

Untersuchungen zur oxidativen Regeneration von Diesel-Partikelfiltern

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation
von

Dipl. – Chem. Gernot Höhne
geboren am 01.03.1970 in Bad Berleburg

2005

Referent: Prof. Dr. D. Hesse
Korreferent: Prof. Dr. Hitzmann
Tag der Prüfung: 14.06.2005

Danksagung

Diese Arbeit wurde am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover im Arbeitskreis Professor Hesse erstellt.

Herrn Professor D. Hesse möchte ich für das Thema und die stets geduldige und interessierte Betreuung danken.

Auch dem Koreferenten, Herrn Prof. Dr. Hitzmann gilt mein Dank.

Ohne die Hilfe der Mitarbeiter im Arbeitskreis Professor Hesse und in der Mechanik-Werkstatt, wäre sicher vieles umständlicher gewesen, hätte langsamer oder gar nicht funktioniert.

Meiner Frau Wiebke.

Kurzzusammenfassung:

In der vorliegenden Arbeit wurde die Verbrennung von Ruß auf beschichteten Diesel-Partikelfiltern untersucht. Bei einem festen Sauerstoff-Gehalt von 10% im Prozeßgas wurde die Rußoxidation mit Modellruß (Degussa Flammruß 101) und Dieselruß in Filterbohrkernen in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Dazu wurde ein Labormeißplatz mit Gasanalytik aufgebaut, in dem die ruß-beladenen Filter temperaturprogrammiert oxidiert wurden. Als Oxidationsmittel kamen O₂ und NO₂ zum Einsatz. Eine Auswertemethode basierend auf dem „shrinking core“-Modell wurde entwickelt, um aus den Meßdaten brauchbare Erkenntnisse zu gewinnen. Das Konzept einer „scheinbaren Aktivierungsenergie“ stellte sich als überwiegend nicht brauchbar heraus. Der Umsatz und die Temperaturabhängigkeit der „effektiven Geschwindigkeitskonstante“ lassen den Vergleich unterschiedlich beschichteter Filter zu.

Eine Erklärung für die hohe Zahl der in der Literatur publizierten „Aktivierungsenergien“ wurde gefunden. Demnach ist die „Dieselrußoxidation“ eine Überlagerung einer Vielzahl unterschiedlicher Reaktionen, für die sich *eine* Aktivierungsenergie nicht angeben läßt.

Das Oxidationsverhalten des o.g. Modellruß unterscheidet sich deutlich von dem des Dieselruß. Die Funktionstüchtigkeit der Anlage und der Auswertung konnte dennoch verifiziert werden. Allerdings verbrennt der Modellruß bei mehr als 100 K höheren Temperaturen. Auch die Temperaturabhängigkeit der Modelruß-Oxidation ist eine Andere als bei Dieselruß.

Bei der Beladung der Proben im Motorabgas kam es bei Temperaturen von 250-270°C zu Reaktionen auf den Filtern insbesondere mit dem im Abgas zwangsläufig vorhandenen NO₂. Die Ergebnisse der Versuche mit Dieselruß und Sauerstoff als Oxidationsmittel haben daher nur begrenzte Aussagekraft, da der Ruß auf den unterschiedlichen Filtern nicht der Gleiche war.

Dies gilt auch für die Versuche mit NO_x und Sauerstoff im Prozeßgas. Hier kann aber Folgendes festgehalten werden. Die Geschwindigkeitskonstante der Oxidation wird durch die Beschichtung der Probe (blank, „washcoat“, „washcoat“ und Platin, „washcoat“, Platin und Cer) nicht signifikant beeinflusst

Bei festem Sauerstoff-Partialdruck (10% O₂ im Prozeßgas) ist 500 ppm der optimale NO_x-Gehalt für die Rußverbrennung.

Bei 500 ppm NO_x im Prozeßgas wird der Ruß bei etwa 100 K niedrigeren Temperaturen verbrannt, im Vergleich zu der Verbrennung ohne NO_x. Platin in der Beschichtung senkt die Verbrennungstemperaturen um etwa 35 K.

