses daher auch beim Na/SiO<sub>2</sub>(2) – Katalysator eingesetzt.

In dieser Arbeit war Siliziumdioxid zumeist in Form von Kieselolen auf Grund der stabilen glasartigen Einbindung innerhalb der damit synthetisierten Katalysatoren, aber auch durch die gute Handhabung und Verfügbarkeit die Wahl zur Verwendung als Trägermaterial. Die Verwendung von Kieselolen entspricht nicht dem gängigen Trägermaterial welches in anderen Forschungsarbeiten eingesetzt wird. Allgemein wird hierbei auf Aluminiumoxid zurückgegriffen. Dies wird meist auf Grund seiner großen Oberfläche, der charakteristischen Acidität und der Möglichkeit der Bildung fester Lösungen mit Übergangsmetalloxiden verwendet [39]. Neben  $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird auch Titanoxid und Zirkonoxid in Forschungsarbeiten benutzt. Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität der Katalysatoren in dieser Arbeit wurde die Aktivität der Katalysatorbeschichtung daher auch in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> gemessen. Tabelle 4-3 zeigt die Zündungszeiten des Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysators (Natriumnitrat in Köstrosol K1530) auf SiC mit variiertem Trägermaterial (Na : Si/Al/Ti/Zr = 1,6 : 1). Diese Art der Messung wurde häufig zu Beginn der Arbeit verwendet. Hierbei wurde die Temperatur auf 540°C gefahren und ermittelt, wie viel Zeit vom jeweiligen Katalysator benötigt wird, um den Ruß abzubauen:

**Tabelle 4-3: Zündungszeiten des Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysators variiert mit ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Katalysator	Zündungszeit [min]	
	frisch	nach Alterung
NaNO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	2,9	7,4
NaNO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	3,0	20,0
NaNO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	2,8	8,8
NaNO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,4	14,7

Bei den frischen Materialien liegen die Zündungszeiten sehr dicht beieinander. Hier ist kaum ein Unterschied erkennbar. Bei gealterten Materialien jedoch, also Katalysatoren, die in diesem Falle für 24 Stunden bei 600°C ausgelagert wurden, zeigt sich deutlich eine Varianz von über 16 Minuten. Bei gleichen Natriumgehalten lässt sich hierbei somit folgende Reihenfolge zur Aktivität geben: Si > Ti > Al > Zr.

Verschiedene Trägermaterialien wurden auch bei dem guten Cäsium –Katalysator (Cäsiumnitrat in Köstrosol K1530) auf SiC getestet:

**Tabelle 4-4: TGA-Werte des Cs/SiO<sub>2</sub> – Katalysators variiert mit ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>**

Katalysator	T <sub>Onset</sub> [°C]	
	frisch	nach Alterung
Cs/CeO <sub>2</sub>	396	> 500
Cs/TiO <sub>2</sub>	393	> 500
Cs/ZrO <sub>2</sub>	392	> 500
Cs/SiO <sub>2</sub>	391	402

Obige Tabelle zeigt auch hier, dass die Anfangsaktivitäten in etwa vergleichbar sind und sich die Rußabbrandtemperatur lediglich um 5° unterscheidet. Eine Reihenfolge von Si > Zr > Ti > Ce ist hier nur bedingt anzugeben. Erst nach Auslagerung der Katalysatoren bei 600°C für 24 Stunden ist ein deutlicher Aktivitätsunterschied vorhanden. Hier zeigt sich, dass Siliziumoxid mit 402°C als T<sub>Onset</sub> nach 24 Stunden bei 600°C das beste Trägermaterial ist. Mit Hinblick auf die Optimierung eines Katalysatorsystems und um einen Überblick über die für Beschichtungstechnologien bekannten Suspensionen und Trägermaterialien zu erhalten, wurde in der NANO-X GmbH die Aktivität von Katalysatoren dieser Trägersuspensionen mit Hilfe von TGA gescreent. Als Alkalisalz wurde Natriumformiat verwendet. Das Verhältnis von Na : Si/Ti/Ce/Zr/Al betrug 1,61, der Feststoffgehalt der Katalysatorsuspension musste je nach Trägermaterial zur besseren Beschichtungsmöglichkeit angepasst werden, betrug jedoch meist um die 30%. Tabelle 4-5 zeigt einen Ausschnitt der Ergebnisse. Die vollständigen Ergebnisse hierzu befinden sich im Anhang (Kap. 7.2).

**Tabelle 4-5: Ausschnitt Übersicht des Nanopartikelscreenings der Trägermaterialien der NANO-X GmbH**

Bezeichnung	Oxid	FG	pH	Lackstabilität	T <sub>Onset</sub> 4h 750°C
VP Disp W 2730 X	TiO <sub>2</sub>	30,0%	6,0-8,0	leichte Agglomerate	>530°C
TKC-303	TiO <sub>2</sub>	12,0%	k.A.	OK	493°C
Nyacol CeO <sub>2</sub> (Ni)	CeO <sub>2</sub>	20,0%	k.A.	Agglomerate	-
Yttria doped Zirconia slurry	ZrO <sub>2</sub>	29,2%	k.A.	OK	>530°C
Nyacol Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,0%	4,0	geliert	-
Aerodisp W630	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,0%	4,0	geliert	-

Ultrananoceria slurry	CeO <sub>2</sub>	10,0%	2,5-11	OK	>530°C
Alumina slurry pH 4,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,0%	4,5	OK	494°C
Cer(IV)oxid	CeO <sub>2</sub>	20,0%		flockt aus	-
Nanotitania-N710	TiO <sub>2</sub>	20,0%		OK	478°C
Zirconia Q-1 slurry pH10	ZrO <sub>2</sub>	30,0%	10,0	OK	477°C
Nexsil 20a	SiO <sub>2</sub>	30,0%	2,5-3	geliert	-
Snowtex 040	SiO <sub>2</sub>	40,0%	2,0-4,0	OK	484°C
Klebosol 30 R25	SiO <sub>2</sub>	30,0%		OK	466°C
Klebosol 30 R12	SiO <sub>2</sub>	30,0%		geliert	-
Köstrosol 0820 BS	SiO <sub>2</sub>	20,0%		OK	437°C
Ludox TMA	SiO <sub>2</sub>	34,0%	6,0-7,0	OK	507°C
Levasil 100S/45%	SiO <sub>2</sub>	45,0%		OK	493°C

Generell lässt sich sagen, dass nicht alle Nanopartikelsuspensionen als Trägermaterial geeignet. Einige gelieren sehr früh oder sind nicht stabil und bilden Agglomerate. Eine gute Tendenz zur Aktivitätsreihenfolge zwischen Si, Ti, Zr, Ce oder Al lässt sich aber nicht geben, da es sowohl einige Aluminiumoxide gibt, die gelieren, aber auch welche, die selbst nach Alterung (4h bei 750°C) eine Aktivität aufweisen. Auch Katalysatoren mit Titandioxid bildeten zumeist Agglomerate, dennoch gab es Titandioxide, welche sowohl frisch als auch gealtert einen Rußabbau unter 490°C liefern. Eine allgemeine Reihenfolge lässt sich somit nicht geben. Dennoch lässt sich nach der Arbeit mit diesen vielen Trägermaterialien festhalten, dass SiO<sub>2</sub> im Falle dieser Arbeit das beste Trägermaterial ist, da die Katalysatoren hiermit – je nach Parameter – zusätzlich die beste Alterungsbeständigkeit zeigen.

#### 4.4 Übergangsmetalle

In der Autoabgaskatalyse spielen Edel – und Übergangsmetalle nach wie vor die größte Rolle. Trotz des Ziels der Entwicklung von edel – und übergangsmetallfreien Katalysatoren war es von Interesse, ob Übergangsmetalle demnach den Rußabbau der Alkalimetall – basierten Katalysatoren unterstützen. Als Katalysator wurde ein Material, welches aus Natriumnitrat in Silanen besteht, gewählt. GPTES und APTES sind in der Beschichtungstechnologie bekannte Silane, welche auf Grund ihrer guten Haft- und Chemikalienbeständigkeit häufig verwendet werden. Dieses Katalysatorsystem wurde mit den Metallen aus Tabelle 4-6 hergestellt und auf ihre Aktivität überprüft.

**Tabelle 4-6: Messung des Rußabbaus des Na/SiO<sub>2</sub>(4) – Katalysators mit variierten Übergangsmetallen**

Metall	Additive	Additivanteil [Mol%]	T <sub>Onset</sub> [°C]
Na/SiO <sub>2</sub> (4) – Katalysator (Referenz)		--	384
Ce	Nitrat	15	407
Ce	Nitrat	30	405
Ce	Nitrat	60	> 500
Ce	Nitrat	90	> 500
Fe	Nitrat	5	391
Fe	Nitrat	10	393
Fe	Nitrat	20	394
Co/Ce	Nitrate	5	400
La/Ce	Nitrate	5	394
Ni/Ce	Nitrate	5	400
Mn/Ce	Nitrate	5	414
Cu/Ce	Nitrate	5	400
Cr/Ce	Nitrate	5	395
Fe/Ce/Na	Nitrate	5	392

Der Anteil von Cer zu Natrium wurde zwischen 15 und 90% gewählt. Wie in obiger Tabelle gezeigt, führt eine Zugabe von 15% oder mehr Cer zu keiner Verbesserung beim Rußabbrand. Je mehr Cer hinzugefügt wird, desto schlechter wird sogar die Aktivität. Dies ist ein erstaunliches Ergebnis, bedenkt man die positiven Effekte von Cer in der Literatur beschrieben. Cer wird auf Grund seiner Fähigkeit der Sauerstoffspeicherung häufig als gutes Material für die Kohlenstoffoxidation genannt [112-114]. Bei 5-20 Mol% Eisen liegt eine sehr gute katalytische Aktivität vor, wie an den T<sub>Onset</sub> – Werten unter 400°C zu erkennen ist. Eine Verbesserung in der Aktivität bezüglich des Ausgangssystems (T<sub>Onset</sub> = 384°C) hat jedoch auch hier nicht stattgefunden. Die Zugabe von Additiven in Form von Mischoxiden bewirkt ebenfalls keinen positiven Effekt. Auch hier erfolgt der Rußabbrand später.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass einige Parameter die Aktivität eines Katalysators beeinflussen können. Beim Variieren der Alkalimetalle hat sich herausgestellt, dass die Aktivi-

tät mit zunehmendem elektropositivem Charakter des Alkalimetalls ansteigt. Erdalkalimetalle hingegen führen eher zu einer Verschlechterung der katalytischen Aktivität. Doch nicht nur die Kationen haben einen Einfluss, auch die Anionen spielen eine Rolle. So zeigen verschiedene Natriumsalze einen unterschiedlich starken Rußabbau. Es wurde ebenfalls deutlich, dass die schon gute Aktivität erzeugt rein durch Alkalisalze noch verbessert wird, wenn sie durch Trägerstoffe dispergiert und somit besser im System verteilt sind. Diese Trägermaterialien, in dieser Arbeit zumeist Kieselsole, liefern ebenfalls unterschiedliche Ergebnisse. Eine genaue Tendenz kann jedoch nicht abgeleitet werden, hierzu müssten die katalytischen Eigenschaften empirisch ermittelt werden. Auch die unterschiedliche Partikelgröße dieser Kieselsole hat einen Einfluss. Materialien mit gleicher Partikelgröße müssen dennoch nicht die gleiche katalytische Aktivität besitzen. An das jeweilige Katalysatormaterial angepasst werden muss auch das Verhältnis zwischen aktiver Komponente und Silizium. Übergangsmetalle, die nach wie vor Stand der Technik in der Autoabgaskatalyse sind, wurden ebenfalls auf ihren Einfluss auf einen bestehenden Katalysator getestet. Diese wiesen zwar eine sehr guten Rußabbrand vor, haben aber dennoch keinen besonderen Effekt auf den bereits sehr guten Alkalimetall – basierten Katalysator.

## 5 Katalysatoren in der Praxis

### 5.1 Alterung

Die Deaktivierung eines Katalysators durch Alterung oder Vergiftung ist ein großes Problem in der Autoabgaskatalyse und daher ein wichtiger Punkt, wenn es um die Einführung eines bestehenden Katalysators in die Praxis geht. Unter der Katalysatordeaktivierung versteht man allgemein die Änderung der Struktur und des Zustandes eines Katalysators, was zu einem Verlust an aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche führt und somit eine Abnahme in der Katalysatoraktivität herbeiführt [45]. Eine besondere Form dieser Deaktivierung ist die Alterung, unter der man die Deaktivierung indiziert durch hohe Temperatur versteht.

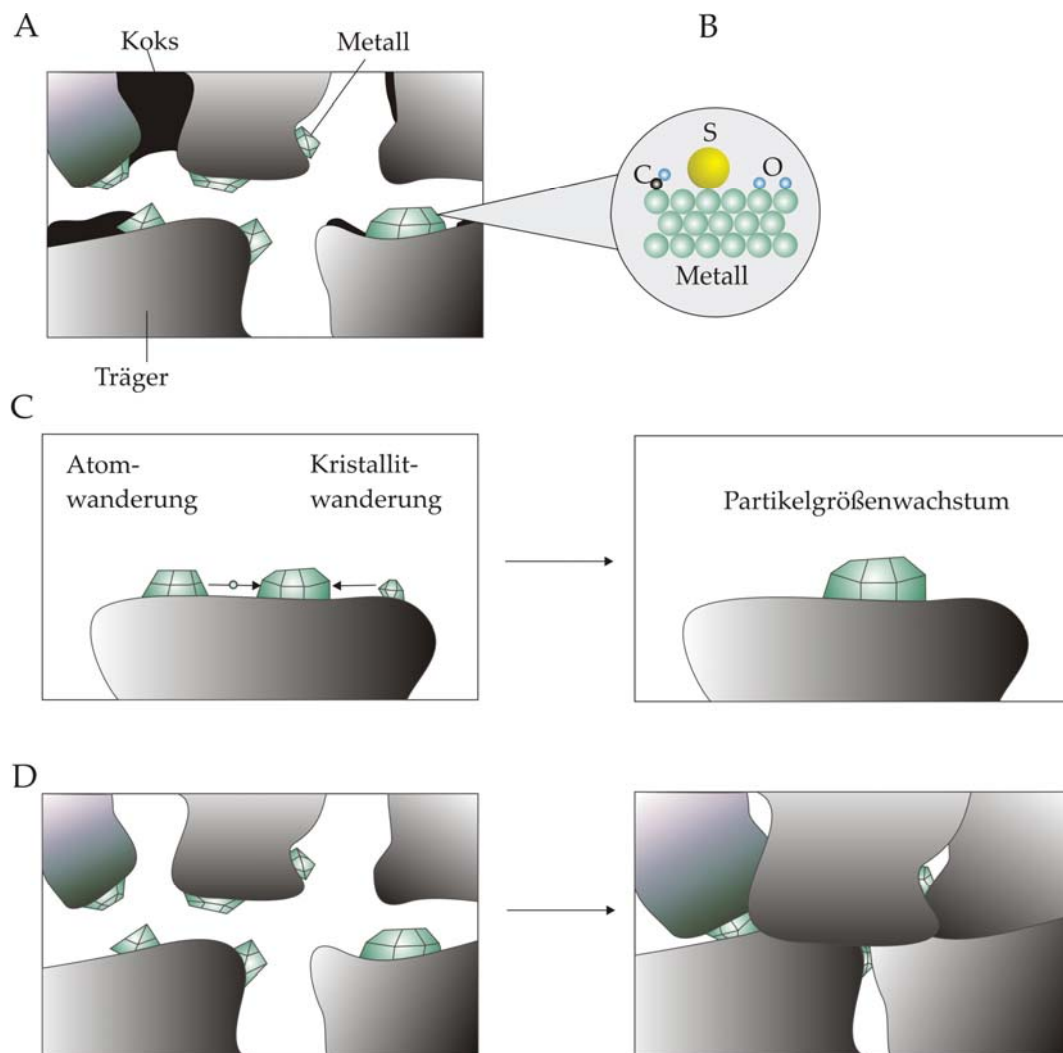
Tabelle 5-1 zeigt eine Übersicht über die verschiedenen Arten der Katalysatordeaktivierung [45, 116]:

**Tabelle 5-1: Mechanismen der Katalysatordeaktivierung**

<b>Thermisch</b>	<b>Chemisch</b>	<b>Fouling</b>	<b>Mechanisch</b>
Sintern	Vergiftung	Koksbildung (Ablagerung von Kohlenstoff)	Thermischer Schock
Legierungsbildung	Inhibierung		Abrieb
Änderung in der Trägerstruktur	Wiederaufbau der kat. Oberfläche bedingt durch Vergiftung		Materialbruch
Wechselwirkungen zw. dem Metall bzw. Metall- oxid und dem Träger	Verblockung der Poren des Trägers		
Oxidationsreaktionen			
Oberflächenorientierung der Edelmetalle (beim 3 – Wege – Kat)			
Wechselwirkungen zwi- schen Edelmetallen und unedlen Metallen			
Metallverdampfung			

Die Katalysatordeaktivierung kann in drei Kategorien eingeteilt werden: thermische, chemische und mechanische Alterung [45, 115]. Letztere wird durch mechanische Beanspruchung, zum Beispiele Risse und Brüche, herbeigeführt. Da diese nicht Stand der Untersuchungen war, soll hierauf nicht näher eingegangen werden.

Die häufigsten Deaktivierungsarten sind das Sintern, die Vergiftung und das Fouling, welche sowohl alleine als auch in Kombination auftreten können und so zu ungewollten chemischen oder physikalischen Änderungen führen können. Abbildung 5-1 stellt die verschiedenen Deaktivierungsmechanismen noch einmal grafisch dar:



**Abb. 5-1: Mechanismen der Katalysatordeaktivierung (nach [45])**

Da im Rahmen dieser Arbeit die thermische und chemische Alterung untersucht wurden, wird nun im Einzelnen näher darauf eingegangen.

### 5.1.1 Thermische Alterung

Der thermische Abbau des Katalysators kann durch verschiedene Dinge hervorgerufen werden. Abbildung 5-1 (Punkt C und D) zeigt die verschiedenen Mechanismen der thermischen Alterung. Unter dem Sintern versteht man das Kristallwachstum des Bulkmaterials oder der aktiven Katalysatorphase, wodurch es zum Verlust von aktiven Zentren in der Oberfläche kommt. Zum genauen Sintervorgang wurden mehrere Mechanismen vorgeschlagen [45, 115, 117, 118]. So kann die Verringerung der aktiven Oberfläche durch Agglomeration von kleineren Metallkristalliten zu größeren Kristallen erfolgen. Weiterhin wurde die Atommigration und Kristallitmigration vorgeschlagen. Diese Modelle sind in Grafik C (Abb. 5-1) dargestellt. Bei der Kristallitmigration wird davon ausgegangen, dass Kristallite auf der Oberfläche wandern, zusammentreffen und sich zu einem größeren Kristall vereinen. Sintern kann aber auch über eine Migration von Metallatomen von einem Kristalliten zu einem anderen über die Oberfläche bzw. Gasphase, was das Zerstören kleinerer Kristallite bedingt und die Bildung größerer fördert, erfolgen. Als extreme Form des Sinterns wird die Fest – Fest – Phasenumwandlung angesehen. Diese findet bei sehr hohen Temperaturen statt ( $1000^{\circ}\text{C}$ ) und führt zur Umwandlung einer kristallinen Phase in eine andere. Dies ist ein Vorgang, der vor allem im Trägermaterial (in der Abgaskatalyse zumeist  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  zu  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) stattfindet. All diese Sinterprozesse sind sowohl stark temperaturabhängig als auch abhängig von der Gasatmosphäre, in der sich der Katalysator befindet.

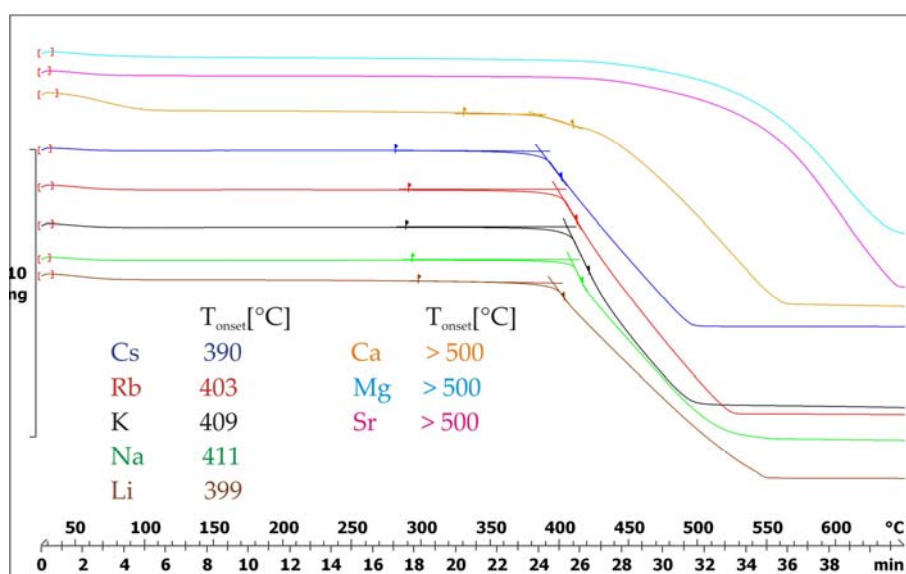
Da die in Zusammenarbeit mit der Firma NANO-X entwickelten Katalysatoren nicht nur für diese Forschungsarbeit dienen, sondern auch unter realen Bedingungen zum Einsatz kommen sollten, wurden ausgewählte Katalysatoren, welche hierfür in Frage kamen, stets auf Thermische und Chemische Alterung getestet. Die Versuche zur thermischen Alterung wurden über Auslagerungen durchgeführt. Je nach Anforderung wurden die Katalysatoren (entweder als Pulver oder als katalytische Beschichtung auf einem Keramikfilter) hierfür für mehrere Stunden bei Temperaturen  $> 600^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Zu Beginn sei die Auswirkung dieser Auslagerungsversuche anhand von den in Kapitel 3.1 untersuchten Alkalimetallsalze gezeigt. In folgender Tabelle sind die durch TGA erhaltenen  $T_{\text{Onset}}$  – Werte der frischen Alkalimetallsalze auf einem Aluminiumtitanatfilter und nach 24 Stunden bei  $600^{\circ}\text{C}$  aufgelistet:



Tabelle 5-2: Alterung eines mit Alkalisalzen beschichteten AlTi-Filters

Salz	T <sub>Onset</sub> [°C]	
	frisch	nach Alterung
Natriumnitrat	410	513
Natriumformiat	439	516
Natriumhydroxid	443	495
Kaliumnitrat	412	541
Cäsiumacetat	403	426
Cäsiumformiat	387	481

Aus obiger Tabelle ist ersichtlich, dass es zu einer deutlichen Veränderung in der Aktivität gekommen ist. Lediglich Cäsiumacetat zeigt auch nach Alterung noch einen guten Rußabbrand. Besonders Kaliumnitrat hat erheblich an Aktivität verloren. Es ist anzunehmen, dass durch die Verwendung als einfache Salze und nicht in einer Silikamatrix eingebettet, es zu einem erheblichen Verlust an Kalium und somit der aktiven Spezies gekommen ist. Dies einfache System macht deutlich, dass vermutlich selbst ein gut entwickelter Katalysator nach Alterung Probleme bei der Rußoxidation haben kann. Dies wird auch bei Betrachten des Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysators, bei dem der Einfluss der Alkalimetalle untersucht wurde – deutlich:



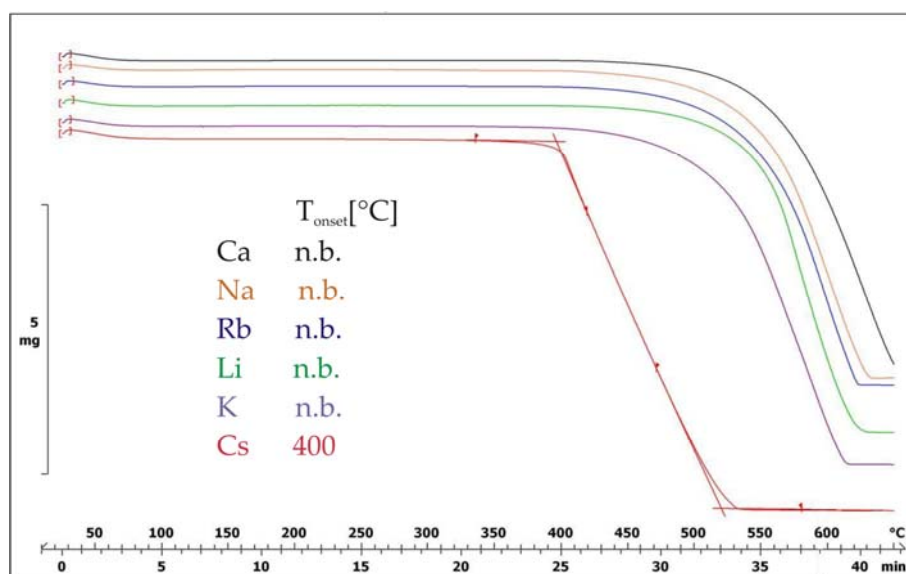


Abb. 5-2: Alterung des Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysators mit variierten Alkalimetallen; oben: frisch (entspricht Abb. 4-3), unten: nach 24h 600°C

Abbildung 5-2 stellt auch hier den Effekt der Alterung dar. Nach 24 Stunden Auslagerung bei 600°C zeigen die Katalysatoren eine erhebliche Verschlechterung des Rußabbau. Auf Grund der flachen Kurven können keine exakten  $T_{\text{Onset}}$  – Werte ermittelt werden. Lediglich der Cäsium – basierte Katalysator zeigt auch nach Alterung eine sehr gute Aktivität mit einem  $T_{\text{Onset}}$  von 400°C. Dies kann durch die geringere Elektronegativität verglichen mit den anderen Alkalimetallen erklärt werden, was durch die leichtere Chemisorption des Sauerstoffs und der stärkeren elektrostatischen Anziehung des Oberflächensauerstoffs zu einer besseren Verteilung und somit zu einer höheren katalytischen Aktivität führt [72, 110].

Bei der Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Kieselsole (Na/SiO<sub>2</sub>(1)) wurde neben der Aktivität des frischen Katalysators auch die Alterung der Katalysatoren überprüft.

Tabelle 5-3:  $T_{\text{Onset}}$  – Werte der bei 600°C gealterten (18h) Katalysatoren mit Kieselvariation

Kieselsole	$T_{\text{Onset}}$ [°C]	
	frisch	nach Alterung
Köstrosol 0730 (Referenz)	424	424
Klebosol 30HB50K	427	433
Levasil 100S30%	409	435
Köstrosol 2040AS	410	424

Der Katalysator mit Levasil100S/30% zeigt hierbei die beste Grundaktivität. Nach Auslagerung bei 600°C für 18 Stunden ist immer noch eine gute katalytische Aktivität gegeben. Beim Vergleich liegen nur geringe Unterschiede vor. Dies ist jedoch nicht bei allen Katalysatoren der Fall. Es lagen nach Versuchen auch Katalysatoren vor, die je nach Kieselol nicht stabil waren. Weitere Daten zur Kieselolvariation können hierzu im Anhang (Kap. 7.2) nachgelesen werden.

Ein sehr wichtiger Punkt in dieser Arbeit ist die Untersuchung der katalytischen Aktivität von Katalysatoren direkt als Beschichtung, was in anderen Arbeiten nur selten der Fall ist. Dennoch wurden ausgewählte Katalysatoren auch als Pulvermaterial getestet. In folgender Tabelle sind die Ergebnisse der TG – Messungen des Na/SiO<sub>2</sub>(2) – Katalysators sowohl als Beschichtung auf AlTi als auch in Pulverform dargestellt:

**Tabelle 5-4: Rußabbau des Na/SiO<sub>2</sub>(2) – Katalysators als Pulver und als Beschichtung**

<b>Pulver</b>		<b>Beschichtung</b>	
Alterung	T <sub>Onset</sub> [°C]	Alterung	T <sub>Onset</sub> [°C]
frisch	393	Frisch	417
4h 800°C	378	4h 750°C	433
4h 850°C	376	30min 800°C	466

Die Grundaktivitäten der Katalysatoren sind mit rund 390 und 420°C gut bis sehr gut. Man erkennt, dass das Katalysatorpulver verglichen mit dem Katalysatormaterial als Beschichtung eine bessere Aktivität aufweist. Die katalytische Beschichtung weist nach 4 Stunden bei 750°C noch eine sehr gute Aktivität auf, erst bei 800°C nimmt diese ab. Der Unterschied in der Aktivität der Katalysatormaterialien als Beschichtung oder Pulver kann mit einer Migration der aktiven Komponente in den Keramikträger erklärt werden [119]. Höhere Temperaturen können diese Migration in die Porenstruktur fördern und somit mögliche Reaktionen mit dem Substrat erzeugen. Zur Reduzierung des Problems werden Barrierschichten, welche auf dem Substrat aufgetragen werden, vorgeschlagen [119].

Das Katalysatorpulver zeigt nach Alterung (4 Stunden bei 800°C) sogar eine verbesserte Aktivität. Nach 4 Stunden auslagern bei 800-815°C erhöht sich die Aktivität um bis zu 20°C. Sogar Versuche bei 800°C für 18 Stunden liefern eine ausgezeichnete katalytische Aktivität um 400°C.

### 5.1.2 Chemische Alterung

Unter Vergiftung eines Katalysators versteht man die Chemisorption von Unreinheiten an den aktiven Stellen der Katalysatoroberfläche mit Folge von Aktivitätsverlust [45]. Der Unterschied zwischen Inhibitoren und vergiftenden Substanzen ist, dass die Adsorption von Inhibitoren eher schwach und reversibel ist. Katalysatorgifte hingegen wechselwirken stärker und irreversibel mit den aktiven Stellen. Die Vergiftung durch Ansammlung von Unreinheiten ist ein langsamer Prozess, der die aktiven Zentren irreversibel blockiert. In Abbildung 5-1 (Bild B) ist die Problematik schematisch dargestellt. Diese Vergiftung führt nicht nur zu einer verringerten Aktivität, sondern kann auch eine Änderung in der Selektivität auslösen. Dies ist durch die teilweise blockierten Zentren bedingt während andere noch frei sind und agieren könnten. Ist eine Vergiftung eines Katalysators erfolgt, so kann nur schwer eine Regeneration erfolgen. Um eine Vergiftung zu vermeiden, spielt daher neben der Katalysatorforschung auch die Reduzierung von Katalysatorgiften in Kraftstoffen eine Rolle.

Ein wichtiges Katalysatorgift in Kraftstoffen ist Schwefel. Durch die Einführung immer strengerer Richtlinien ist der Anteil an Schwefel in Kraftstoffen immer weiter rückläufig, derzeit dürfen maximal 10 ppm vorliegen [120]. Wie in Abbildung 5-1 (Bild B) dargestellt, kann der Schwefel an die aktiven Stellen adsorbieren, mit diesen reagieren und dadurch eine Katalyse an diesen Zentren verhindern. Bei starker Verschwefelung kann zudem auch die Morphologie der Katalysatorstruktur beeinflusst werden. Am Beispiel von Drei – Wege – Katalysatoren wird der Effekt von Schwefel über die Oxidation dieses zu  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  während des Verbrennungsvorganges beschrieben. Durch Adsorption dieser an den Edelmetallseiten der Katalysatoroberfläche bei geringen Temperaturen kommt es durch Reaktion mit Aluminium aus dem Washcoat zur Bildung von Aluminiumsulfaten. Bedingt durch die Reduzierung der aktiven Oberfläche des Washcoates wird die Aktivität des Katalysators verringert. Eine Reduzierung der Sauerstoffspeicherkapazität betrifft zwar das Katalysatorsystem in dieser Arbeit nicht, dennoch können auch die alkalimetallbasierten Katalysatoren einer Verschwefelung unterliegen.

Versuche zur Schwefelvergiftung werden im Allgemeinen durch Leiten eines  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  – Gasstromes über das Katalysatormaterial unter bestimmten Parametern durchgeführt [121]. Die Betrachtung der Verschwefelung in dieser Arbeit erfolgt auf eine andere Weise und dient als Vorversuch, kann somit lediglich als einfacher Test bewertet werden. Zur Untersuchung der Verschwefelung in dieser Arbeit wurde zu 100 mg des jeweiligen gehärteten Katalysatorpul-

vers 10 mg Schwefel zugegeben und das ganze für 1h bei 450°C thermisch behandelt. Der Rußabbrand erfolgte mittels TGA erzeugt.

Ein Beispiel eines durch Schwefel gealterten Materials ist in unten stehender Abbildung gezeigt:

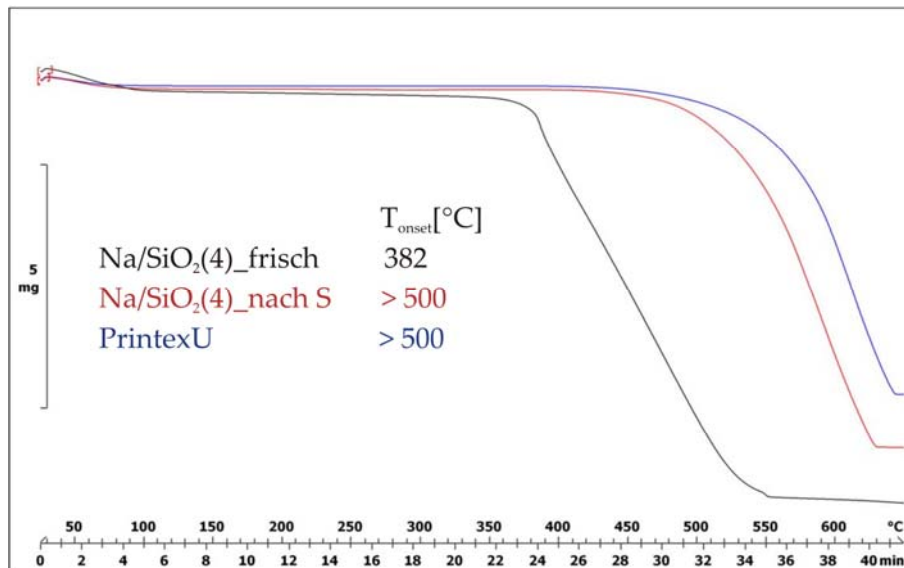


Abb. 5-3: TGA des Rußabbaus des Na/SiO<sub>2</sub>(4) – Katalysator(auf AlTi) nach Verschwefelung

Hierbei handelt es sich um das auf das NaNO<sub>3</sub>/GPTES/APTES – basierte Katalysatorsystem (Na/SiO<sub>2</sub>(4) – Katalysator). Die schwarze Kurve stellt die sehr gute Grundaktivität des Katalysators dar. Die rote Kurve stellt die Verschwefelung dar, der Rußabbrand ohne Katalysator ist in blau wiedergegeben. Man erkennt deutlich, dass eine Alterung des Katalysatormaterials stattgefunden hat. Der Rußabbrand der verschwefelten Katalysatorprobe hat nur etwa 10 min früher stattgefunden als die nicht – katalytische Oxidation.

Anders sieht es beim Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysator aus (NaNO<sub>3</sub> in Köstrosol K1530).

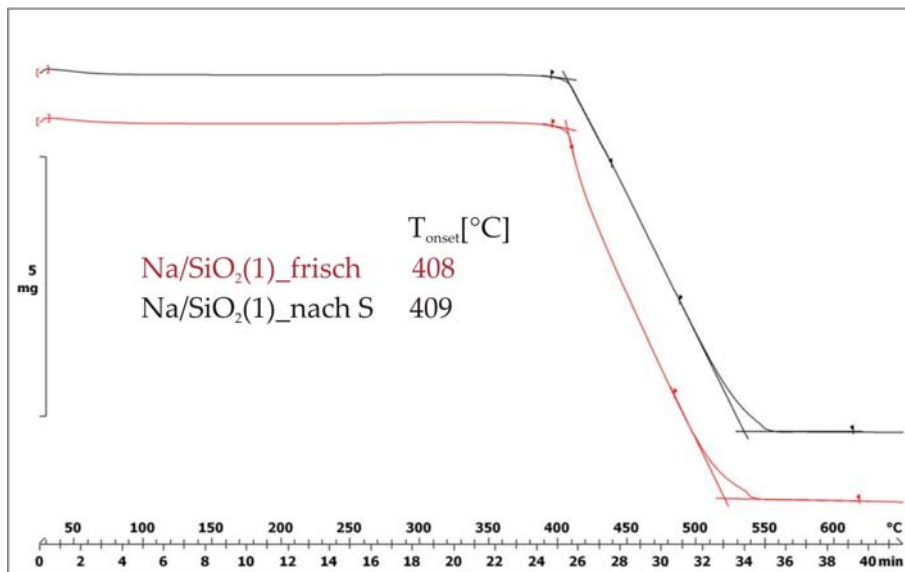


Abb. 5-4: TGA des Rußabbrandes des Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysators vor und nach Verschwefelung

Die rote Kurve zeigt die Rußoxidation des Katalysators ohne Alterung. In schwarz ist die Aktivität nach dem Versuch der Schwefelvergiftung dargestellt. Der Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysator zeigt auch nach der Schwefelbehandlung eine gleich bleibend gute Aktivität und scheint nicht schwefelanfällig zu sein. Neben der thermischen Alterung wurden die Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysatoren mit variierten Alkalimetallen auch auf die Schwefelvergiftung überprüft. Tabelle 5-5 zeigt die Übersicht der einzelnen Messungen (vor und nach Alterung):

Tabelle 5-5: T<sub>Onset</sub> – Werte des mit (Erd)Alkalimetall variierten Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysators frisch und nach Verschwefelung

(Erd)Alkalimetalle im Na/SiO <sub>2</sub> (1)-Kat	T <sub>Onset</sub> [°C]	
	frisch	nach Verschwefelung
Li	399	> 500
Na	411	406
Cs	390	501

Magnesium und Strontium wurden auf Grund der schon schlechten Grundaktivität für den Verschwefelungsversuch nicht verwendet. Zum direkten Vergleich sind noch einmal die Grundaktivitäten der Katalysatoren dargestellt. Wie zuvor bereits diskutiert, zeigen die Alkalimetalle alle eine sehr gute Aktivität, vor allem Cäsium ist mit einem T<sub>Onset</sub> von knapp 390°C

besonders aktiv beim Rußabbrand. Nach Schwefelbelastung sieht dies jedoch anders aus. Besonders auffällig ist die starke Alterung bei Lithium und Cäsium, welche zuvor die beste katalytische Aktivität aufzeigten. Vor allem Cäsium überzeugte zuvor durch seine hervorragende thermische Beständigkeit. Ein sehr gutes Ergebnis bezüglich chemischer Alterungsbeständigkeit lieferte das Grundsystem dieses Katalysators – der Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysator (Natriumnitrat in Köstrosol K1530), welcher nach dem Verschwefelungsversuch keine Abnahme in der Aktivität zeigte. Dieses positive Ergebnis steht jedoch wieder im Gegensatz zur thermischen Alterung, welche beim Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysator stark vorhanden war (siehe Abb. 5-2).

Diese Ergebnisse zeigen, dass es sehr schwierig ist, einen Katalysator zu finden, der beiden Arten der Katalysatordeaktivierung genüge tut. Ist bei einem Material die thermische Beständigkeit gegeben, so leidet er unter der chemischen Alterung. Ein Katalysator, der beiden Alterungsarten stand hält, ist der Na/SiO<sub>2</sub>(3) – Katalysator (Natriumformiat in TEOS, als Pulver, Tabelle 5-6):

**Tabelle 5-6: Rußabbau des Na/SiO<sub>2</sub>(3) – Katalysators nach thermischer und chemischer Alterung**

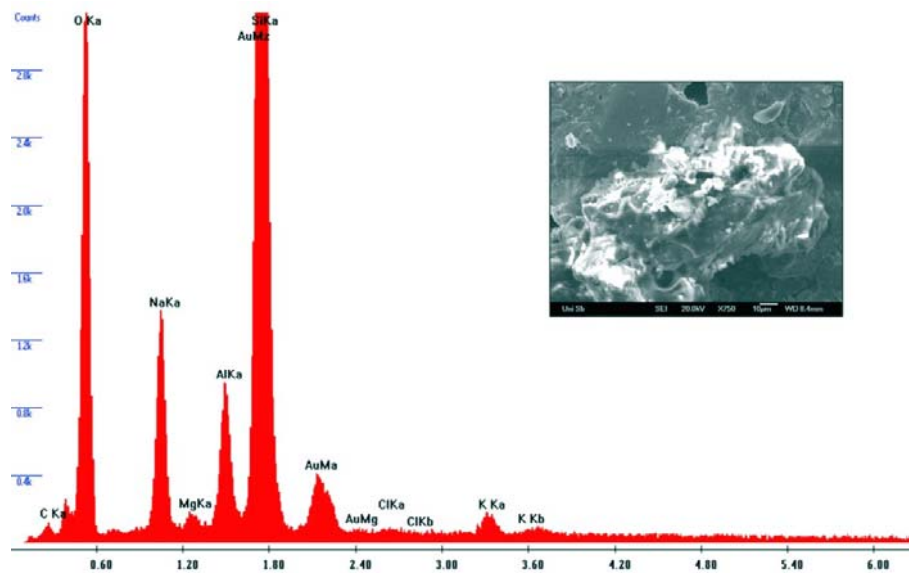
Na/SiO <sub>2</sub> (3)	T <sub>Onset</sub> [°C]
frisch	415
thermische Alterung (24 h bei 800°C)	410
chemische Alterung	428

Nach Schwefelbehandlung ist die Aktivität des Katalysators lediglich um 10°C schlechter als die Grundaktivität. Die Bedingungen der Verschwefelungsuntersuchung unterscheiden sich zwar von anderen Versuchen, dennoch ist dieses Ergebnis durchaus als positiv zu erachten. Auch eine thermische Alterung nach 24 Stunden bei 800°C hat bei diesem Katalysator nicht stattgefunden. Lediglich eine leichte Verzögerung nach Start des Rußabbaus ist festzustellen.