Um die Ergebnisse von Untersuchungen zur „Dieselrußoxidation“ vergleichen zu können wäre eine genau definierte Versuchsführung und Auswertung notwendig, die ähnlich der Partikelemissionsmessung gesetzgeberisch formuliert werden müßte. Ein möglicher Ansatz dazu ist in dieser Arbeit beschrieben.

Schlagworte:

- Dieselruß
- Partikelfilter
- Regeneration
- Stickoxide
- Modellruß

Abstract

In the present work the oxidation of soot on coated diesel-particle filters was examined. With a constant oxygen content of 10% in the process gas the soot oxidation with model soot (Degussa flame soot 101) and diesel soot on filter cores was analyzed as a function of the temperature. For that purpose a laboratory measuring station with gas analytics was built up in which the filters loaded with soot could be oxidized temperature-programmed.

O₂ and NO₂ were used as oxidants. An evaluation method based on the "Shrinking core" model was developed to extract useful insights from the measured data. The concept of an "apparent activation energy" did turn out to be predominantly unemployable. The conversion and the "effective rate constant" admit the comparison of variedly coated filters.

An explanation for the formidable number of published "activation energies" in different references was found. Therefore, the "diesel soot oxidation" is a superposition of a huge number of different reactions for which a single activation energy cannot be stated.

Modell soot and dieselseot are burnt in clearly different temperature ranges. Oxidation of the different soot species proceeds in an unequal manner with rising temperature. The functional efficiency of the measuring station and the evaluation method could nevertheless be verified.

When loading the filter cores in the waste gas of a dieseleengine the gas temperature was measured to be close to 250-270°C. That resulted in reactionsoff the soot particularly with the inevitably present NO₂. Hence, the results of the tests with diesel soot and oxygen as oxidant have only limited expressiveness, because the soot on the different filters was not the same. This also applies to the tests with NO_x and oxygen in the process gas.

However the following fact can be stated. The rate constant of the oxidation is not significantly influenced by the coating (uncoated, „washcoat“, „washcoat“ and Platinum, „washcoat“, Platinum and Cerium). With a fixed partial pressure of oxygen (10% O₂ in the process gas) the optimal NO_x-content for soot combustion ist approximately 500 ppm.

With 500 ppm NO_x in the process gas soot ist burnt at about 100 K lower temperatures compared to th combustion without NO_x. If Platinum is present in the coating, the combustion temperatures are lowered by some 35 K.

To enable a comparison of the results of a variety of investigations on the issue of „Diesel soot combustion“ a precisely defined method of measurement and evaluation would be essential. This would have to be legislative defined as the EPA has done similarly for „particle emission measurements“. A feasible approach is described within this document.

key words

- dieselseot
- particlefilter
- regeneration
- nitrogen oxides
- model soot

Ich versichere hiermit, die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Hannover, den

(Gernot Höhne)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Literaturübersicht	5
3	Experimenteller Teil	8
3.1	Der Meßplatz.....	8
3.2	Filter.....	9
3.3	Beladung der Filter.....	10
3.4	Modellruß.....	11
3.5	Messung und Meßverfahren.....	12
3.6	Auswerteverfahren.....	13
3.7	Exemplarische Auswertung.....	17
3.8	Modellrußproben.....	19
3.9	Auswertung der Messungen mit NO _x -haltigem Prozeßgas.....	21
3.10	Rußbeladung und Integration der Konzentrations-Zeit-Verläufe von CO und CO ₂	21
4	Meßergebnisse, Auswertung und Diskussion	22
4.1	Messungen mit Modellruß.....	22
4.2	Messungen mit Dieselruß.....	33
4.3	Diskussion der Meßergebnisse.....	40
5	Zusammenfassung	48
6	Anhang	50
6.1	Abkürzungen.....	50
6.2	Literaturverzeichnis.....	50
6.3	Grafische Darstellungen.....	53