### 5.1.3 Weitere Arten der Katalysatordeaktivierung

Ein weiteres Problem der Deaktivierung soll häufig das Fouling und somit die Koksbildung darstellen [45]. Dieser Prozess ist noch nicht vollständig geklärt, findet aber statt, wenn kohlenstoffhaltige Reste sich auf der Katalysatoroberfläche absetzen und dadurch die aktiven Zentren dieser belegen (siehe Abbildung 5-1 Bild A). Ebenfalls in Abbildung 5-1 dargestellt

(Bild D) ist das Sintern aktiver Metalle. Beim Drei – Wege – Katalysator wird davon ausgegangen, dass bei Aussetzen sehr hoher Temperaturen es zum Einkapseln gesinterter Edelmetalle in den Washcoat kommt, wodurch es zu einer Abnahme der Oberfläche dessen und zu einer Verringerung in der Aktivität kommt. Diese Art der Alterung wäre auch in dem Katalysatorsystem dieser Arbeit denkbar. Durch das Schmelzen sowohl der glasartigen Schicht als auch der Alkalimetallsalze könnten Alkalimetalle von der Siliziumschicht umhüllt und nicht mehr freigesetzt werden. Gerade dieser Vorgang gilt jedoch bis zu einem gewissen Grad auch als Vorteil. Oft wird – gerade beim Arbeiten mit Alkalimetall – haltigen Katalysatoren – vom Verlust der aktiven Alkalimetalle durch Verdampfen gesprochen. Dies kann gerade durch die Einbettung in der Silikamatrix eingedämmt werden, wie es auch bei An et al. der Fall ist [50]. Dass es dennoch zu einer Migration der Alkalimetalle an die Oberfläche des Katalysators kommen kann, zeigt folgende EDX – bzw. REM – Aufnahme:

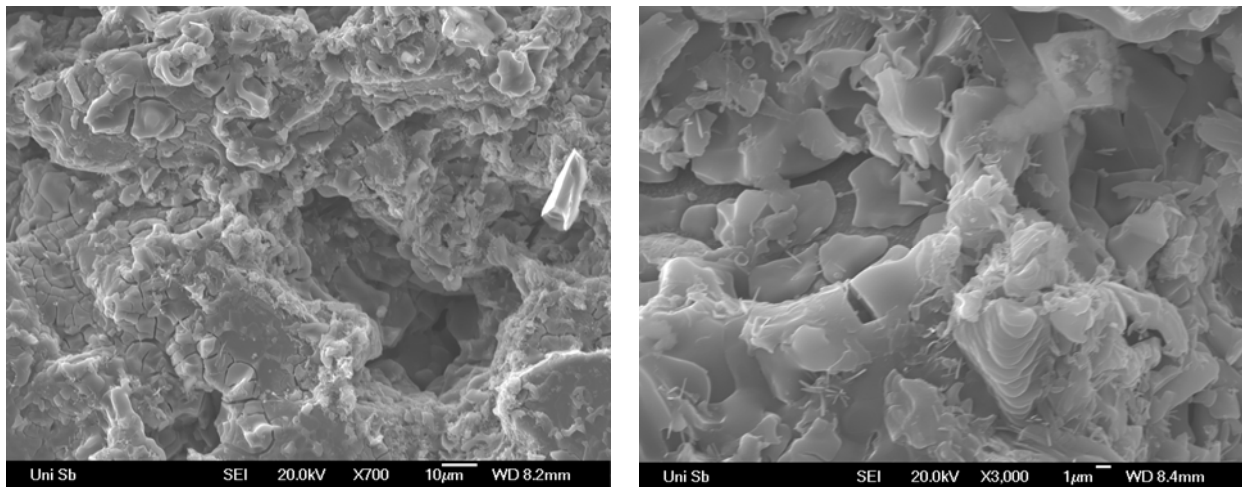


**Abb. 5-5: REM – und EDX – Messung eines gealterten Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysators**

In obiger Abbildung ist der Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysator nach Alterung bei 600°C für 1 Stunde dargestellt. Wie vom frischen Katalysator(siehe Kap. 3.2.1) wurde auch hier eine REM – und die dazugehörige EDX – Messung gemacht. Hierbei ist zu erkennen, dass nach Alterung mehr Natrium an der Oberfläche vorhanden war als vorher. Dies würde der Diffusion von Natrium an die Oberfläche des Katalysators entsprechen, nach der eine Verdampfung nach weiterer thermischer Behandlung nicht auszuschließen wäre. Wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben, war die Aktivität des Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysators nach Verschwefelungsversuchen zwar sehr gut, dafür konnte jedoch eine thermische Alterung festgestellt werden. Die Ausblühungen von Alkalimetallen an die Katalysatoroberfläche könnte ein Grund hierfür sein. Des Weiteren zeigt die



Oberfläche des Materials eine optisch deutlich veränderte Oberfläche, bei der Risse und Schichtablösungen zu erkennen sind. Im rechten Bild ist auch die Bildung von feinen Nadeln sichtbar:



**Abb. 5-6: REM – Messung des Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysators nach 1h bei 600°C**

Diese Veränderungen der Oberflächenstruktur können neben den Ausblühungen der Alkalimetalle für die Alterung dieses Katalysators verantwortlich sein. Dennoch kann man dieses Verhalten nicht auf alle Katalysatoren übertragen, da diese wie zuvor festgestellt je nach Alkalisalz und Kieselsol ein anderes Verhalten zeigen.

## **5.2 Applikation auf Dieselpartikelfilter**

Das Auftreten von Alterungserscheinungen spielt auch eine Rolle, wenn es um die Anwendung verschiedener Keramikträger geht. Durch die projektnahe Zusammenarbeit mit der NANO-X GmbH war es möglich, die Aktivität der hergestellten Katalysatoren nicht nur in Pulverform zu messen, sondern auch direkt als katalytische Beschichtung. Hierdurch konnte direkt eine Aussage getroffen werden, welches Katalysatormaterial für eine Anwendung in der Praxis in Frage kommt und welches nicht weiter relevant ist.

In dieser Arbeit wurden zur katalytischen Beschichtung vor allem Siliziumcarbid – und Aluminiumtitanatfilter verwendet, aber auch Cordierit kam zum Einsatz. Abbildung 5-7 zeigt Bilder der verwendeten Filter:



**Abb. 5-7: Verwendete Filter im Großformat; links: SiC, mitte: AlTi, rechts: Cordierit**

Für katalytische Untersuchungen einzelner Materialien wurden kleine Bruchstücke (je nach Bedarf ca. 1 x 3 cm) herausgetrennt und beschichtet. Während Cordierit eher für den Nutzlasterbereich eingesetzt wird, wird Aluminiumtitanat im PKW – Sektor verwendet. Siliziumcarbid wird ebenfalls im PKW – Bereich eingesetzt, da es eine hohe thermische Beständigkeit hat. Auf Grund ihrer Herstellung sind diese jedoch teuer als Aluminiumtitanat. So wird je nach Rahmenbedingungen der entsprechenden Automobilsektoren andere mechanische Eigenschaften und somit Filter verwendet.

Auf Grund der Zusammenarbeit mit Industriepartnern wurde von Beginn an mit unterschiedlichen Filtermaterialien gearbeitet, da je nach Bedarf ein anderer Filter verwendet wurde und das Katalysatormaterial hierfür angepasst werden musste. Hierbei konnte festgestellt werden, dass die Anfangsaktivitäten mit gleichem Katalysator aber bei unterschiedlichen Filtermaterialien relativ ähnlich sind. Dies sei am Beispiel eines Cäsiumacetat/Kieselsol systems gezeigt:

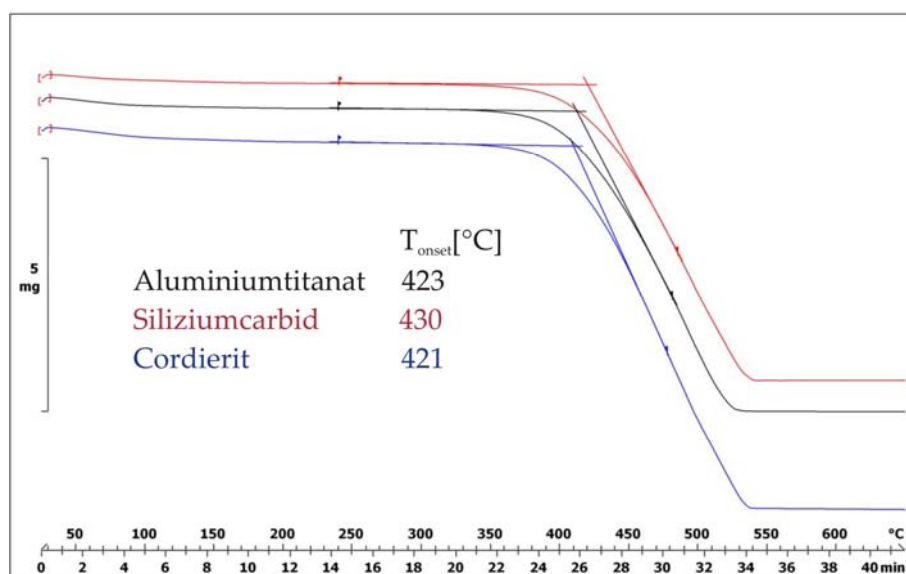


Abb. 5-8: Filtervergleich von mit Cäsiumacetat/SiO<sub>2</sub>-Katalysator beschichteten Filtern

Hier ist zu erkennen, dass es zwischen Siliziumcarbid und Cordierit einen Unterschied von etwa 10°C gibt. Cordierit wird in dieser Arbeit jedoch selten eingesetzt, so dass eher der Vergleich zwischen Siliziumcarbid und Aluminiumtitanat eine Rolle spielt. Hier liegt lediglich ein Temperaturunterschied von 7°C vor. Besonders auffällig ist jedoch die Differenz zwischen den einzelnen Filtermaterialien, wenn die mit Katalysator beschichteten Filter einer thermischen Behandlung ausgesetzt werden, was anhand des Na/SiO<sub>2</sub>(6) – Katalysators(Na/Zr/SiO<sub>2</sub>) in folgender Tabelle zu erkennen ist:

Tabelle 5-7: Vergleich des Rußabbrandes des Na/SiO<sub>2</sub>(6) – Katalysators auf verschiedenen Filtermaterialien

Filterkeramik	T <sub>Onset</sub> [°C]	
	Grundaktivität	nach thermischer Alterung
Aluminiumtitanat	394	408
Siliziumcarbid	404	430
Cordierit	393	410

Liegen die mit Na/SiO<sub>2</sub>(6) – Katalysator beschichteten AlTi – und Cordierit – Filter bezüglich des ermittelten Rußabbaus noch sehr nahe, so ist ein deutlicher Unterschied bei der Siliziumcarbidkeramik zu beobachten.

Wie in Kapitel 5.1 beschrieben gibt es verschiedene Möglichkeiten der thermischen Alterung. Eine Ursache kann hierbei mit der Wechselwirkung zwischen dem Katalysatormaterial und

dem Keramikträger beschrieben werden. Dies ist dann der Fall, wenn die thermische Beständigkeit des reinen Katalysatorpulvers bis zu einer Temperatur von 800°C gegeben ist, wie es beim Na/SiO<sub>2</sub>(2) – Katalysator der Fall ist. Untere Tabelle zeigt die Grundaktivität dieses Katalysators im Vergleich mit dem äußerst aktiven K/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysator.

**Tabelle 5-8: Vergleich der T<sub>Onset</sub> – Werte zweier Katalysatoren der Grundaktivität und der chemischen Alterung**

Katalysator	T <sub>Onset</sub> [°C]	
	Grundaktivität	nach Verschwefelung
K/SiO <sub>2</sub> (1)	397	nicht bestimmbar
Na/SiO <sub>2</sub> (2)	394	433

Trotz unterschiedlicher Zusammensetzung des K/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysators (KOH/Köstrosol 0730, Na:Si = 1,61, FG = 15%) und des Na/SiO<sub>2</sub>(2) – Materials (HCO<sub>2</sub>Na /Levasil 100S/30%, Na:Si = 3:1, FG = 20%) zeigen beiden einen frühen Rußabbau unter 400°C. Die gute Beständigkeit des Na/SiO<sub>2</sub>(2) – Katalysators gegenüber einer Verschwefelung liefert diesem jedoch einen eindeutigen Vorteil gegenüber dem Kaliumsystem, da kaliumbasierte Katalysatoren anfälliger für die Vergiftung durch Schwefel und somit je nach Kraftstoff oft ungeeignet für praktische Anwendungen sind. Die thermische Behandlung des Na/SiO<sub>2</sub>(2) – Katalysators sowohl auf Aluminiumtitanat als auch auf Siliziumcarbid ist über folgende TG – Messung dargestellt:

**Tabelle 5-9: Katalytische Aktivität des Na/SiO<sub>2</sub>(2) – Katalysators (frisch und nach thermischer Behandlung) auf AlTi und SiC**

Filterkeramik	T <sub>Onset</sub> [°C] des Na/SiO <sub>2</sub> (2)	
	Grundaktivität	nach thermischer Alterung (72h bei 600°C)
AlTi	388	421
SiC	417	463

Es ist zu erkennen, dass im Vergleich zwischen AlTi und SiC eine stärkere thermische Alterung beim beschichteten Siliziumcarbidfilter vorliegt. Dennoch ist selbst hier nach 72 Stunden bei 600°C eine Aktivität von knapp 460°C gegeben. Noch besser sieht das Ergebnis beim be-

schichteten AlTi – Filter aus. Hier ist die thermische Beständigkeit mit einem Unterschied von 33°C größer, jedoch liegt auch eine bessere Grundaktivität des beschichteten Aluminiumtitanatfilters vor. Trotz der ca. 30°C Unterschied zwischen Grundaktivität und der nach Alterung ist dies ein sehr gutes Ergebnis, wenn man die eigentliche Rußabbrandtemperatur von ca. 550°C bedenkt. Das Verhalten dieses Katalysators unter thermischer Behandlung war ein vielversprechender Kandidat für den Motorprüfstand. Um im Automobilssektor eingesetzt zu werden müssen diese nach Industrievorgabe Versuche einer thermischen Alterung von 850°C bestehen. Da der Katalysator als reines Katalysatorpulver eine Beständigkeit von mindestens 850°C aufgewiesen hat, ging die Entwicklung hin zu beständigeren Beschichtungen nicht zur Änderung des Materials über, sondern verlief auf das Finden einer Zwischenschicht zwischen Katalysator und der Filterkeramik, um somit – wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben – eine Art Diffusionsbarriere zu gestalten. Abbildung 5-9 zeigt die thermische Beständigkeit des Na/SiO<sub>2</sub>(2) – Katalysatorpulvers:

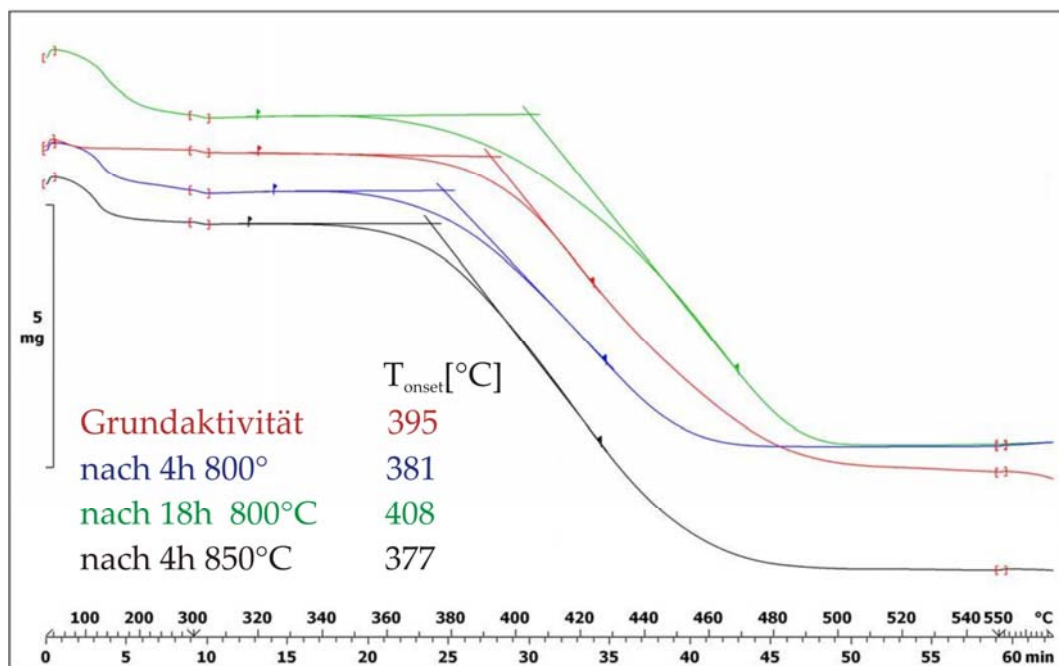


Abb. 5-9: TGA – Messung des Na/SiO<sub>2</sub>(2) – Katalysatorpulvers nach Alterung

Selbst nach 18 Stunden bei 800°C zeigt der Katalysator nur eine leichte Verschlechterung bezüglich des Rußabbrandes. Nach 4 Stunden bei 850°C weist der Katalysator sogar eine verbesserte katalytische Aktivität mit einem  $T_{\text{Onset}}$  von 377°C auf.

Um dem Einfluss des Keramikträgers entgegenzuwirken, lag es zunächst nahe ein Material zu entwickeln, welches eine Diffusion in die Keramik verhindert. Hierbei gab es sowohl Versuche, zuerst einen Washcoat (Na/SiO<sub>2</sub> – Katalysator mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) aufzutragen, als

auch ein Primersystem aus  $K/SiO_2(2)$  oder  $Na/ZrO_2$ . Die Grundaktivitäten dieser Katalysatoren waren zwar gut, wiesen aber nur vereinzelt eine thermische Beständigkeit auf. Schließlich wurde versucht ein Zweischichtsystem aufzubauen. Hierbei wurde der entsprechende Filter zunächst mit einem Katalysatormaterial beschichtet und gehärtet. Dies sollte als eine Art Washcoat wirken, der zum einen die Oberfläche des Substrates vergrößert, vor allem aber eine Wechselwirkung des Filters mit der nächsten Schicht verhindert. Die zweite Schicht wirkt dann als eigentliches Katalysatormaterial, wobei ein eventueller Verlust von Alkalimetallen, wie es in Kap. 1.3.3 beschrieben ist, durch die erste Schicht ausgeglichen werden kann.

Tabelle 5-10 zeigt die  $T_{Onset}$  – Werte einer Zweifachbeschichtung des  $Na/SiO_2(2)$  – Katalysators auf AlTi mit unterschiedlichen Feststoffgehalten nach einer thermischen Behandlung von 4 Stunden bei  $750^\circ C$ . Die erste Schicht wurde dabei einmal bei  $500^\circ C$  und einmal bei  $800^\circ C$  (je 1 Stunde) gehärtet, um herauszufinden, welche Temperatur beim ersten Kalzinierungsschritt am geeignetsten ist. Der zweite Härtungsschritt erfolgte für 1 Stunde bei  $500^\circ C$ .

**Tabelle 5-10: Aktivität des  $Na/SiO_2(2)$ -Katalysators nach Zweifachbeschichtung mit unterschiedlichen Feststoffgehalten**

Feststoffgehalt [%]	$T_{Onset}$ -Werte [ $^\circ C$ ]	
	Nach Härtung 1. Schicht $500^\circ C$	Härtung 1. Schicht $800^\circ C$
15	414 445	nicht gemessen
10	414 423	nicht gemessen 485
5	406 442	nicht gemessen 504

Die schwarzen Zahlen stellen die Grundaktivitäten dar, die in rot dargestellten Werte sind die nach 4 Stunden bei  $750^\circ C$  behandelten Katalysatoren. Es ist zu erkennen, dass die Grundaktivitäten bei allen Feststoffgewichten ähnlich sind. Bei thermischer Behandlung jedoch zeigen die Katalysatoren mit 5 und 15 FG% stärkere Alterungseffekte als der Katalysator mit 10% Feststoffgehalt. Eine Härtung bei  $800^\circ C$  führt zu keiner Verbesserung.

Um die Anfangsaktivität weiter zu verbessern ohne starke Alterungseffekte zu erhalten, wurde in weiteren Versuchen eine Zweifachbeschichtung mit unterschiedlichen Mengen an Feststoff je Schicht durchgeführt, so dass bestimmte Kombinationen getestet wurden, wie aus Tabelle 5-11 ersichtlich ist:

**Tabelle 5-11: Aktivität des Na/SiO<sub>2</sub>(2)-Katalysators nach Zweifachbeschichtung mit unterschiedlichen Feststoffgehalten und Menge an Aktivkomponente**

Schicht 1 \ Schicht 2	Na : Si	Na : Si
	3 : 1	4 : 1
Na : Si	390°C	409°C
4 : 1	436°C	444°C
Na : Si	406°C	421°C
5 : 1	450°C	447°C
Na : Si	409°C	408°C
6 : 1	462°C	461°C

Zu sehen sind die Ergebnisse der Katalysatoren mit unterschiedlichen Schichten von 12,5 und respektive 20% FG als zweite Schicht mit unterschiedlichen Gehalten an Aktivkomponenten. Beide Schichten wurden eine Stunde bei 500°C gehärtet, die Alterung wurde unter 4 Stunden bei 750°C getestet (rot). Alle Katalysatoren zeigen eine gute Grundaktivität. Eine erhebliche Verbesserung bezüglich der Anfangsaktivität bei guter thermischer Beständigkeit wurde beim Katalysator, welcher als erste Schicht (12,5 %FG) ein Verhältnis Na : Si von 4 zu 1 hatte und als zweite Schicht (20 %FG) ein Na : Si – Verhältnis von 3 zu 1 aufwies.

Des Weiteren wurde untersucht, wie sich die variablen Beschichtungen auf unterschiedlichen Filtern (AlTi, SiC) verhalten. Eine Messreihe ergab hierbei, dass bei Betrachtung sowohl der Grundaktivität als auch der Alterungsstabilität auf beiden Keramiken ein Molverhältnis Na : Si von 4 : 1 am besten war.

Durch die Versuche konnten gezeigt werden, dass eine Zweifachbeschichtung des Filters zu einer deutlichen Verbesserung der thermischen Beständigkeit als das Katalysatormaterial als Einzelschicht führt.

Zur späteren Untersuchung der Reaktivität von Katalysatoren nicht nur mittels TGA sondern unter realen Motorbedingungen wurden auch Kompletfilter beschichtet. Der Beschichtungsvorgang ähnelt auch hier dem Tauchbeschichten, jedoch treten hierbei Schwierigkeiten auf. Einzelheiten zur Kompletfilterbeschichtung und wie diese optimiert wurde, wird im nächsten Kapitel beschrieben. Hier soll nun noch einmal unter Beschreibung der weiteren Entwicklung

des Zweischichtsystems auf den Einfluss unterschiedlicher keramischer Träger und die daraus resultierenden Alterungsprobleme hingewiesen werden.

Es wurden zwei Beschichtungsversuche durchgeführt:

- *Beschichtungsversuch 1:*

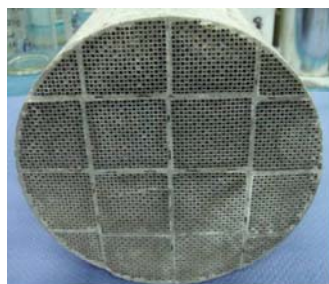
- 1. Beschichtung: Na/SiO<sub>2</sub>(5) – Katalysator (Natriumformiat in Levasil100S30, Na : Si = 4 : 1, 12,5% Feststoffgehalt)
- 2. Beschichtung: Na/SiO<sub>2</sub>(2) – Katalysator (Natriumformiat in Levasil100S30, Na : Si = 3 : 1, Feststoffgehalt 20%)

Thermogravimetriemessungen des Rußabbaus lieferten eine Grundaktivität von 390°C und einen T<sub>Onset</sub> von 436°C nach 4 Stunden bei 750°C

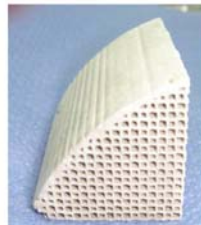
- *Beschichtungsversuch 2:*

- 1. und 2. Beschichtung mit dem Na/SiO<sub>2</sub>(5) – Katalysator

In Abbildung 5-10 sind die Resultate der Beschichtung auf verschiedenen Filtern zu erkennen:



- SiC-Komplettfilter ohne Stopfen
- Trocknung nach jedem Tauchvorgang für 2h bei 120°C
- Härtung nach jedem Beschichtungsvorgang für 1h bei 500°C (4h Aufheizzeit)
- Zusätzliche Beschichtung von Filterstücken (AlTi-Filter und SiC-Filter)



**Abb. 5-10: Beschichtungsergebnisse verschiedener Filter nach Zweifachbeschichtung**

Beim Komplettfilter ist zu erkennen, dass manche Kanäle verstopft sind, da während des Beschichtungsvorgangs noch überschüssiges Katalysatormaterial in den Filterkanäle vorhanden war. Zudem konnte eine sehr hohe Schichtdicke festgestellt werden. Die Filterstücke hingegen



waren wesentlich gleichmäßiger beschichtet und wiesen freie Kanäle auf. Tabelle 5-12 zeigt Anfangsaktivitäten und den Rußabbrand nach 4 Stunden bei 750°C der verschiedenen zweifachbeschichteten Filter:

**Tabelle 5-12: TGA – Ergebnisse der verschiedenen Keramiken nach Zweifachbeschichtung mit zwei unterschiedlichen Katalysatoren**

Filterkeramik	T <sub>Onset</sub> [°C] der Zweifachbeschichtung aus Na/SiO <sub>2</sub> (2) und Na/SiO <sub>2</sub> (5)	
	Grundaktivität	nach thermischer Alterung (4h bei 750°C)
SiC-Komplettfilter	406	448
AlTi	408	464
SiC	421	n.g.

Hierbei wird wieder einmal deutlich, welcher Einfluss die Keramik hat. So ist ein erheblicher Unterschied in den Grundaktivitäten der beiden SiC – Filter zu erkennen. Sowohl der SiC – Komplettfilter als auch der AlTi – Filter weisen Alterungseffekte auf. Die Ermittlung der Auftragsmengen ergab hohe Werte dieser (Tabelle 5-13), was sich schlecht auf die thermische Beständigkeit auswirken kann. Die erste Beschichtungsstufe liefert dabei aber anteilig die geringeren Mengen.

**Tabelle 5-13: Auftragsmengen der Katalysatorbeschichtungen auf den Filtern**

	nach 1. Beschichtung	nach 2. Beschichtung
	Na/SiO <sub>2</sub> (5) – Kat	Na/SiO <sub>2</sub> (2) – Kat
SiC-Komplettfilter	4,0 Gew.%	14,3 Gew.%
SiC	3,8 Gew.%	12,6 Gew.%
AlTi	5,0 Gew.%	16,5 Gew.%

Der zweite Beschichtungsversuch wurde mit zwei Schichten desgleichen Materials – dem Na/SiO<sub>2</sub>(5) – Katalysator – durchgeführt:

**Tabelle 5-14: Auftragsmengen des zweifachbeschichteten SiC-Komplettfilters**

	nach 1. Beschichtung Na/SiO <sub>2</sub> (5) – Kat	nach 2. Beschichtung Na/SiO <sub>2</sub> (5) – Kat
SiC-Komplettfilter	4,1 Gew.%	9,9 Gew.%
SiC	4,4 Gew.%	9,5 Gew.%
AlTi	5,0 Gew.%	10,0 Gew.%

Auch hier sind noch Rückstände von Katalysatormaterial in einigen Kanälen vorhanden, es sind jedoch deutlich weniger Kanäle ganz verstopft. Auch die Auftragsmengen sind hier nun wesentlich geringer. Die Thermogravimetriemessungen ergeben hier besonders beim Betrachten der Alterung einen Unterschied in der Aktivität zwischen dem SiC – Komplettfilter und dem AlTi – Filterstück:

**Tabelle 5-15: TGA – Ergebnisse der verschiedenen Keramiken  
nach zweifacher Beschichtung mit Na/SiO<sub>2</sub>(5)**

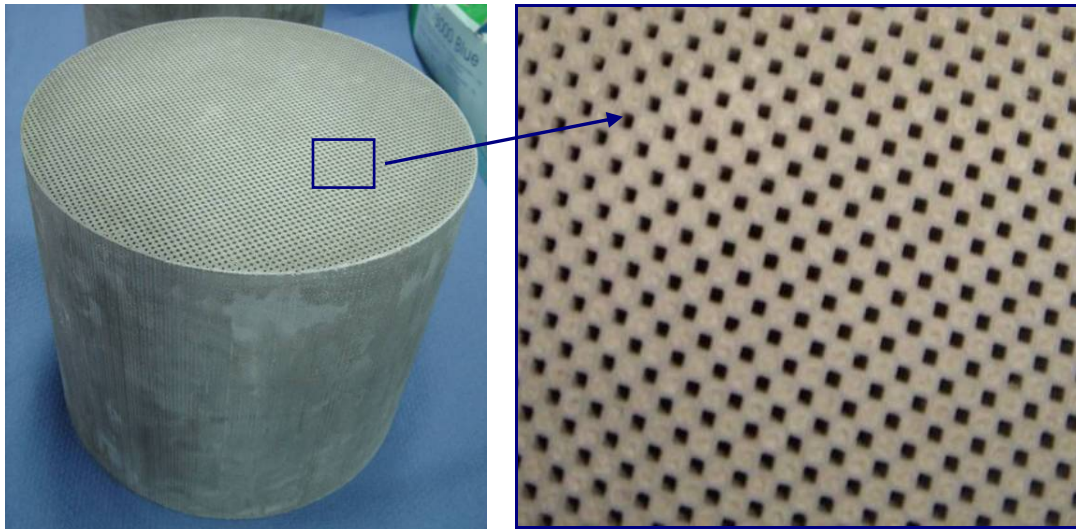
Filterkeramik	T <sub>Onset</sub> [°C] der Zweifachbeschichtung aus Na/SiO <sub>2</sub> (5)	
	Grundaktivität	nach thermischer Alterung (4h bei 750°C)
SiC-Komplettfilter	399	428
AlTi	410	488
SiC (Industriepartner)	410	n.g.

Die Grundaktivitäten sind bei allen beschichteten Keramikfiltern sehr gut. Das gute Ergebnis beim Komplettfilter bei ebenfalls guter Temperaturbeständigkeit wäre für Motorprüfstandsversuche ein gutes Resultat.

### 5.3 Beschichtung von Kompletfiltern

Auf Grund der Untersuchungen der katalytischen Reaktivität des Katalysatormaterials unter praxisrelevanten Bedingungen für Motorprüfstandsversuche, musste der Prozess der Beschichtung von kleinen Filterstücken hin zu Kompletfiltern übertragen werden. Die Beschichtung eines Kompletfilters gestaltet sich schwieriger als bei Filterbruchstücken und der Prozess der Beschichtung muss auf Grund der größeren Maße des Filters angepasst werden. Hierzu werden große Behälter mit der Katalysatorsuspension gefüllt und der Kompletfilter in das Katalysatormaterial getaucht. Bei diesen Mengen und Größen ist es ersichtlich, dass zu Beginn der Beschichtungsversuche Schwierigkeiten auftraten. Ein wichtiger Punkt war hierbei die Beschichtungshomogenität. So stellte sich das Einstellen gleicher Auftragsmengen als schwierig dar. Auf Grund der Filtergröße war dieser zu Beginn der Versuche nicht an allen Stellen gleichmäßig beschichtet. So waren die Flächen des Filteräußeren, des Filterein- und auslasses mit Katalysatormaterial getränkt, während die inneren und tieferen Punkte nur wenig beschichtet wurden. Durch späteres Aufschneiden der Filter konnte festgestellt werden, dass hierdurch bestimmte Kanäle mit der Katalysatorsuspension blockiert waren, während andere nicht solche Spuren aufwiesen. Auch die anfangs gewählte Trocknung (2 Stunden bei 120°C) zeigte, dass an der Beschichtungsweise noch optimiert werden musste. Um diese Probleme allgemein zu beheben, musste je nach Katalysator bestimmte Einstellungen vorgenommen werden (siehe Kap. 5.2). Damit eine Blockierung der Kanäle vermieden wird, wurde innerhalb der NANO-X GmbH eine Vakuumbeschichtung durchgeführt. Hierfür wird der entsprechende Keramikfilter in ein 10 L Glasgefäß in einen Vakuumtrockenschrank gelegt. Nach Evakuieren des Filters (10 min bei 95 mbar) wird das Beschichtungsmaterial solange in das Gefäß eingefüllt, bis der Filter bedeckt ist. Zum Zeitpunkt dieser Upscaling – Versuche hatten sich der Na/SiO<sub>2</sub>(2) und Na/SiO<sub>2</sub>(5) – Katalysator (Natriumformiat in Levasil100S30%, Unterschied im Gehalt der Aktivkomponente und im Feststoffanteil) als sehr gute Katalysatorbeschichtung für einen Automobilkunden herausgestellt. Ebenso wurde über TG – Messungen deutlich, dass eine Zweifachbeschichtung bei diesem Katalysatormaterial eine sehr gute Aktivität zeigt (Kap. 5.2). Nach Einlaufen der Katalysatorsuspension in den Filter wird 10 Minuten gewartet, bis die dabei entstehende Gasblasenentwicklung aufhört. Da – wie auch im kleinen Maßstab – stets ein Überschuss an Beschichtungsmaterial vorhanden ist, muss dieser auch hier als erstes durch Ausschütten entfernt werden. Anschließend erfolgt die Trocknung (4 Stunden bei 120°C ohne Umluft) und die Härtung des Katalysatormaterials (1 Stunde bei 500°C nach 4 Stunden Aufheizzeit). Wie zuvor schon erwähnt, hat sich eine Zweifachbeschichtung als günstig für die Aktivität erwiesen. Daher werden die zuvor genann-

ten Schritte der Vakuumbeschichtung ein weiteres mal wiederholt. Als Auftragsmengen an Katalysator erhält man nach der ersten Beschichtung um die 5 Gew%, nach der zweiten um die 10 Gew% bezüglich Filtergewicht. Abbildung 5-11 zeigt, dass dieses Vorgehen einen homogen beschichteten Filter, dessen Kanäle nicht blockiert sind, liefert. Rechts ist eine Vergrößerung der linken Abbildung dargestellt, welche die gleichmäßige Kanalstrukturierung zeigt:



**Abb. 5-11: Beschichteter Komplettfilter nach Vakuumbeschichtung**

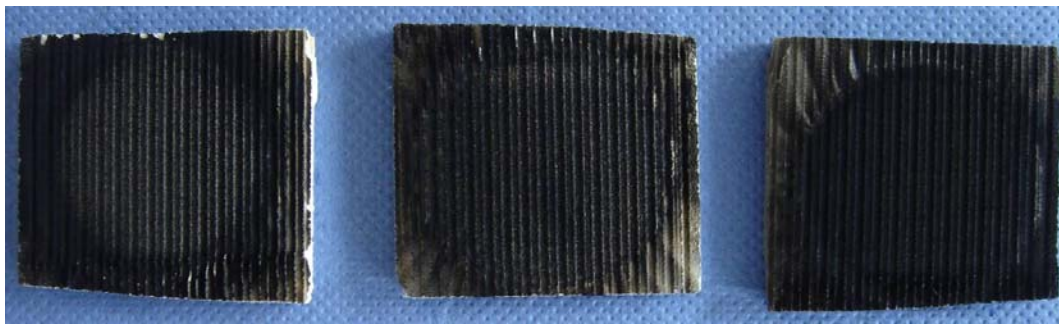
Die Herstellung von Beschichtungsmaterial in größerem Maßstabe und die homogene Beschichtung von Komplettfiltern damit war eine Grundvoraussetzung für die Motorprüfstandsversuche (Kapitel 5.5) bei der ElingKlinger AG, bei denen die Reaktivität der Katalysatoren unter realen Bedingungen getestet werden konnte.

#### **5.4 Berußung durch Dieselaggregat**

Die Proben zur Messung der katalytischen Aktivität wurden in dieser Arbeit stets durch Mischen von gemörsertem beschichtetem Filtermaterial mit einem Modellruß hergestellt. Dieser wird verwendet, da sich Dieselruß je nach Betriebsbedingung des Motors in seiner Zusammensetzung unterscheidet und somit für reproduzierbare Ergebnisse ungeeignet ist [62, 122]. In dieser Arbeit wurde als Modellruß stets PrintexU<sup>®</sup>, welcher in der Literatur häufig als stellvertretender Ersatz für Dieselruß genannt wird, verwendet [25, 123].

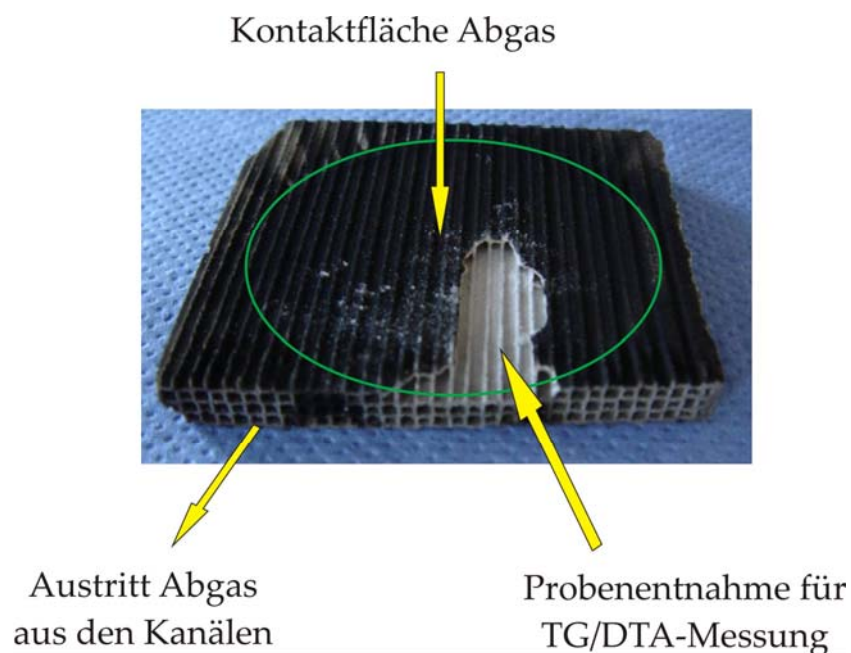
Neben den Motorprüfstandsversuchen wurde zur weiteren praxisnahen Untersuchung auch eine Berußung durch Dieselaggregat durchgeführt. Hierzu wurden drei mit verschiedenen Katalysatoren beschichtete Aluminiumtitanatfilter an den Auslass eines mit Dieselmotor betriebenen Auspuffs gehalten und berußt.