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1 NO _x und Partikel-Grenzwerte in Europa	1
Abbildung 1.2 Abgastemperaturen unterschiedlicher Fahrzeuge und Test-Prozeduren (nach [13])	2
Abbildung 1.3 SOF-Gehalt als Funktion der Abgastemperatur (nach [8])	4
Abbildung 3.1 Meßplatz	8
Abbildung 3.2 Reaktionsrate von Printex-U im Vergleich zu Dieselruß (nach [36])	11
Abbildung 3.3 Temperaturprogramm und gemessene Temperatur	12
Abbildung 3.4 Arrhenius-Diagramm einer simulierten Verbrennung	17
Abbildung 3.5 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur	18
Abbildung 3.6 Umsatz der fiktiven Reaktion	18
Abbildung 3.7 CO _x -Konzentration als Funktion der Temperatur der fiktiven Reaktion	19
Abbildung 3.8 CO _x -Konzentration als Funktion der Temperatur Versuch 075	19
Abbildung 3.9 Arrhenius-Diagramm für den Versuch 075	20
Abbildung 3.10 CO _x -Konzentration als Funktion der Temperatur Versuch 068	20
Abbildung 3.11 Arrhenius-Diagramm für den Versuch 075	21
Abbildung 3.12 Integration des CO- und CO ₂ -Zeit-Verlaufs	22
Abbildung 4.1 Konzentration von CO _x als Funktion der Temperatur (Versuch 068)	23
Abbildung 4.2 Umsatz als Funktion der Temperatur für (Versuche Satz M 2)	23
Abbildung 4.3 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz M2)	24
Abbildung 4.4 Arrhenius-Diagramm (Versuche im Satz M 2)	25
Abbildung 4.5 T ₅₀ für Versuche mit Modellruß ohne NO _x	26
Abbildung 4.6 NO-NO ₂ -Gleichgewichtskonzentrationen als Funktion der Temperatur	27
Abbildung 4.7 Schema der NO _x -Reaktion	27
Abbildung 4.8 Umsatz von NO zu NO ₂ als Funktion der Temperatur (nach [24])	28
Abbildung 4.9 Umsatz zu NO ₂ bei verschiedenen Versuchsanordnungen	29
Abbildung 4.10 Umsatz bei der Reaktion NO + O ₂ = NO ₂ als Funktion der Raumzahl [h ⁻¹]	30
Abbildung 4.11 Umsatz als Funktion der Temperatur bei Versuchen ohne NO _x und Versuchen mit NO _x	30
Abbildung 4.12 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur bei Versuchen ohne NO _x und Versuchen mit NO _x	31
Abbildung 4.13 Arrhenius-Diagramm für Versuche mit Modellruß mit NO _x und ohne NO _x	32
Abbildung 4.14 T ₅₀ (Versuche im Satz M1)	33
Abbildung 4.15 Konzentration von CO und CO ₂ als Funktion der Temperatur (Versuch 065)	34
Abbildung 4.16 Umsatz als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 06)	35
Abbildung 4.17 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 06)	36
Abbildung 4.18 Arrhenius Diagramm für Versuche mit Dieselruß ohne NO _x	36
Abbildung 4.19 T ₅₀ (Versuche im Satz 06)	37
Abbildung 4.20 Umsatz als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 08)	38
Abbildung 4.21 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 08)	39
Abbildung 4.22 Arrhenius-Diagramm (Versuche im Satz 08)	39
Abbildung 4.23 T ₅₀ (Versuche im Satz 08)	40