In Abbildung 5-12 sind die durch Dieselaggregat berußten Filter dargestellt:



**Abb. 5-12: Dieselaggregat – berußte Katalysatoren auf AlTi; links: Na/SiO<sub>2</sub>(4)-Kat; Mitte: K/SiO<sub>2</sub>(1)-Kat; rechts: Na/Zr/SiO<sub>2</sub> -Kat**

In der Mitte befindet sich der K/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysator (KOH in Köstrosol K1530), welcher eine hervorragende Temperaturbeständigkeit gezeigt hat. Links ist der Na/SiO<sub>2</sub>(4) – Katalysator (NaNO<sub>3</sub> in GPTES/APTES) dargestellt und rechts ist ein Katalysator Na/SiO<sub>2</sub> – Katalysator abgebildet, welcher zur Untersuchung von Übergangsmetallen zusätzlich Zirkon enthält. In folgender Abbildung sieht man die Probenentnahme für die TG – Messung:



**Abb. 5-13: Probenentnahme für die TGA – Messung nach Dieselaggregat - Berußung**

Von der mit Dieselaggregat berußten Abgasfläche wird ein Stück des Filters abgebrochen und entgegen sonstiger Handhabung als kleine Filterstücke vermessen. Die TG – Messungen in Abb. 5-14 (Aufheizrate 15 K/min) zeigen, dass auch dieser Ruß abgebrannt wird. Obere Abbildung zeigt das exotherme Signal. Der K/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysator ist am aktivsten, verliert jedoch unter 250°C an Gewicht. In der unteren Grafik ist eine vergrößerte Darstellung abgebildet, wo die T<sub>Onset</sub> – Werte detaillierter zu sehen sind:

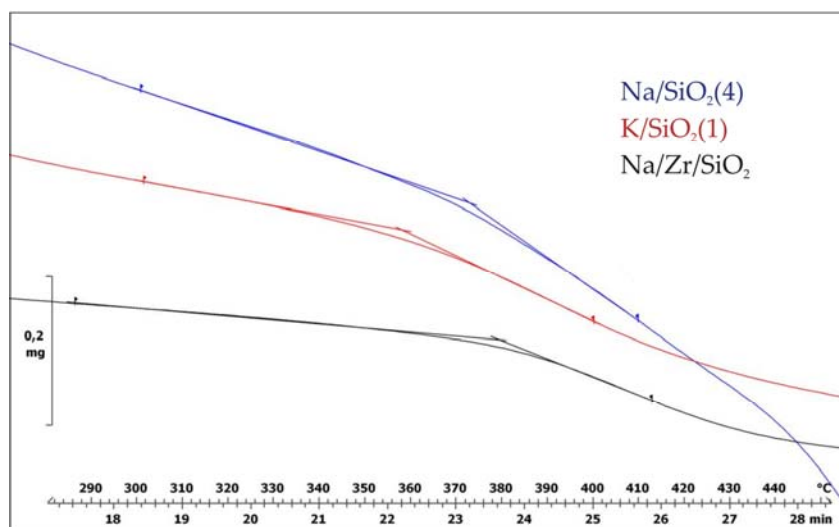
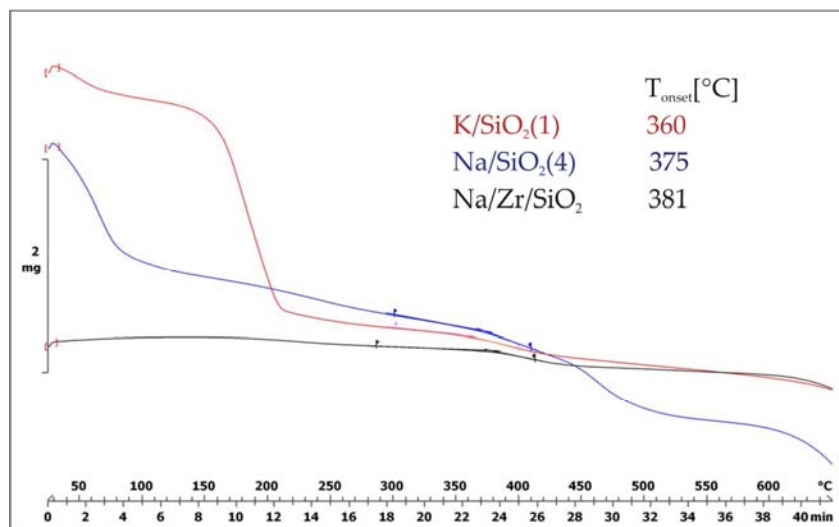
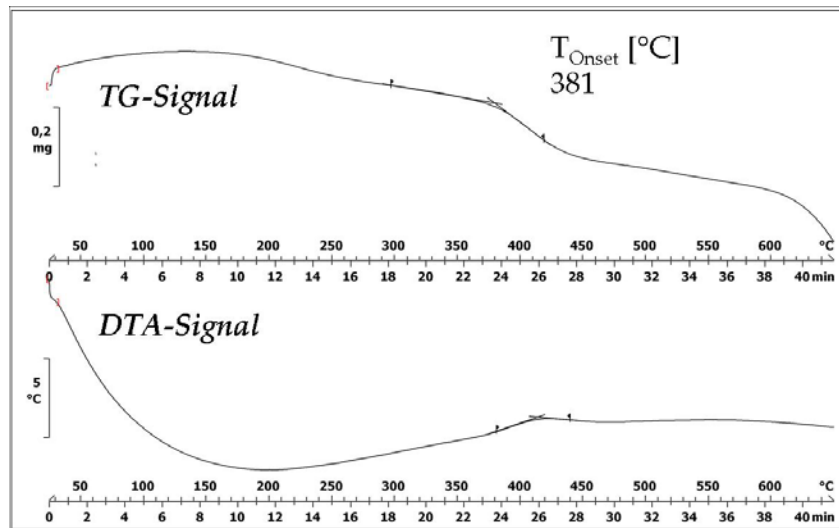


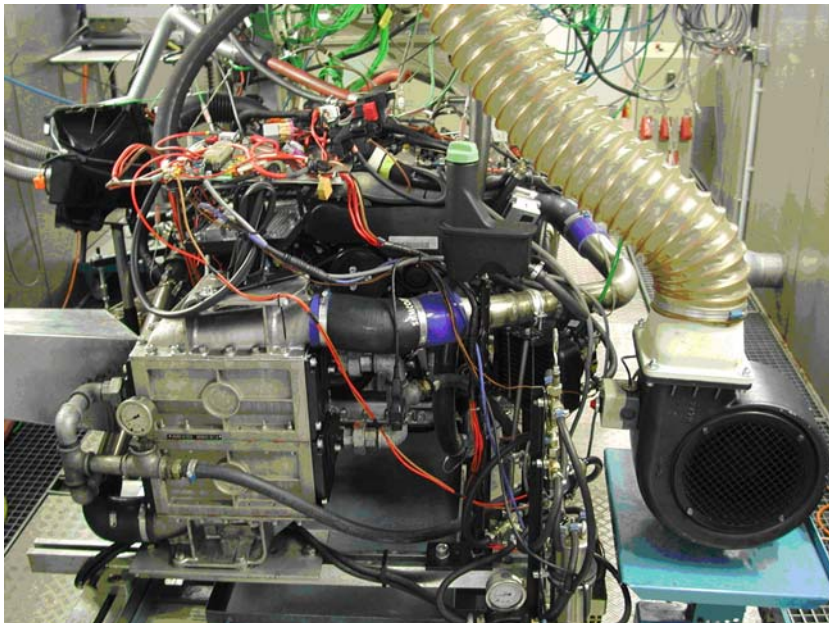
Abb. 5-14: Differentialthermoanalyse der mit Dieselaggregat beruften Katalysatoren; oben: TG- und DTA-Signal des Na/Zr/SiO<sub>2</sub>-Katalysators; Mitte: ganze Ansicht aller Katalysatoren, unten: Vergrößerung

Hier ist zu erkennen, dass in dem angezeigten Bereich 0,2 mg Ruß bei einem Filtergewicht von 47 mg verbrennt. Dies entspricht einer Rußbelastung von 0,4%. Vergleicht man dies mit

einer Rußbeladung auf einem Motorprüfstandsfilter von 0,2-0,3%, wird deutlich, dass hierbei eine geringe Auftragsmenge an Ruß vorliegt. Die in dieser Arbeit ermittelten  $T_{\text{Onset}}$  – Werte, welche als Maß für die Aktivität von Katalysatoren gelten, sind somit vermutlich höher als die tatsächliche Temperatur beim Rußabbrand.

## 5.5 Motorprüfstandsversuche

Durch die Kooperation des Industriepartners NANO-X GmbH mit der ElringKlinger AG war es möglich, ausgewählte Katalysatoren als Beschichtung auf einem Keramikfilters auf Motorprüfständen zu testen und so die Praxistauglichkeit bestimmter entwickelter Materialien zu überprüfen [124]. Abbildung 5-15 zeigt einen solchen Teststand der ElringKlinger AG:



Versuchsmotor:

*AUDI 3,0 TDI V6*

Motornummer:

*059 D CO2 114*

Kraftstoff: *Diesel*

Motoröl: *Castrol Longlife 3*

Viskositätsklasse: *5W-40*

**Abb. 5-15: links: Motorprüfstand der ElringKlinger AG; rechts: Versuchsangaben**

Die Versuche wurden dabei mit einem Keramikfilter (SiC) der ElringKlinger AG, welcher in den hier aufgeführten Ergebnissen mit dem  $K/SiO_2(1)$  – Katalysator beschichtet ist, durchgeführt. Hierfür wurden Kompletfilter mit der Katalysatorsuspension beschichtet, wobei auf bestimmte Parameter zu achten war (siehe Kap. 5.3). Als Vergleichsfilter wurde ein beschichteter Serienfilter der Firma AUDI, der auf einer Platinbeschichtung basiert, verwendet. Zur Untersuchung wurden die Filter in einen AUDI 3,0 TDI V6 Motor mit serienmäßigen Motorhaltern eingebaut. Der Prüfstand bestand aus einer fahrzeugähnlichen Abgasanlage, in der die zu untersuchenden Filter in einem sogenannten Canning – ein vorgesehenes Gehäuse für den Abgastrakt am Prüfstand – eingebaut waren. Über EMK – Messstellen des Motors konnten genaue Einstellungen betrieben und verfolgt werden.

Vor dem eigentlichen Versuchsprogramm wurden Eingangsmessungen wie die Inbetriebnahme, das Differenzdruckprogramm und die Leistungskurve durchgeführt. Waren diese abgeschlossen, wurden die eigentlichen Motorprüfstandsversuche durchgeführt:

- CRT – Regeneration
- Gefeuerte Regeneration
- Drop to Idle Versuch

Bei der CRT – Regeneration (continuously regenerating trap) wird ein kontinuierlicher Rußabbrand eingestellt. Die Abgase durchströmen hierbei zunächst einen Oxidationskatalysator. Das durch Oxidation gebildete  $\text{NO}_2$  reagiert mit dem Ruß zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$ . Für die CRT – Regeneration muss genügend  $\text{NO}_2$  vorhanden sein, welches zu  $\text{NO}$  reduziert wird. In dem Bereich zwischen  $200\text{-}500^\circ\text{C}$ , in dem die Reaktionen ablaufen, befindet sich das System im Gleichgewicht, so dass hier keine Temperaturspitzen auftreten sollten [125]. Die gefeuerte Regeneration wird je nach beladener Rußmenge eingeleitet. Durch eine Verschiebung des Einspritzbeginns weit nach OT wird die hierfür erforderliche Abgastemperatur erreicht und die benötigten Zündbedingungen von Sensoren eingestellt [125]. Der Drop to Idle – Versuch wird nach der Regenerationsauslösung in den Leerlauf umgeschaltet. Bei diesem überstöchiometrischen Betrieb liegt viel Restsauerstoff im Abgas vor, was somit den Rußabbrand, aber auch die Bildung von hohen Temperaturdifferenzen begünstigt [126].

Alle Programmversuche wurden abwechselnd mit beiden Filtern gefahren und zum Teil mehrfach wiederholt. Die genauen Schritte der einzelnen Motorprüfstandsversuche sind in Tabelle 5-16 dargestellt:



Tabelle 5-16: Vorgehensweisen der Motorprüfstandstests

<i>Vorgehensweise der CRT – Regeneration</i>	<i>Vorgehensweise der gefeuerten Regeneration</i>	<i>Vorgehensweise des Drop to Idle Versuches</i>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Beladen des Filters im Europäischen Fahrzyklus(MVEG) mit einer bestimmten Anzahl von Beladungszyklen</li> <li>- Zwischenwiegen des Filters mit einem Zielbeladungsgewicht von 25 – 30 Gramm Ruß</li> <li>- Anfahren des CRT – Punktes: Abgastemperatur 400°C, Dauer 15 Minuten (n = 1800 U/min, M = 300 Nm)</li> <li>- Erneutes Wiegen des Filters zur Bestimmung der Rußbelastung</li> <li>- Zweifache Wiederholung der CRT – Regeneration je mit Ausgangsgewicht aus der vorherigen CRT – Regeneration (und anschließender Gravimetrie)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Filterbelastung im Europäischen Fahrzyklus(MVEG) mit einer bestimmten Anzahl von Beladungszyklen</li> <li>- Zwischenwiegen des Filters zur Bestimmung der Filterbelastung: Zielbeladungsgewicht 25 – 30 Gramm Ruß</li> <li>- Anfahren des Betriebspunktes(n = 1600 U/min, M = 82 Nm)</li> <li>- Schalten der Nacheinspritzung durch die ECU, hierdurch erfolgt die Zündung der Rußbelastung</li> <li>- Ausschalten der Nacheinspritzung, bei Erreichen einer Abgastemperatur vor dem DPF von 540°C</li> <li>- Der Betriebspunkt läuft weiter, bis die exotherme Rußabbrandreaktion erlischt und sich dann erneut im Filter ein Temperaturniveau um 400°C einstellt</li> <li>- Zur Bestimmung der restlichen Rußbelastung im Filter erfolgt eine erneute Verwiegung des DPF</li> <li>- Wiederholung der gefeuerten Regeneration mit Abschalten der Nacheinspritzung bei 580°C</li> </ul> <p>Auch hier ist die jeweils abgebaute Rußmenge nach jeder gefeuerten Regeneration ein Maß für die Beschichtungsreaktivität. Der Verlauf der Kenngrößen der gefeuerten Regeneration ist im folgenden Verlauf dargestellt:</p>	<p>Die ersten Schritte des Drop to Idle Versuches entsprechen denen der vorherigen Vorgehensweisen: Filterbelastung nach MVEG, Zwischenwiegen des Filters und Anfahren des Betriebspunktes. Danach finden folgende Schritte statt:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Schalten der Nacheinspritzung durch die ECU zur Zündung der Rußbelastung</li> <li>- Bei Erreichen der Abgastemperatur vor dem DPF von 540°C wird in den Leerlauf weitergeschaltet</li> <li>- Die Nacheinspritzung durch die ECU wird nach 240 Sekunden abgeschaltet</li> <li>- Der Betriebspunkt läuft auch hier wieder, bis die exotherme Rußabbrandreaktion erlischt ist und die Einstellung des Temperaturniveaus im Filter um 400°C erfolgt ist</li> <li>- Abschließend wird die restliche Rußbelastung im Filter gravimetrisch bestimmt</li> </ul>

<sup>1</sup> Steuergerät, welches die Einspritzmenge reguliert und den Systemstatus(auch Abgasegedruck) überprüft

### 5.5.1 Diskussion der Regenerationsversuche

In Abbildung 5-16 sind die Ergebnisse der CRT – Regenerationen sowohl des Serienfilters von AUDI als auch die des ElringKlinger – Filters, welcher mit dem K/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysator beschichtet ist, dargestellt:

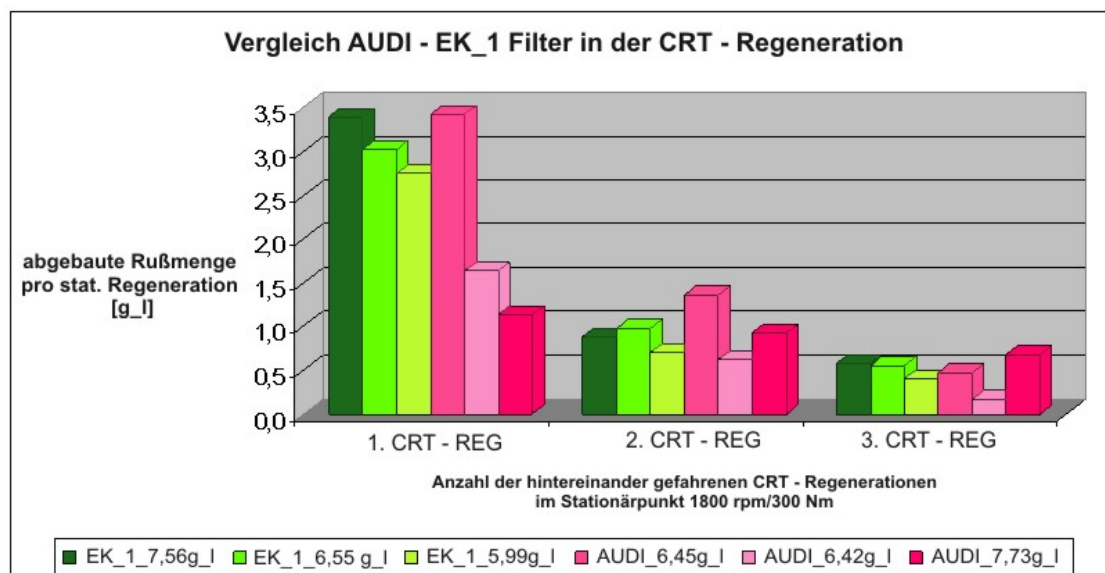
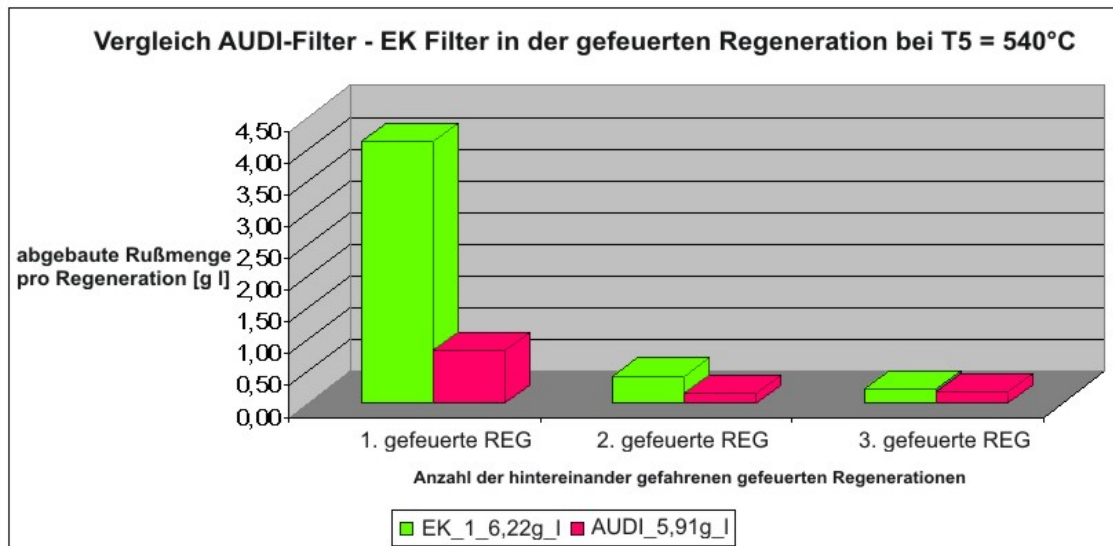


Abb. 5-16: Ergebnisse der CRT – Regenerationen

In obiger Abbildung sind die verschiedenen CRT – Regenerationen im Stationärpunkt (1800 U/min und 300 Nm Drehmoment) aufgeführt. Ebenso wird die abgebaute Rußmenge pro stationärer Regeneration in Gramm pro Liter gezeigt, wobei die Ausgangsgewichte der beladenen Filter vor der ersten CRT – Regeneration in unter Legende aufgeführt sind. Zur Bestimmung des Startgewichtes der nachfolgenden CRT – Regenerationen diente das ausgewogene Rußgewicht der vorherigen CRT – Regeneration. Die abgebaute Rußmenge des mit Katalysator beschichteten EK – Filters ist in grün gehalten, die des Serienfilters in Magenta. Es ist offensichtlich, dass die abgebaute Rußmenge nach jeder Regeneration geringer wird. Dies ist bei beiden Katalysatoren der Fall. Vor allem erkennt man jedoch, dass der Katalysator aus dieser Arbeit stets eine vergleichbare beziehungsweise je nach Regeneration eine verbesserte Aktivität aufweist als der AUDI – Serienfilter. Bedenkt man, dass es sich hierbei um einen gängigen Serienfilter handelt, ist dies ein außerordentliches Ergebnis.

Die Versuchsergebnisse der gefeuerten Regenerationen bei einer Abgastemperatur von 540°C (vor dem DPF) sind in Abbildung 5-17 gezeigt:



**Abb. 5-17: Ergebnisse der gefeuerten Regeneration der verschiedenen Filter bei 540°C**

Auch hier ist die Abnahme der abgebauten Rußmenge bei beiden Filtern zu erkennen. Bei der dritten gefeuerten Regeneration zeigen der AUDI – Filter und der mit K/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysator beschichtete EK – Filter die gleiche Reaktivität. Bei der vorherigen Regeneration ist diese bei dem EK – Filter noch höher. Besonders deutlich ist der Unterschied jedoch bei der ersten gefeuerten Regeneration. Hier ist der in dieser Arbeit entwickelte Katalysator um über das vierfache aktiver als der handelsübliche Serienfilter.

Beim Drop to Idle – Versuch konnte ebenfalls ein gutes Ergebnis festgestellt werden. Hier war der mit K/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysator beschichtete EK – Filter doppelt so reaktiv wie der Serienfilter:

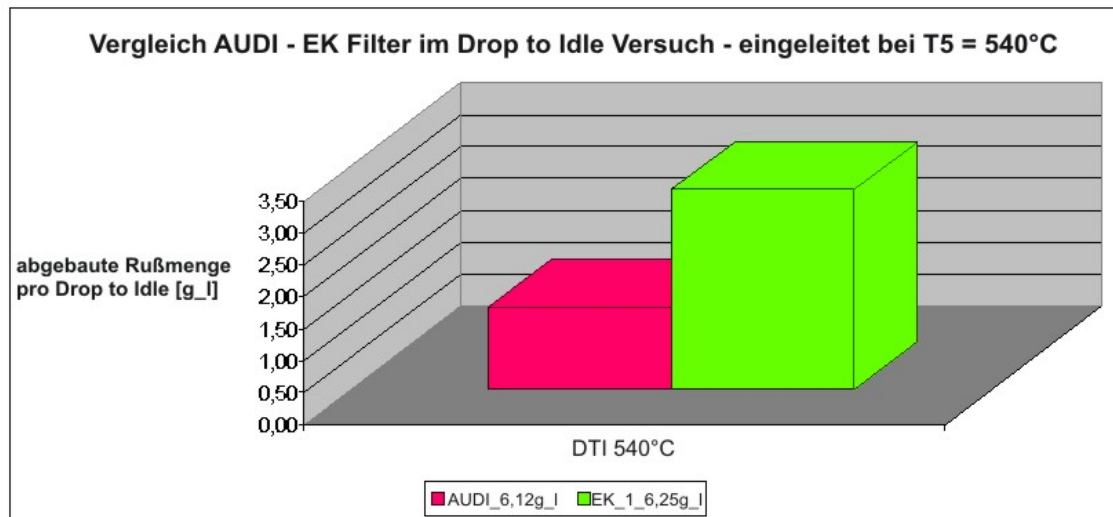


Abb. 5-18: Ergebnisse des Drop to Idle Versuches

### 5.5.2 Fazit der Motorprüfstandsversuche

Die Versuche des Motorprüfstands mit den ElringKlinger AG – Filtern, welche mit dem  $K/SiO_2(1)$  – Katalysator beschichtet waren, zeigten, dass diese eine höhere Reaktivität während unterschiedlich gefahrener Regenerationen besitzen. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die verwendeten AUDI Serienfilter bereits durch Verwendung in anderen Versuchen möglicherweise gealtert waren. Auch die Tatsache, dass es sich bei den Serienfiltern um Cordierit handelt, während die beschichteten EK – Filter Siliziumcarbid waren, lässt nur indirekt einen qualitativen Vergleich zu. Bedenkt man jedoch, dass es sich hierbei um Vergleiche mit einem Serienfilter, welche derzeit in der Automobilbranche eingesetzt werden, handelt, scheinen Alkalimetallbasierte Katalysatoren eine echte Alternative zu den Edelmetall – und Übergangsmetallkatalysatoren zu sein. Zur Untersuchung des Alterungsprozesses der nanobeschichteten Filter müssten jedoch noch weitere Versuche zur Dauerlauferprobung durchgeführt werden.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnten in enger Zusammenarbeit mit der NANO-X GmbH neuartige Katalysatoren für den Dieselrußabbau hergestellt werden. Im Hinblick auf die positiven Effekte von Alkalimetallen als Promotoren bei der Kohlevergasung wurden als Einstieg verschiedene Alkalimetallsalze auf ihre Fähigkeit Ruß abzubauen getestet. Für Aktivitätsmessungen der Katalysatoren wurde dabei die Thermogravimetrische Analyse von Katalysator/Modellruß – Mischungen verwendet, wobei der ermittelte  $T_{\text{Onset}}$  – Wert als Maß für die Aktivität des Katalysators galt. Hierbei wurde festgestellt, dass allein die Verwendung einfacher Alkalisalze zu einem früheren Rußabbrand führen als die unkatalysierte Rußoxidation. Zur Verwendung als Beschichtung wurden verschiedene Alkalisalze in einem Siliziumsol als Trägermaterial zur besseren Benetzung und Verteilung der Aktivkomponente gelöst. Um ein optimales System zu finden, wurden hierbei zahlreiche Katalysatoren entwickelt und auf ihre Aktivität überprüft. Dies ging bei den Alkalisalzen von Hydroxiden bis kohlenstoffhaltigen Edukten und Trägermaterialien von Kieselolen bis hin zu anderen nanopartikulären Oxiden. Generell konnte gezeigt werden, dass die meisten dieser Katalysatoren einen verbesserten Rußabbau bewirken. Beachtenswert ist hierbei die gleich gute Aktivität verschiedenster Systeme aus KOH/Köstrosol0730,  $\text{NaNO}_3$ /KöstrosolK1530 und  $\text{HCO}_2\text{Na}$ /Levasil100S30, welche daher auch näher charakterisiert wurden. Elektronenmikroskopieaufnahmen zeigten dabei eine gleichmäßige Beschichtung des Filters und homogene Verteilung der Katalysatorkomponenten. Kleinere Kristallite belegen die leichtere Schmelzfähigkeit und die damit verbundene höhere Mobilität mit gesteigerter Aktivität als Folge. Röntgendiffraktometriemessungen der Katalysatoren ergaben meist ein mehrphasiges System, bei dem Carbonat vorlag. Diese Kohlenstoff – Sauerstoff – Alkalimetallverbindungen traten auch in Untersuchungen der Alkalisalze mit Modellruß auf und spielen daher eine wichtige Rolle im Mechanismus. Über Photoelektronenspektroskopiemessungen wurden an der Oberfläche Alkalimetall – Silizium – Spezies detektiert, welche sich nach mehrfachem Berußen nach Kalzinieren wieder regeneriert hatten. Die Rußoxidation läuft daher vermutlich über einen Sauerstofftransfermechanismus an der Oberfläche des Katalysators, an der AM – Si – und AM – CO – Spezies vorliegen, ab. Zur Bestätigung der mechanistischen Vorgänge müssten jedoch noch weitere Untersuchungen, vor allem im Ångström – Bereich durchgeführt werden, was in dieser Arbeit jedoch nicht möglich war. Ein genauer Mechanismus kann nicht gegeben werden und bleibt ein Anknüpfungspunkt für weitere Forschungsarbeiten.

Zur Aktivitätssteigerung des Katalysators wurden verschiedene Aspekte, die die Wirkung eines Katalysators beeinflussen können, untersucht. Hierbei wurde gezeigt, dass verschiedene Natriumsalze innerhalb des gleichen Katalysatorsystems zwar unterschiedlich stark den Ruß abbauen, eine Beziehung zwischen Natrium Salz und Schmelzpunkt konnte jedoch nicht aufgestellt werden. Einen Zusammenhang zwischen Elektronegativität und der Aktivität der Katalysatoren wurde in Übereinstimmung mit der Literatur bei der Alkalimetallreihe im Na/SiO<sub>2</sub>(1) – Katalysator aufgezeigt. Der positive Effekt der Alkalimetalle kann auf deren elektronengebenden Charakter und die hierdurch verbesserte Affinität zu Sauerstoffatomen zugeschrieben werden. Ebenso wurde deutlich, dass Erdalkalimetalle zu einem schlechteren Rußabbau führen, was von unterschiedlichen Mobilitätseigenschaften der Kationen herrührt. Resultate aktueller Messungen hierzu müssen in nachfolgenden Arbeiten untersucht werden. Einen Effekt auf die katalytische Aktivität haben auch die verwendeten Nanopartikel. Im Hinblick darauf, die Aktivität durch Änderung des Trägermaterials zu verbessern, wurde eine Vielzahl dieser untersucht. Im Na/SiO<sub>2</sub>(2) – Katalysator haben sich dabei selbst nach Alterung einige Köstrosole und Levasile als geeignet herausgestellt. Eine allgemeingültige Ableitung nach Feststoffgehalt oder Partikelgröße konnte innerhalb des Screenings nicht festgestellt werden. Genauer zu beachten gewesen und daher von Interesse für weitere Arbeiten wäre der Einfluss des pH-Wertes und der Stabilisatoren der Kieselsole. Auch die unterschiedlichen Lösemittel, in denen die Nanopartikel dispergiert sind, haben vermutlich einen Einfluss und sollten noch näher untersucht werden. Auf Grund der in der Rußkatalyse häufig verwendeten Cer – basierten Katalysatoren wurden Übergangsmetallnitrate und Mischungen dieser zum Na/SiO<sub>2</sub>(4) – Katalysator gegeben. Dieser Zusatz führte jedoch zu keiner gesteigerten Aktivität.

Ein wichtiger Aspekt bei Katalysatoren ist deren Deaktivierung durch thermische und chemische Alterung. Aus diesem Zweck wurden die entwickelten Katalysatoren stets auf ihre thermische Beständigkeit überprüft, da vor allem bei Materialien auf Alkalimetallbasis ein Verlust dieser auftreten kann. Dieser Effekt war beim Na/SiO<sub>2</sub>(2) – Katalysator (Natriumformiat in Levasil100S30%) nicht aufgetreten. Über Thermogravimetriemessungen der Na/SiO<sub>2</sub>(2)/Modellruß – Mischung konnte nach Alterungsversuchen (4h bei 850°C) sogar eine gesteigerte Aktivität aufgezeigt werden. Die chemische Alterung wurde über Verschwefelungsversuche durch Zugabe von Schwefelpulver zum Katalysatormaterial getestet. Bei diesen Vorversuchen war wiederum ein Material, das Natriumformiat (in TEOS) enthält, die beste Probe. Die Entwicklung eines Katalysators, der beiden Alterungsformen gegenüber

beständig ist, bleibt jedoch weiterhin eine Herausforderung und müsste in weiteren Arbeiten näher betrachtet werden.

In Anbetracht der Regenerationsversuche über Motorprüfstandsversuche wurden erfolgreich Kompletfilter (aus SiC, AlTi oder Cordierit) beschichtet. Im Vergleich zur Tauchbeschichtung kleiner Filterstücke musste hierbei besonderes Augenmerk auf freie Filterkanäle gelegt werden, so dass es nach der Härtung zu keiner Blockierung des Abgasstromes durch verstopfte Kanäle kommt. Dies konnte durch Beschichtung unter Vakuum zunehmend vermieden werden. Der Einfluss der Keramikstruktur spielt ebenfalls eine Rolle, was vor allem bei Alterungsversuchen festgestellt wurde. Da es hierbei vermutlich zu Wechselwirkungen zwischen Katalysatormaterial und Keramikträger kommt, wurde zum Zeitpunkt dieser Arbeit eine Zweifachbeschichtung aus Na/SiO<sub>2</sub>(2) und Na/SiO<sub>2</sub>(5) – Katalysator (Natriumformiat/Levasil100S30/unterschiedlicher Feststoffgehalt) entwickelt, mit welcher eine thermische Beständigkeit bei guter Grundaktivität gegeben war.

Die Funktionalität der Katalysatoren unter realen Betriebsparametern konnte schließlich über Regenerationsversuche an einem Motorprüfstand der ElringKlinger AG bewiesen werden. Hier konnte sowohl bei der CRT – Regeneration als auch beim Drop to Idle – Versuch mindestens eine vergleichbare bis doppelt so gute katalytische Aktivität als beim Serienfilter festgestellt werden, eine sogar vierfach höherer Aktivität trat bei der Gefeuerten Regeneration auf.

Abschließend lässt sich sagen, dass eine Vielzahl verschiedener katalytisch aktiver Dieselruß-abgaskatalysatoren ohne die Verwendung von Edel- oder Übergangsmetallen entwickelt werden konnte, deren Aktivität auch unter praxisrelevanten Bedingungen unter Beweis gestellt werden konnte. Die mechanistischen Vorgänge konnten innerhalb dieser Arbeit nicht genau ermittelt werden, Messungen lassen jedoch vermuten, dass C–O–AM – bzw. AM–Si – Spezies maßgeblich an der katalytischen Rußoxidation beteiligt sind. Für eine genauere Aufklärung des Mechanismus wären weitere Charakterisierungsmethoden notwendig.

## 7 Anhang

### 7.1 Dargestellte Katalysatoren

Name	Alkalisalz	Siliziumquelle	Molverhältnis AM : Si	FG [%]
K/SiO <sub>2</sub> (1)	KOH	Köstrosol 0730	2 : 1	20
K/SiO <sub>2</sub> (2)	KOH	MTEOS/TEOS	1 : 7,9	15
K/SiO <sub>2</sub> (3)	KNO <sub>3</sub>	Kaliwasserglas	1 : 0,4	14
Na/SiO <sub>2</sub> (1)	NaNO <sub>3</sub>	Köstrosol K1530	1,6 : 1	15
Na/SiO <sub>2</sub> (2)	HCO <sub>2</sub> Na	Levasil100S30%	3 : 1	20
Na/SiO <sub>2</sub> (3)	HCO <sub>2</sub> Na	TEOS	4 : 1	
Na/SiO <sub>2</sub> (4)	NaNO <sub>3</sub>	GPTES/APTES	3 : 1	12,6
Na/SiO <sub>2</sub> (5)	HCO <sub>2</sub> Na	Levasil100S30%	4 : 1	12,5
Na/SiO <sub>2</sub> (6)	HCO <sub>2</sub> Na /ZrO <sub>2</sub>	Levasil100S30%	3 : 1	15

### 7.2 Nanopartikelscreening<sup>2</sup>

Name	Hersteller	Oxid	FS	pH	d50 [µm]	T <sub>Onset</sub> 4h 750°C
Disp A	Evonik	SiO <sub>2</sub>	30,0%			-
Disp B	Evonik	Si/Ti	30,0%			>530°C
Disp C	Evonik	Si/Ti	30,0%			>530°C
Disp D	Evonik	Si/Ti	30,0%			>530°C
Disp E	Evonik	TiO <sub>2</sub>	30,0%			>530°C
VP Disp W 2730 X	Evonik	TiO <sub>2</sub>	30,0%	6,0-8,0		>530°C
AeroDisp W 740 X	Evonik	TiO <sub>2</sub>	40,0%	6,0-9,0		>530°C
TKS-202	Tayca	TiO <sub>2</sub>	31,5%			>530°C
TKC-303	Tayca	TiO <sub>2</sub>	12,0%			493°C
TKC-304	Tayca	TiO <sub>2</sub>	9,0%			480°C
TKD-701	Tayca	TiO <sub>2</sub>	18,0%			-
Aerodisp W7622	Evonik	TiO <sub>2</sub>	22,0%	9,5-10,5		-
E3-938-02-044 Hombikat XXS100	Sachtleben	TiO <sub>2</sub>	13,4%			-
Hombikat MTSA	Sachtleben	TiO <sub>2</sub>	20,0%			-
Hombikat UV 100WP	Sachtleben	TiO <sub>2</sub>	50,0%	8,0		-
Hombikat XXS 100	Sachtleben	TiO <sub>2</sub>	17,5%	1,0		-
Hombikat XXS 700	Sachtleben	TiO <sub>2</sub>	10,0%	6,0-7,0	< 7 nm	-

<sup>2</sup> NANO-X GmbH



Nyacol CeO2 (act)	Nyacol	CeO2	20,0%	3,0	10-20 nm	-
Nyacol CeO2 (Ni)	Nyacol	CeO2	20,0%			-
Nanograin CeO2 Disp.	Umicore	CeO2	30,0%	3,0		
Nyacol SN15	Nyacol	SnO2	15,0%	10,0	10-15 nm	-
Yttria doped Zirconia slurry	St. Gobain	ZrO2	29,2%			>530°C
Nyacol Al2O3	Nyacol	Al2O3	20,0%	4,0	50 nm	-
Nyacol AL20 DW	Nyacol	Al2O3	20,0%	4,0	50 nm	-
Aerodisp W440	Evonik	Al2O3	40,0%	3,0-5,0		-
Alumina Sol (DAS007)		Al2O3	7,0%			-
Aerodisp W630	Evonik	Al2O3	30,0%	4,0	0,14	-
Aluminasol -100	Nissan	Al2O3	10,0%	3,6		-
Aluminasol -200	Nissan	Al2O3	10,0%	4,8		-
TA100 1102 Al-slurry		Al2O3	18,1%			-
92350 13 MIC Polyalumina slurry PH4	St. Gobain	Al2O3	30,0%	4,0		>530°C
923 13 MIC Polyalumina slurry PH5	St. Gobain	Al2O3	30,0%	5,0		>530°C
92400 15 MIC Polyalumina slurry PH10	St. Gobain	Al2O3	30,0%	10,0		>530°C
92450 10 MIC Polyalumina slurry PH4	St. Gobain	Al2O3	30,0%	4,0		511°C
9255 Polyalumina slurry	St. Gobain	Al2O3	30,0%	3,5-4,5		-
9282 Ultrananoceria slurry	St. Gobain	CeO2	10,0%	2,5-11	0,10	>530°C
9999 Alumina slurry pH 4,5	St. Gobain	Al2O3	30,0%	4,5		494°C
9999 729/824 PIC 322	St. Gobain		30,0%			505°C
Cer(IV)oxid		CeO2	20,0%			-
FS-10D	ISHIHARA	ATO	30,0%			-
Cerasol 607		CeO2	20,0%			-
Taicross stab. 100 ppm			20,0%			-
SN 100D	ISHIHARA	ATO	30,0%			-
Nanotitania-N710	ABC Nanotech	TiO2	20,0%			478°C
9839-180nm Zirconia Q-1 slurry	St. Gobain	ZrO2	30,0%			512°C
98390-5MIC Zirconia Q-1 slurry	St. Gobain	ZrO2	30,0%			503°C
9999 Zirconia Q-1 slurry pH10	St. Gobain	ZrO2	30,0%	10,0		477°C
XZO 1356/02-ZrO2	MEL	ZrO2	25,0%			-
Nyacol ZrO2 (ac)	Nyacol	ZrO2	20,0%	3,5	5-10 nm	-
Nyacol Zr 10/20	Nyacol	ZrO2	20,0%	0,5	5-10 nm	-
Zirconiumacetat Sol	MEL	ZrO2	30,0%			462°C
NanoUse ZR 30BH	Nissan	ZrO2	30,0%	9,0-11,0	4-6 nm	484°C
NanoUse ZR 30AH	Nissan	ZrO2	30,0%	2,5-4,5	6-10 nm	-
Nyacol ZR 100/20	Nyacol	ZrO2	20,0%	3,0	100 nm	-
Nexsil 20	Nyacol	SiO2	40,0%	10,0	20 nm	-
Nexsil 20a	Nyacol	SiO2	30,0%	2,5-3	20 nm	-
Nexsil 20 NH4	Nyacol	SiO2	40,0%	9-10,5	20 nm	-
Snowtex-O	Nissan	SiO2	20,0%	2,0-4,0	10-20 nm	-

Snowtex-OS	Nissan	SiO2	20,0%	2,0-4,0	7-9 nm	-
Snowtex 040	Nissan	SiO2	40,0%	2,0-4,0	20-30 nm	484°C
Snowtex OUP	Nissan	SiO2	15,0%	2,0-4,0	9-15 nm	-
Highlink NanO G 103-53	Clariant	SiO2	50,0%		50 nm	-
Highlink NanO G 401-31	Clariant	SiO2	30,0%			-
Highlink NanO G 502-31	Clariant	SiO2	30,0%			455°C
Highlink NanO G 108-322	Clariant	SiO2	30,0%			-
Klebosal 30 V12	AZ Electronic	SiO2	30,0%			-
Klebosal 30 N12	AZ Electronic	SiO2	30,0%			-
Klebosal 30 R9	AZ Electronic	SiO2	30,0%			-
Klebosal 30 R25	AZ Electronic	SiO2	30,0%			466°C
Klebosal 30 R12	AZ Electronic	SiO2	30,0%			-
Klebosal 30 R50	AZ Electronic	SiO2	30,0%			502°C
Klebosal 30 CAL 25	AZ Electronic	SiO2	30,0%			492°C
Klebosal 30 CAL 50	AZ Electronic	SiO2	30,0%	3,5-4,5		470°C
Klebosal 20 H12	AZ Electronic	SiO2	20,0%			-
Klebosal 30 HB 25K	AZ Electronic	SiO2	30,0%			508°C
Klebosal 30 HB 50K	AZ Electronic	SiO2	30,0%			517°C
Köstrosol 0730	Chemiewerk Bad Köstritz	SiO2	30,0%			-
Köstrosol AD1530	Chemiewerk Bad Köstritz	SiO2	30,0%			512°C
Köstrosol 1530 KD	Chemiewerk Bad Köstritz	SiO2	30,0%			442°C
Köstrosol 3550 mit Formalin	Chemiewerk Bad Köstritz	SiO2	50,0%			509°C
Köstrosol 2040 AS	Chemiewerk Bad Köstritz	SiO2	40,0%			-
Köstrosol 3530 mit Formalin	Chemiewerk Bad Köstritz	SiO2	30,0%			461°C
Köstrosol 0820 BS	Chemiewerk Bad Köstritz	SiO2	20,0%			437°C
Köstrosol 2040	Chemiewerk Bad Köstritz	SiO2	40,0%			-
Köstrosol 2018 DD	Chemiewerk Bad Köstritz	SiO2	18,0%			-
Köstrosol K 1530	Chemiewerk Bad Köstritz	SiO2	30,0%			-
Ludox TMA	Grace Davidson	SiO2	34,0%	6,0-7,0		507°C
Ludox HSA	Grace Davidson	SiO2	30,0%	4,2	12 nm	-
Levasil 100/30%	Obermeier	SiO2	30,0%			-
Levasil 100S/45%	Obermeier	SiO2	45,0%			493°C
Levasil 200E/20%	Obermeier	SiO2	20,0%			462°C
Levasil 200B/30%	Obermeier	SiO2	30,0%			457°C
Levasil 200A/30%	Obermeier	SiO2	30,0%			-
Levasil 50/50%	Obermeier	SiO2	50,0%			-
Levasil 200N/30%	Obermeier	SiO2	30,0%			-
Levasil 200/40%	Obermeier	SiO2	40,0%			-
Levasil 300/30%	Obermeier	SiO2	30,0%			-

Levasil 200/30%	Obermeier	SiO2	30,0%			483°C
Levasil 100/45%	Obermeier	SiO2	45,0%			-
Levasil 500/15%	Obermeier	SiO2	15,0%			-
Levasil 100S/30%	Obermeier	SiO2	30,0%			481°C
Levasil 200S/30%	Obermeier	SiO2	30,0%			514°C
Bindzil 50/80	Obermeier	SiO2	50,0%	9,5		-
Bindzil 1440	Obermeier	SiO2	40,0%	10,4		-
Bindzil 40/220	Obermeier	SiO2	40,0%	9,8		-
TKS 201	Tayca	TiO2	33,0%	6,0		-
Nyacol DP 5480	Nyacol	SiO2	30,0%		50 nm	505°C
Ce(IV)oxid in acetic acid	Aldrich	CeO2	20,0%		10-20 µm	512°C
Köstrosol 0515	Chemiewerk Bad Köstritz	SiO2	15,0%			446°C
Celnax CX-Z330H	Nissan	Sb2O3	30,0%			513°C
TKS 203	Tayca	TiO2	20,0%			-
Ludox SK	Grace Davidson	SiO2	25,0%			432°C
Bindzil CC 30	Obermeier	SiO2	30,0%			496°C
Bindzil CC 40	Obermeier	SiO2	40,0%			507°C
Köstrosol 1430	Chemiewerk Bad Köstritz	SiO2	30,0%			-
Aerodisp W925	Evonik	SiO2	25,0%			429°C