Abbildung 4.24 Umsatz als Funktion der Temperatur für verschiedene NO _x -Konzentrationen bei unbeschichteten Proben	41
Abbildung 4.25 Umsatz als Funktion der Temperatur für verschiedene NO _x -Konzentrationen bei Proben mit „washcoat“	41
Abbildung 4.26 Umsatz als Funktion der Temperatur für verschiedene NO _x -Konzentrationen bei Proben mit „washcoat“ und Platin	42
Abbildung 4.27 Umsatz als Funktion der Temperatur für verschiedene NO _x -Konzentrationen bei Proben mit „washcoat“ Platin und Cer	42
Abbildung 4.28 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur für verschiedene NO _x -Konzentrationen bei unbeschichteten Proben	43
Abbildung 4.29 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur für verschiedene NO _x -Konzentrationen bei Proben mit „washcoat“	43
Abbildung 4.30 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur für verschiedene NO _x -Konzentrationen bei Proben mit „washcoat“ und Platin	44
Abbildung 4.31 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur für verschiedene NO _x -Konzentrationen bei Proben mit „washcoat“ Platin und Cer	44
Abbildung 4.32 T50 für unbeschichtete Proben bei unterschiedlichen NO _x -Konzentrationen	45
Abbildung 4.33 T50 für Proben mit „washcoat“ bei unterschiedlichen NO _x -Konzentrationen	45
Abbildung 4.34 T50 für Proben mit „washcoat“ und Platin bei unterschiedlichen NO _x -Konzentrationen	46
Abbildung 4.35 T50 für Proben mit „washcoat“ Platin und Cer bei unterschiedlichen NO _x -Konzentrationen	46
Abbildung 4.36 Reaktionsrate der NO ₂ -Bildung bei konstantem Sauerstoff-Partialdruck	47
Abbildung 6.1 Beladung für die Proben im Satz 02	53
Abbildung 6.2 Beladung für die Proben im Satz 03	53
Abbildung 6.3 Beladung für die Proben im Satz 04	54
Abbildung 6.4 Beladung für die Proben im Satz 06	54
Abbildung 6.5 Beladung für die Proben im Satz 08	55
Abbildung 6.6 Beladung für die Proben im Satz Modellruß 2	55
Abbildung 6.7 Beladung für die Proben im Satz Modellruß 1	56
Abbildung 6.8 Umsatz als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 02)	56
Abbildung 6.9 Umsatz als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 03)	57
Abbildung 6.10 Umsatz als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 04)	57
Abbildung 6.11 Umsatz als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 06)	58
Abbildung 6.12 Umsatz als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 08)	58
Abbildung 6.13 Umsatz als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz M2)	59
Abbildung 6.14 Umsatz als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz M1)	59
Abbildung 6.15 T50 (Versuche im Satz 02)	60
Abbildung 6.16 T50 (Versuche im Satz 03)	60
Abbildung 6.17 T50 (Versuche im Satz 04)	61
Abbildung 6.18 T50 (Versuche im Satz 06)	61
Abbildung 6.19 T50 (Versuche im Satz 08)	62
Abbildung 6.20 T50 (Versuche im Satz M2)	62
Abbildung 6.21 T50 (Versuche im Satz M1)	63

Abbildung 6.22 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 0)	63
Abbildung 6.23 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 03)	64
Abbildung 6.24 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 04)	64
Abbildung 6.25 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 06)	65
Abbildung 6.26 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 08)	65
Abbildung 6.27 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz M2)	66
Abbildung 6.28 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz M1)	66
Abbildung 6.29 Arrhenius-Diagramm (Versuche im Satz 02)	67
Abbildung 6.30 Arrhenius-Diagramm (Versuche im Satz 03)	67
Abbildung 6.31 Arrhenius-Diagramm (Versuche im Satz 04)	68
Abbildung 6.32 Arrhenius-Diagramm (Versuche im Satz 06)	68
Abbildung 6.33 Arrhenius-Diagramm (Versuche im Satz 08)	69
Abbildung 6.34 Arrhenius-Diagramm (Versuche im Satz M2)	69
Abbildung 6.35 Arrhenius-Diagramm (Versuche im Satz M1)	70

1 Einleitung und Problemstellung

Der Dieselmotor hat aufgrund seiner Funktionsweise einen 5-25 % höheren Wirkungsgrad, als der Otto-Motor [1]. Das hat zu einem stetig steigenden Anteil der Diesel-Fahrzeuge am Gesamtbestand an Pkw geführt. Im Bereich der Nutzfahrzeuge und der stationären Aggregate kommen fast ausschließlich Diesel-Motoren zum Einsatz. Gefördert wurde die Entwicklung zu mehr Dieselfahrzeugen auch durch steuerliche Begünstigung.

Allerdings kommt es bei der Nutzung des Dieselmotors im Vergleich zum Otto-Motor mit 3-Wege-Katalysator zu höheren Stickoxid- (NO_x) und Partikel-Emissionen.

Der Straßenverkehr trägt in nicht unerheblichem Maß zu der Emissionsmenge von Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen, Stickoxiden und Partikeln bei ([1]). Nach einer Veröffentlichung des Umweltbundesamtes [2] wird der „Anteil der Dieselmotoremissionen am partikelförmigen Kohlenstoff“ in Deutschland auf 84 % geschätzt.