*Anmerkung:* bei „-“ markierten Stellen lag eine nur mäßige Lackstabilität vor, so dass kein Rußabbrand gemessen wurde

### 7.3 Daten Motorprüfstand

In folgenden Abbildungen sind die verschiedenen Kenngrößen während der CRT – Regeneration, der Gefeuerten Regeneration und des Drop-to-Idle – Versuches dargestellt:

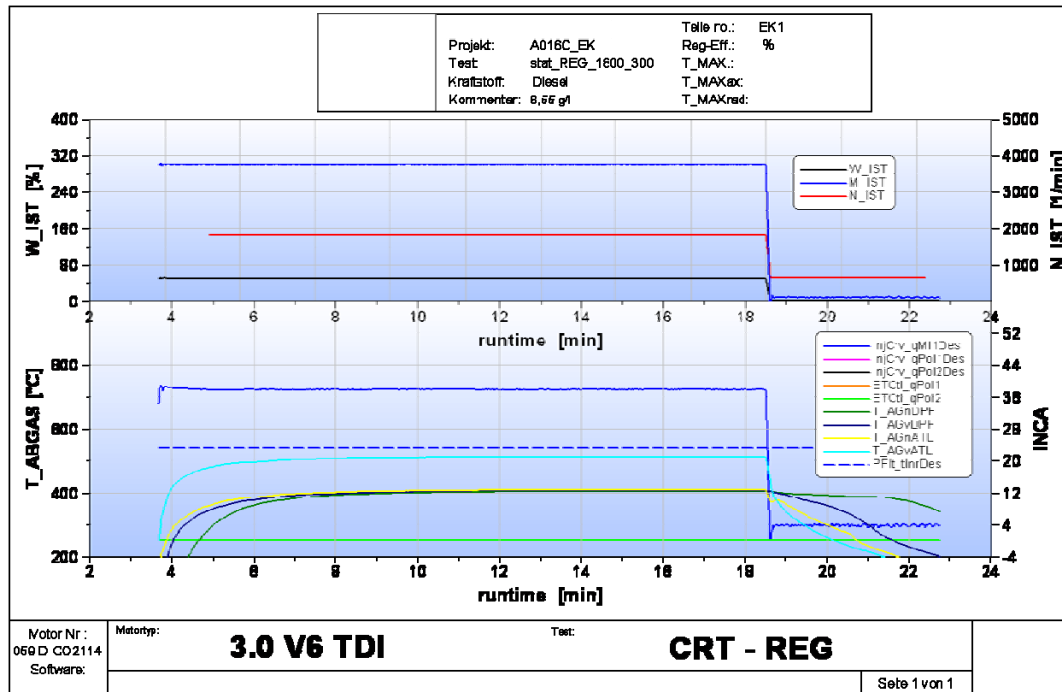
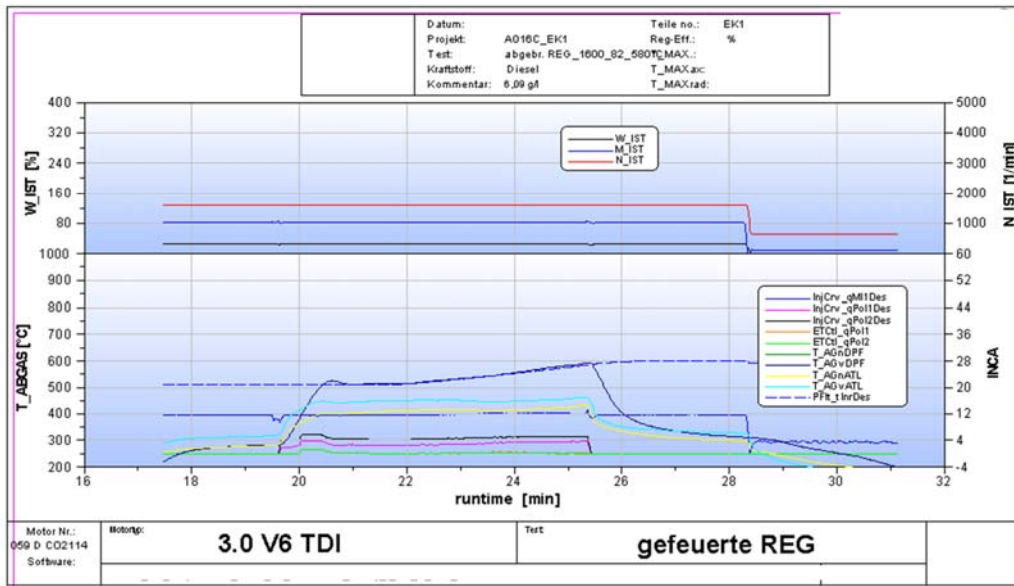


Abb. 7-1: Kenngrößenverlauf während der CRT – Regeneration

Im oberen Teil der Abbildung ist der Verlauf der Drehzahl, des Drehmomentes und des Fahrpedalwinkels dargestellt. Diese wurden bis zu 300Nm konstant gefahren. Im unteren Teil sind die Abgastemperaturen vor und nach Abgasturbolader(T\_AGv/nATL) und vor und nach dem Dieselpartikelfilter(T\_AGv/nDPF) dargestellt. Zu erkennen ist auch die Regelung des Betriebspunktes auf 400°C während der CRT – Regeneration.

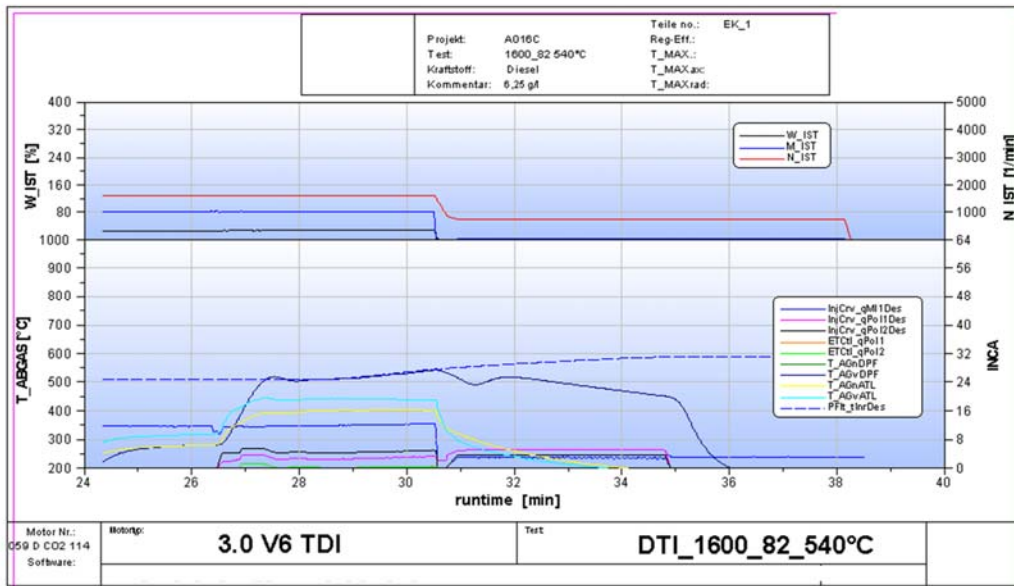
Auch bei der Gefeuerten Regeneration hier im oberen Teil wieder der Verlauf des Drehmomentes, der Drehzahl und des Fahrpedalwinkels dargestellt, welcher konstant gehalten wurde. Im unteren Teildiagramm sind nun zusätzlich zu den verschiedenen Abgastemperaturen nun auch die Mengen der Haupt- und Nacheinspritzungen während der gefeuerten Regeneration eingezeichnet.



**Abb. 7-2: Kenngrößenverlauf während der gefeuerten Regeneration**

Besonders zu beachten ist hier der Verlauf der Abgastemperatur vor dem Dieselpartikelfilter ( $T_{AGvDPF}$  – dunkelblau). Diese Abgastemperatur muss auf  $580^{\circ}\text{C}$  ansteigen, wie es hier auch der Fall ist. Dazu wird eine Temperatur als Regelgröße verwendet, welche als  $PFR_{t\_InrDes}$  blau gestrichelt eingezeichnet ist. Wird die Temperatur von  $580^{\circ}\text{C}$  erreicht, wird die Nacheinspritzung über die ECU abgeschaltet. Dies ist an den schwarzen und magentafarbenen Verläufen zu erkennen, hier mit  $InjCrv\_qPoi1/2Des$  bezeichnet. Bei Erreichen der Abgastemperatur von  $580^{\circ}\text{C}$  vor dem DPF gehen diese beiden Linien auf null. Der Drehmoment und der Betriebspunkt werden noch weiter gehalten.

Beim Drop-to-Idle – Versuch kann man das Schalten in den Leerlauf – also das sogenannte Drop to Idle – bei der Abgastemperatur von  $540^{\circ}\text{C}$  erkennen.



**Abb. 7-3: Kenngrößenverlauf des Drop to Idle – Versuchs**

Die Abgastemperatur ist hier schwarz dargestellt und mit T\_AGvDPF gekennzeichnet. Nach dem Drop to Idle – Gefälle bleiben die Nacheinspritzungen noch für weitere 240 Sekunden in den Leerlauf eingeschaltet (siehe magentafarbene und schwarze Linie). Anschließend erfolgt die Abschaltung dieser über die ECU.

## 7.4 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1: Kreislauf zwischen Emission und Wirkung [1].....	1
Abb. 1-2: Anthropogen verursachte Emissionen [1] .....	2
Abb. 1-3: Prozessschritte der Gemischbildung und Verbrennung [3] .....	3
Abb. 1-4: oben:Schema der Schadstoffbereiche; unten links: Lambda –und Temperaturbereiche der NO <sub>x</sub> - und Rußentstehung;unten rechts: Bildung der Schadstoffe in Abhängigkeit des Luftverhältnisses[1, 3].....	5
Abb. 1-5: Rohemissionen des Ottomotors a) und Dieselmotors b) in Volumenprozent [3].....	6
Abb. 1-6: Partikelzusammensetzung mit einem Oxidationskatalysator .....	9
Abb. 1-7: Schematisch dargestellte Struktur von kettenförmig aggregierten Primärrußpartikeln und anhaftenden Verbindungen (nach [2]).....	9
Abb. 1-8: Mechanismus der Rußbildung: a) Bildung der Primärpartikel, b) Bildung von Rußclustern.....	11
Abb. 1-9: Kondensationsmechanismen in einem Dieselabgas(nach [2]).....	15
Abb. 1-10: Problematik NO <sub>x</sub> - und Partikelemissionen([2, 6]).....	16
Abb. 1-11: Einflussparameter des Brennverfahrens [4] .....	18
Abb. 1-12: Schema der NO <sub>x</sub> –Einspeicherung(oben) und – Ausspeicherung(unten) [7].....	19
Abb. 1-13: Schematische Darstellung eines Dieselpartikelfilters .....	22
Abb. 1-14: Darstellung eines typischen Sintermetallfilters [10].....	23
Abb. 1-15: offenporiger PM-Metalit® Filter .....	24
Abb. 1-16: Darstellung der Last mit steigender Drehzahl [1] .....	25
Abb. 1-17: Struktur des Kohlenstoffs mit den Sauerstoff-enhaltenen funktionellen Gruppen [8] .....	27
Abb. 1-18: Marsh – Griffiths – Modell der Graphitisierung [8, 16] .....	28
Abb. 1-19: Mechanismus der nicht – katalytischen Kohlenstoffoxidation [2, 28] .....	31
Abb. 1-20: Darstellung verschiedenen Oxidationsmechanismen auf makroskopischer Ebene; a) sog. Channeling, b) Edge Recession [2] .....	35
Abb. 1-21: Schema des Einflusses der Metall – Graphit – Wechselwirkung [2, 69].....	36
Abb. 1-22: Schema des Verhaltens eines Metalloxids beim Oxidieren einer Graphitebene (nach [44]) .....	37
Abb. 1-23: Prinzip des Spillover – Mechanismus auf einer Katalysatoroberfläche (nach [2]).....	38
Abb. 2-1: Ansicht des verwendeten TGA/SDTA851e Moduls .....	44
Abb. 2-2: Aufnahme des Tiegelträges mit aufliegendem Tiegel der TGA .....	45
Abb. 2-3: Bestimmung des T <sub>Onset</sub> -Wertes einer Beispiel – TG – Messung .....	46
Abb. 3-1: Aussehen verschiedener Ansätze; links: klare Lösung des Katalysatorsystems, rechts: Ausflocken des Siliziumdioxids und Zweiphasenbildung .....	54
Abb. 3-2: TGA des K/SiO <sub>2</sub> (1) – Katalysators.....	55
Abb. 3-3: TGA des Na/SiO <sub>2</sub> (1) – Systems.....	56
Abb. 3-4: TGA des Na/SiO <sub>2</sub> (2)-Katalysators.....	57
Abb. 3-5: allgemeiner Aufbau des Katalysators .....	57
Abb. 3-6: XRD des K/SiO <sub>2</sub> (1)-Katalysators .....	58
Abb. 3-7: XRD des Na/SiO <sub>2</sub> (1) - Katalysators .....	59
Abb. 3-8: XRD des bei 750°C getemperten Na/SiO <sub>2</sub> (1) – Katalysator.....	60
Abb. 3-9: XRD – Messung des NaOH in reinem SiO <sub>2</sub> .....	60
Abb. 3-10: TEM – Bilder des Na/SiO <sub>2</sub> (1) – Katalysators.....	61
Abb. 3-11: EDX – Messung des Na/SiO <sub>2</sub> (1) – Katalysators .....	62
Abb. 3-12: REM – Messung des Na/SiO <sub>2</sub> (1) – Katalysators.....	62
Abb. 3-13: EDX – Messung des Na/SiO <sub>2</sub> (1) – Katalysator als Beschichtung auf einem SiC-Filter.....	63
Abb. 3-14: links: UV/Vis – Messung, rechts: Raman – Messung des Na/SiO <sub>2</sub> (3) – Katalysator .....	64
Abb. 3-15: links: UV/Vis – Messung, rechts: Raman – Messung des Na/SiO <sub>2</sub> (1) – Katalysator .....	64
Abb. 3-16: TEM – Bilder des Na/SiO <sub>2</sub> (3) – Katalysators.....	65
Abb. 3-17: REM – Messungen des Na/SiO <sub>2</sub> (3) – Katalysators .....	65
Abb. 3-18: EDX – Messung des Na/SiO <sub>2</sub> (3) – Katalysators .....	66
Abb. 3-19: XRD des Na/SiO <sub>2</sub> (3) – Katalysators.....	67
Abb. 3-20: XRD des Na/SiO <sub>2</sub> (2) – Katalysators.....	68
Abb. 3-21: Mikroskopaufnahmen des mit Na/SiO <sub>2</sub> (2) – Katalysators beschichteten Al-Probenträgers .....	69
Abb. 3-22: REM – Messung des Na/SiO <sub>2</sub> (2) – Katalysators .....	69
Abb. 3-23: TGA – Messung des K/SiO <sub>2</sub> (2) – Katalysators.....	70
Abb. 3-24: AFM – Messung des K/SiO <sub>2</sub> (2) – Katalysators: links: 2D – Aufnahme, rechts: 3D – Aufnahme; beide Kanten 3µm x 3µm .....	70
Abb. 3-25: Mikroskopaufnahmen eines mit K/SiO <sub>2</sub> (2) – Katalysators beschichteten Al-Probenträger .....	71
Abb. 3-26: REM – Messungen des K/SiO <sub>2</sub> (2) – Katalysators.....	71
Abb. 3-27: Silizium-Mapping(grün) des mit K/SiO <sub>2</sub> (2) – Katalysator beschichteten Al-Probenträgers .....	72

Abb. 3-28: XRD – Messung der NaNO <sub>3</sub> /Ruß-Mischung nach Tempern bei 400°C .....	74
Abb. 3-29: REM – Messung einer NaNO <sub>3</sub> /Ruß – Probe nach einer TGA – Messung im TG – Tiegel .....	74
Abb. 3-30: XRD – Messung von bei 700°C getempertem Natriumacetat, -caprylat und -formiat .....	75
Abb. 3-31: links: HT – Kammer des XRD des Typs D5000; rechts: Probenhalter mit Tiegel.....	76
Abb. 3-32: XRD – Messung von Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /PrintexU – Mischungen (1:2, 1:2, 2:1); links: bei RT, rechts: nach 30 min 700°C .....	77
Abb. 3-33: Mechanistischer Kreislauf der Reaktionen zum Rußabbrand .....	77
Abb. 3-34: XRD von Natriumformiat bei RT .....	78
Abb. 3-35: Vergleich kalzinierter Natriumformiatproben; oben: bei 230°C, Mitte: bei 400°C, unten: bei 500°C .....	79
Abb. 3-36: Vergleich bei 500°C kalzinierter Natriumformiatproben bei verschiedenen He-Strömen; oben: starker, Mitte: mittlerer, unten: geringer He-Fluss .....	80
Abb. 3-37: XRD – Messungen: oben: Natriumoxalat bei RT, Mitte: bei 500°C an Luft kalzinierte Natriumoxalatprobe, unten: bei 500°C kalzinierte Natriumoxalatprobe unter Schutzgasatmosphäre .....	82
Abb. 3-38: XRD – Messungen von Natriumoxalat/PrintexU-Proben im Verhältnis 4:1: oben: bei RT, Mitte: bei 500°C an Luft kalzinierte Probe, unten: bei 500°C kalzinierte Probe unter Schutzgasatmosphäre.....	83
Abb. 3-39: XRD – Messungen von Natriumoxalat/PrintexU-Proben im Verhältnis 2:1: oben: bei RT, Mitte: bei 500°C an Luft kalzinierte Probe, unten: bei 500°C kalzinierte Probe unter Schutzgasatmosphäre.....	84
Abb. 3-40: XRD – Messungen von Natriumoxalat/PrintexU-Proben im Verhältnis 1:1: oben: bei RT, Mitte: bei 500°C an Luft kalzinierte Probe, unten: bei 500°C kalzinierte Probe unter Schutzgasatmosphäre.....	85
Abb. 3-41: XRD – Messungen von Natriumoxalat/PrintexU-Proben im Verhältnis 1:1: oben: bei RT, Mitte: bei 500°C an Luft kalzinierte Probe, unten: bei 500°C kalzinierte Probe unter Schutzgasatmosphäre.....	86
Abb. 3-42: XPS – Messungen des K/SiO <sub>2</sub> (3) – Katalysators nach mehrmaligem Berußen und Temperaturauslagerung; oben: Bindungsenergien von Kalium, unten: Bindungsenergien von Silizium .....	91
Abb. 3-43: Schematische Darstellung des Mechanismus der Rußoxidation über Alkali – Kohlenstoff – Sauerstoff – Komplexe und Alkalimetall – Silizium – Spezies .....	92
Abb. 4-1: Rußabbrand zuvor berußter beschichteter SiC-Filter .....	97
Abb. 4-2: TGA – Messungen der Natriumsalz-Variation im Na/SiO <sub>2</sub> (1)-Katalysator .....	98
Abb. 4-3: TGA des Na/SiO <sub>2</sub> (1) – Katalysators (als Beschichtung) mit variierten Alkalimetallen.....	99
Abb. 4-4: Rußabbrand – Versuche von Kieselöl – variierten K/SiO <sub>2</sub> (1) – Katalysatoren.....	102
Abb. 4-5: TGA des K/SiO <sub>2</sub> (1) – Katalysators mit variierten Kieselölen .....	102
Abb. 5-1: Mechanismen der Katalysatordeaktivierung (nach [45]) .....	109
Abb. 5-2: Alterung des Na/SiO <sub>2</sub> (1) – Katalysators mit variierten Alkalimetallen; oben: frisch, unten: nach 24h 600°C .....	112
Abb. 5-3: TGA des Rußabbaus des Na/SiO <sub>2</sub> (4) – Katalysator(auf AlTi) nach Verschwefelung .....	115
Abb. 5-4: TGA des Rußabbrandes des Na/SiO <sub>2</sub> (1) – Katalysators vor und nach Verschwefelung .....	116
Abb. 5-5: REM – und EDX – Messung eines gealterten Na/SiO <sub>2</sub> (1) – Katalysators .....	118
Abb. 5-6: REM – Messung des Na/SiO <sub>2</sub> (1) – Katalysators nach 1h bei 600°C .....	119
Abb. 5-7: Verwendete Filter im Großformat; links: SiC, mitte: AlTi, rechts: Cordierit .....	120
Abb. 5-8: Filtervergleich von mit Cäsiumacetat/SiO <sub>2</sub> -Katalysator beschichteten Filtern .....	121
Abb. 5-9: TGA – Messung des Na/SiO <sub>2</sub> (2) – Katalysatorpulvers nach Alterung.....	123
Abb. 5-10: Beschichtungsergebnisse verschiedener Filter nach Zweifachbeschichtung.....	126
Abb. 5-11: Beschichteter Kompletfilter nach Vakuumbeschichtung.....	130
Abb. 5-12: Dieselaggregat – berußte Katalysatoren auf AlTi; links: Na/SiO <sub>2</sub> (4)-Kat; Mitte: K/SiO <sub>2</sub> (1)-Kat; rechts: Na/Zr/SiO <sub>2</sub> -Kat .....	131
Abb. 5-13: Probenentnahme für die TGA – Messung nach Dieselaggregat - Berußung.....	131
Abb. 5-14: Differentialthermoanalyse der mit Dieselaggregat berußten Katalysatoren; oben: TG- und DTA-Signal des Na/Zr/SiO <sub>2</sub> -Katalysators; Mitte: ganze Ansicht aller Katalysatoren, rechts: Vergrößerung .....	132
Abb. 5-15: links: Motorprüfstand der ElringKlinger AG; rechts: Versuchsangaben.....	133
Abb. 5-16: Ergebnisse der CRT – Regeneration.....	136
Abb. 5-17: Ergebnisse der gefeuerten Regeneration der verschiedenen Filter bei 540°C .....	137
Abb. 5-18: Ergebnisse des Drop to Idle Versuches.....	138
Abb. 7-1: Kenngrößenverlauf während der CRT – Regeneration.....	146
Abb. 7-2: Kenngrößenverlauf während der gefeuerten Regeneration .....	147



## 7.5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Einteilung der verschiedenen Feinstaubpartikel [1, 2] .....	12
Tabelle 1-2: Grenzwerte der Schadstoffemissionen von PKW( [5]): .....	14
Tabelle 1-3: Maßnahmen zur Brennverfahrenoptimierung bei Dieselmotoren [1] .....	17
Tabelle 3-1: $T_{\text{Onset}}$ -Werte verschiedener Alkalimetallsalze .....	51
Tabelle 3-2: Übersicht über unterschiedliche Katalysatorsysteme .....	53
Tabelle 3-3: Zusammenfassung der entstandenen Phasen von Natriumformiat .....	81
Tabelle 3-4: Zusammenfassung der entstandenen Phasen der Natriumoxalatversuche .....	86
Tabelle 4-1: Thermogravimetrische Messungen des Rußabbaus mit Hilfe von Natriumsalzen.....	95
Tabelle 4-2: Variation der Kieselsole im K/SiO <sub>2</sub> (1) – Katalysator .....	101
Tabelle 4-3: Zündungszeiten des Na/SiO <sub>2</sub> (1) – Katalysators variiert mit ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	103
Tabelle 4-4: TGA-Werte des Cs/SiO <sub>2</sub> – Katalysators variiert mit ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> .....	104
Tabelle 4-5: Ausschnitt aus der Übersicht des Nanopartikelscreenings der Trägermaterialien.....	104
Tabelle 4-6: Messung des Rußabbaus des Na/SiO <sub>2</sub> (4) – Katalysators mit variierten Übergangsmetallen	106
Tabelle 5-1: Mechanismen der Katalysatordeaktivierung.....	108
Tabelle 5-2: Alterung eines mit Alkalisalzen beschichteten AlTi-Filters .....	111
Tabelle 5-3: $T_{\text{Onset}}$ – Werte der bei 600°C gealterten (18h) Katalysatoren mit Kieselsolevariation .....	112
Tabelle 5-4: Rußabbau des Na/SiO <sub>2</sub> (2) – Katalysators als Pulver und als Beschichtung.....	113
Tabelle 5-5: $T_{\text{Onset}}$ – Werte des mit (Erd)Alkalimetall variierten Na/SiO <sub>2</sub> (1) – Katalysators frisch und nach Verschwefelung .....	116
Tabelle 5-6: Rußabbau des Na/SiO <sub>2</sub> (3) – Katalysators nach thermischer und chemischer Alterung .....	117
Tabelle 5-7: Vergleich des Rußabbrandes des Na/SiO <sub>2</sub> (6) – Katalysators auf verschiedenen Filtermaterialien .....	121
Tabelle 5-8: Vergleich der $T_{\text{Onset}}$ – Werte zweier Katalysatoren der Grundaktivität und der chemischen Alterung .....	122
Tabelle 5-9: Katalytische Aktivität des Na/SiO <sub>2</sub> (2) – Katalysators .....	122
Tabelle 5-10: Aktivität des Na/SiO <sub>2</sub> (2)-Katalysators nach Zweifachbeschichtung.....	124
Tabelle 5-11: Aktivität des Na/SiO <sub>2</sub> (2)-Katalysators nach Zweifachbeschichtung mit unterschiedlichen Feststoffgehalten und Menge an Aktivkomponente.....	125
Tabelle 5-12: TGA – Ergebnisse der verschiedenen Keramiken nach Zweifachbeschichtung mit zwei unterschiedlichen Katalysatoren.....	127
Tabelle 5-13: Auftragsmengen der Katalysatorbeschichtungen auf den Filtern .....	127
Tabelle 5-14: Auftragsmengen des zweifachbeschichteten SiC-Komplettfilters .....	128
Tabelle 5-15: TGA – Ergebnisse der verschiedenen Keramiken nach zweifacher Beschichtung mit Na/SiO <sub>2</sub> (5).....	128
Tabelle 5-16: Vorgehensweisen der Motorprüfstandstests .....	135

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] K. Mollenhauer, H. Tschöke, Handbuch Dieselmotoren, Springer, 2007.
- [2] B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, Catalysis Reviews-Science and Engineering 43 (2001) 489-564.
- [3] G. Merker, S. Schwarz, G. Stiesch, F. Otto, Verbrennungsmotoren - Simulation der Verbrennung und Schadstoffbildung, Teubner, 2006.
- [4] K. Reif, Dieselmotor-Management im Überblick, Vieweg und Teubner, 2010.
- [5] Umweltbundesamt, [www.umweltbundesamt.de/verkehr/index.htm](http://www.umweltbundesamt.de/verkehr/index.htm).
- [6] R.S. Peck, Experimentelle Untersuchung und dynamische Simulation von Oxidationskatalysatoren und Diesel-Partikelfiltern, Dissertation, 2006.
- [7] A. Lacroix, Untersuchung eines Harnstoff-SCR-Systems zur Stickoxidminderung im Diesel-PKW-Praxiseinsatz, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, 2005.
- [8] S. Williams, Surface intermediates, mechanism and reactivity of soot oxidation, Dissertation, University of Toronto, 2008.
- [9] Emitec, <http://www.emitec.com/technik/pm-metalit.html>, Stand 2012.
- [10] HJS, [http://www.hjs.com/de/34/0/seite\\_1/Forschung\\_&\\_Entwicklung/Partikel-Reduzierung/partikel\\_reduzierung.html](http://www.hjs.com/de/34/0/seite_1/Forschung_&_Entwicklung/Partikel-Reduzierung/partikel_reduzierung.html), Stand 2011.
- [11] N.E. Olong, Combinatorial Development of novel Catalysts for Soot Oxidation, Dissertation, 2007.
- [12] K. Tikhomirov, Oxidation von Dieselruß in katalytischen Systemen, Dissertation, Technische Hochschule Zürich, 2006.
- [13] R.L. Vander Wal, A.J. Tomasek, Combustion and Flame 136 (2004) 129-140.
- [14] B.R. Stanmore, J.F. Brillhac, P. Gilot, Carbon 39 (2001) 2247-2268.
- [15] R.E. Franklin, Acta Crystallographica 3 (1950) 107-121.
- [16] H. Marsh, Introduction to Carbon Science, Butterworth & Co., 1989.
- [17] H.P. Boehm, Carbon 40 (2002) 145-149.
- [18] L.A. Langley, D.E. Villanueva, D.H. Fairbrother, Chem. Mater. 18 (2006) 169-178.
- [19] D.M. Smith, A.R. Chughtai, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 105 (1995) 47-77.
- [20] R.L. Vander Wal, A. Yezerets, N.W. Currier, D.H. Kim, C.M. Wang, Carbon 45 (2007) 70-77.
- [21] B.S. Haynes, Combustion and Flame 126 (2001) 1421-1432.
- [22] L. Castoldi, R. Matarrese, L. Lietti, P. Forzatti, Applied Catalysis B: Environmental 90 (2009) 278-285.
- [23] S. Ahmed, M.H. Back, J.M. Roscoe, Combust. Flame 70 (1987) 1-16.
- [24] C. Gorsmann, Monatshefte Fur Chemie 136 (2005) 91-105.

- [25] J.P.A. Neeft, T.X. Nijhuis, E. Smakman, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Fuel* 76 (1997) 1129-1136.
- [26] F. Kapteijn, R. Meijer, J.A. Moulijn, D. Cazorla-Amoros, *Carbon* 32 (1994) 1223-1231.
- [27] J.A. Moulijn, F. Kapteijn, *Carbon* 33 (1995) 1155-1165.
- [28] S.G. Chen, R.T. Yang, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32 (1993) 2835-2840.
- [29] B.R. Stanmore, V. Tschamber, J.F. Brilhac, *Fuel* 87 (2008) 131-146.
- [30] B.J. Cooper, H.J. Jung, J.E. Thoss, *Treatment of diesel exhaust gases*, 1990, p. No pp. given.
- [31] R.N. Smith, D. Lesnini, J. Mooi, *J. Phys. Chem.* 61 (1957) 81-86.
- [32] R.N. Smith, J. Swinehart, D.G. Lesnini, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 544-547.
- [33] A. Bueno-Lopez, A. Garcia-Garcia, M.J. Illan-Gomez, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martinez de Lecea, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 3891-3903.
- [34] H. Muckenhuber, H. Grothe, *Carbon* 44 (2006) 546-559.
- [35] T. Suzuki, T. Kyotani, A. Tomita, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 33 (1994) 2840-2845.
- [36] S.J. Jelles, R.R. Krul, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Catalysis Today* 53 (1999) 623-630.
- [37] J. Zawadzki, M. Wisniewski, K. Skowronska, *Carbon* 41 (2003) 235-246.
- [38] F. Arens, L. Gutzwiller, U. Baltensperger, H.W. Guggeler, M. Ammann, *Environmental Science & Technology* 35 (2001) 2191-2199.
- [39] J. Hagen, *Technische Katalyse - eine Einführung*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996.
- [40] L. Hensgen, K. Stöwe, *Catalysis Today* 159 (2010) 100-107.
- [41] B.A.A.L. van Setten, R. van Dijk, S.J. Jelles, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 21 (1999) 51-61.
- [42] C.A. Mims, *Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity* 192 (1992).
- [43] N.E. Olong, K. Stowe, W.F. Maier, *Applied Catalysis B-Environmental* 74 (2007) 19-25.
- [44] D.W. McKee, *Fuel* 62 (1983) 170-175.
- [45] U. Lassi, R. Polvinen, S. Suhonen, K. Kallinen, A. Savimäki, M. Härkönen, M. Valden, R.L. Keiski, *Applied Catalysis A: General* 263 (2004) 241-248.
- [46] P. Ciambelli, P. Corbo, P. Parrella, M. Scialo, S. Vaccaro, *Thermochimica Acta* 162 (1990) 83-89.
- [47] B.A.A.L. van Setten, J. Bremmer, S.J. Jelles, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Catalysis Today* 53 (1999) 613-621.
- [48] H. An, C. Kilroy, P.J. McGinn, *Catalysis Today* 98 (2004) 423-429.

- [49] H. An, P.J. McGinn, *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 46-56.
- [50] H. An, C. Su, P.J. McGinn, *Catalysis Communications* 10 (2009) 509-512.
- [51] C. Badini, G. Saracco, V. Serra, *Applied Catalysis B: Environmental* 11 (1997) 307.
- [52] A.L. Carrascull, M.I. Ponzi, E.N. Ponzi, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003) 692-697.
- [53] G.B. Dunks, D. Stelman, S.J. Yosim, *Carbon* 18 (1980) 365-370.
- [54] R. Jimenez, X. Garcia, C. Cellier, P. Ruiz, A.L. Gordon, *Applied Catalysis a-General* 314 (2006) 81-88.
- [55] R. Jimenez, X. Garcia, C. Cellier, R. Ruiz, A.L. Gordon, *Applied Catalysis a-General* 297 (2006) 125-134.
- [56] P.J. McGinn, H. An, *Catalysts with slow, passive release of alkaliions*, United States Patent and Trademark Office Pre-Grant Publication, 2009.
- [57] D.W. McKee, *Carbon* 25 (1987) 587-588.
- [58] D.W. McKee, D. Chatterji, *Carbon* 13 (1975) 381-390.
- [59] E.E. Miró, F. Ravelli, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, *Catalysis Today* 53 (1999) 631-638.
- [60] C.A. Querini, L.M. Cornaglia, M.A. Ulla, E.E. Miró, *Applied Catalysis B: Environmental* 20 (1999) 165-177.
- [61] K.J.A. Raj, B. Viswanathan, *Indian Journal of Chemistry Section a-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry* 49 (2010) 1174-1181.
- [62] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B-Environmental* 8 (1996) 57-78.
- [63] J.P.A. Neeft, O.P. van Pruissen, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 12 (1997) 21-31.
- [64] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Chemical Engineering Journal* 64 (1996) 295-302.
- [65] S.J. Jelles, B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* 21 (1999) 35-49.
- [66] D. Uner, M.K. Demirkol, B. Dernaika, *Applied Catalysis B: Environmental* 61 (2005) 334-345.
- [67] T. Baker, *Chem. Ind. (London)* (1982) 698-702.
- [68] P.J. Goethel, R.T. Yang, *Journal of Catalysis* 119 (1989) 201-214.
- [69] R.T.K. Baker, *Carbon* 24 (1986) 715-717.
- [70] C.A. Mims, *NATO ASI Ser., Ser. E* 192 (1991) 383-407.
- [71] E. Baumgarten, A. Schuck, *Applied Catalysis* 37 (1988) 247-257.
- [72] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Catalysis Today* 136 (2008) 3-10.
- [73] Z. Zhang, Y. Zhang, Z. Wang, X. Gao, *Journal of Catalysis* 271 (2010) 12-21.

- [74] G. Mul, F. Kapteijn, C. Doornkamp, J.A. Moulijn, *Journal of Catalysis* 179 (1998) 258-266.
- [75] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Applied Catalysis B: Environmental* 12 (1997) 237-247.
- [76] G. Frenzer, W.F. Maier, *Annual Review of Materials Research* 36 (2006) 281-331.
- [77] S. Horst, S. Hermann, *Keramik*, Springer, 1996.
- [78] G. Nolle, *Technik der Glasherstellung*, Wiley-VCH, 1997.
- [79] W.F. Hemminger, H.K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer, 1989.
- [80] MettlerToledo, *Bedienungsanleitung TGA/SDTA851e Modul*, Version 4.1.
- [81] R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie*, Springer, 2003.
- [82] P. Triassi, *Biofunktionalisierung magnetischer Nanopartikel*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, 2008.
- [83] H. Natter, *Nanostrukturierte Metalle und Legierungen mittels gepulster Elektrolyse*, Dissertation, Universität des Saarlandes, 1996.
- [84] [http://www.jic.ac.uk/microscopy/intro\\_em.html](http://www.jic.ac.uk/microscopy/intro_em.html), Stand 2013.
- [85] S. Sepeur, *Nanotechnologie*, Vincentz-Network, 2008.
- [86] [http://www.fkp.uni-hannover.de/fileadmin/praktikum/anleitung\\_xps.pdf](http://www.fkp.uni-hannover.de/fileadmin/praktikum/anleitung_xps.pdf).
- [87] [http://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/physikalische\\_chemie/app\\_xps.pdf](http://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/physikalische_chemie/app_xps.pdf), Stand 2013.
- [88] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy: principles and applications* Springer, 2003.
- [89] <http://www.uni-saarland.de/fak7/hartmann/de/research/basics/afm/page1.htm>, Stand 2013.
- [90] [http://www.unisaarland.de/fak7/hartmann/files/docs/pdf/teaching/advancedpractical/FoPra\\_Rastersonden.pdf](http://www.unisaarland.de/fak7/hartmann/files/docs/pdf/teaching/advancedpractical/FoPra_Rastersonden.pdf), Stand 2013.
- [91] S.N. Magonov, M.-H. Whangbo, *Surface analysis with STM and AFM: experimental and theoretical aspects of image analysis*, Wiley-VCH, 1996.
- [92] R.T.K. Baker, J.A. France, L. Rouse, R.J. Waite, *Journal of Catalysis* 41 (1976) 22-29.
- [93] M.V. Twigg, *Applied Earth Science: Transactions of the Institution of Mining & Metallurgy, Section B* 114 (2005) 158-172.
- [94] Z. Hu, F.M. Allen, C.Z. Wan, R.M. Heck, J.J. Steger, R.E. Lakis, C.E. Lyman, *J. Catal.* 174 (1998) 13-21.
- [95] M. Shelef, R.W. McCabe, *Catalysis Today* 62 (2000) 35-50.
- [96] R. Jimenez, X. Garcia, T. Lopez, A.L. Gordon, *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 1160-1168.
- [97] N.F. Galdeano, A.L. Carrascull, M.I. Ponzi, I.D. Lick, M. Possanzini, *Thermochemica Acta* 421 (2004) 117-121.

- [98] C. Janiak, R. Hoffmann, P. Sjøvall, B. Kasemo, *Langmuir* 9 (1993) 3427-3440.
- [99] Z. Zhao, J. Liu, A.J. Duan, C.M. Xu, T. Kobayashi, I.E. Wachs, *Topics in Catalysis* 38 (2006) 309-325.
- [100] R.J. Lang, *Fuel* 65 (1986) 1324-1329.
- [101] M.S. Gross, M.A. Ulla, C.A. Querini, *Applied Catalysis a-General* 360 (2009) 81-88.
- [102] M.L. Pisarello, V. Milt, M.A. Peralta, C.A. Querini, E.E. Miro, *Catalysis Today* 75 (2002) 465-470.
- [103] <https://scifinder.cas.org>.
- [104] J.M.G. Cowie, U.W. Gedde, <http://www.e13.physik.tu-muenchen.de/structpol/docs/Polymerphysik06Vorl6.pdf>.
- [105] G.W. Ehrenstein, *Polymer-Werkstoffe*, Hanser, 1999.
- [106] S. Kureti, K. Hizbullah, W. Weisweiler, *Chemical Engineering & Technology* 26 (2003) 1003-1006.
- [107] M.L. Ruiz, I.D. Lick, M.I. Ponzi, E. Rodriguez-Castellón, A. Jiménez-López, E.N. Ponzi, *Applied Catalysis A: General* 392 (2011) 45-56.
- [108] R. Matarrese, L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti, *Catalysis Today* 136 (2008) 11-17.
- [109] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Applied Catalysis B: Environmental* 16 (1998) 149.
- [110] J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Fuel* 77 (1998) 111-119.
- [111] G. Saracco, C. Badini, N. Russo, V. Specchia, *Applied Catalysis B: Environmental* 21 (1999) 233-242.
- [112] I. Atribak, A. Bueno-Lopez, A. Garcia-Garcia, *Journal of Catalysis* 259 (2008) 123-132.
- [113] J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catalysis Today* 50 (1999) 285-298.
- [114] A. Trovarelli, *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 38 (1996) 439-520.
- [115] C.H. Bartholomew, *Applied Catalysis a-General* 212 (2001) 17-60.
- [116] G.C. Koltsakis, A.M. Stamatelos, *Prog. Energy Combust. Sci.* 23 (1997) 1-39.
- [117] P. Forzatti, L. Lietti, *Catal. Today* 52 (1999) 165-181.
- [118] P.L.J. Gunter, J.W. Niemantsverdriet, F.H. Ribeiro, G.A. Somorjai, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 39 (1997) 77-168.
- [119] WO02/055181A1.
- [120] Richtlinie 98/70/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Oktober 1998 über die Qualität von Otto- und Dieselkraftstoffen und zur Änderung der Richtlinie 93/12/EWG des Rates
- [121] L. Hensgen, *Neue Katalysatoren für die Oxidation von Dieselrußpartikeln*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2011.

- [122] D.S. Su, R.E. Jentoft, J.O. Müller, D. Rothe, E. Jacob, C.D. Simpson, Z. Tomovic, K. Müllen, A. Messerer, U. Pöschl, R. Niessner, R. Schlögl, *Catalysis Today* 90 (2004) 127-132.
- [123] A.F. Ahlstrom, C.U.I. Odenbrand, *Carbon* 27 (1989) 475-483.
- [124] ElringKlingerAG, Bericht: Vergleichstest eines beschichteten Cordierit-Serien-DPF der Firma Audi mit einem nanobeschichteten Siliziumcarbid-DPF der Firma ElringKlinger, Dettlingen, 2008.
- [125] H.-H. Braess, U. Seiffert, *Handbuch Kraftfahrzeugtechnik*, Vieweg und Sohn, 2007.
- [126] [http://www.autokon.de/c/document\\_library/get\\_file?uuid=429adab1-1129-4779-824a-d6231c2df453&groupId=33673047](http://www.autokon.de/c/document_library/get_file?uuid=429adab1-1129-4779-824a-d6231c2df453&groupId=33673047).