Stickoxide werden unter anderem für eine Zunahme von Atemwegserkrankungen, Ozonbildung und Bodenübersäuerung verantwortlich gemacht [3]. Partikel gelten unter anderem aufgrund ihrer Größe als krebsauslösend [4]. Außerdem führt Dieselabgas kurz- und langfristig verstärkt zu Erkrankungen der Atemwege [5], [6]. Diese Tatsachen haben zur Entwicklung von gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerten für verschiedene Emissionen geführt. Die folgende Abbildung verdeutlicht die Entwicklung der in Europa gültigen Grenzwerte (EURO) für Stickoxide (NO_x) und Partikel bei IDI-Dieselmotoren:

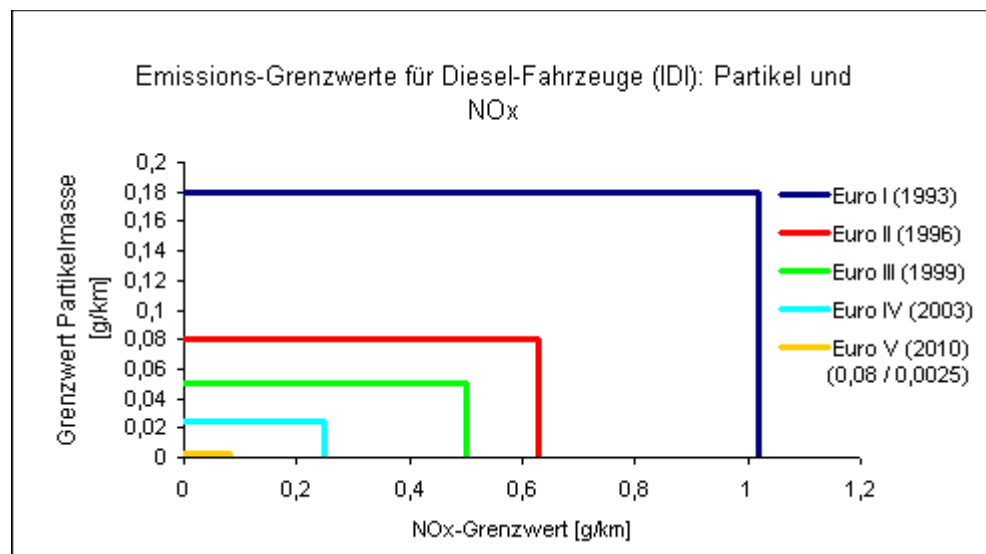


Abbildung 1.1 NO_x und Partikel-Grenzwerte in Europa

Die Grenzwerte für EURO V sind Vorschläge des Umweltbundesamtes, die sich noch ändern können.

Zur Einhaltung diese Grenzwerte sind drei unterschiedliche Strategien intensiv untersucht worden: a) die Verwendung alternativer Kraftstoffe und Kraftstoffmodifikationen b) Motortechnische Maßnahmen und c) Abgasnachbehandlungssysteme wie „DeNO_x-Katalysatoren“ und Diesel-Partikelfilter.

In dieser Arbeit wird nur der Bereich der Verminderung der Partikelemission untersucht.

Das Konzept der Partikelfilter ist generell zweistufig. Dabei werden die Partikel aus dem Abgasstrom gefiltert. Dies kann über Tiefenfiltration wie in Wickelfiltern aus keramischen Fasern oder durch Oberflächenfiltration wie in „wall flow“-Wabenfiltern geschehen. Durch die Abscheidung der Partikel kommt es zu einer Erhöhung des Druckverlustes über den Filter, der eine kontinuierliche oder in

Abständen durchgeführte Regeneration des Filters notwendig macht.

Am einfachsten ist die Regeneration durch Verbrennung mit Sauerstoff, der im Dieselaabgas aufgrund des hohen Luftanteils fast immer über 5% liegt [1]. Allerdings sind hohe Temperaturen notwendig, um die Regeneration des Filters zu gewährleisten. Bei Filtern ohne Katalysator und ohne weitere Maßnahmen wird der Ruß im Filter bei Temperaturen über 820-870 K verbrannt ([7], [8], [9], [10], [11], [12]). Diese Temperaturen werden bei modernen Dieselmotoren nur in den seltensten Fällen erreicht. Folgende Abbildung verdeutlicht das:

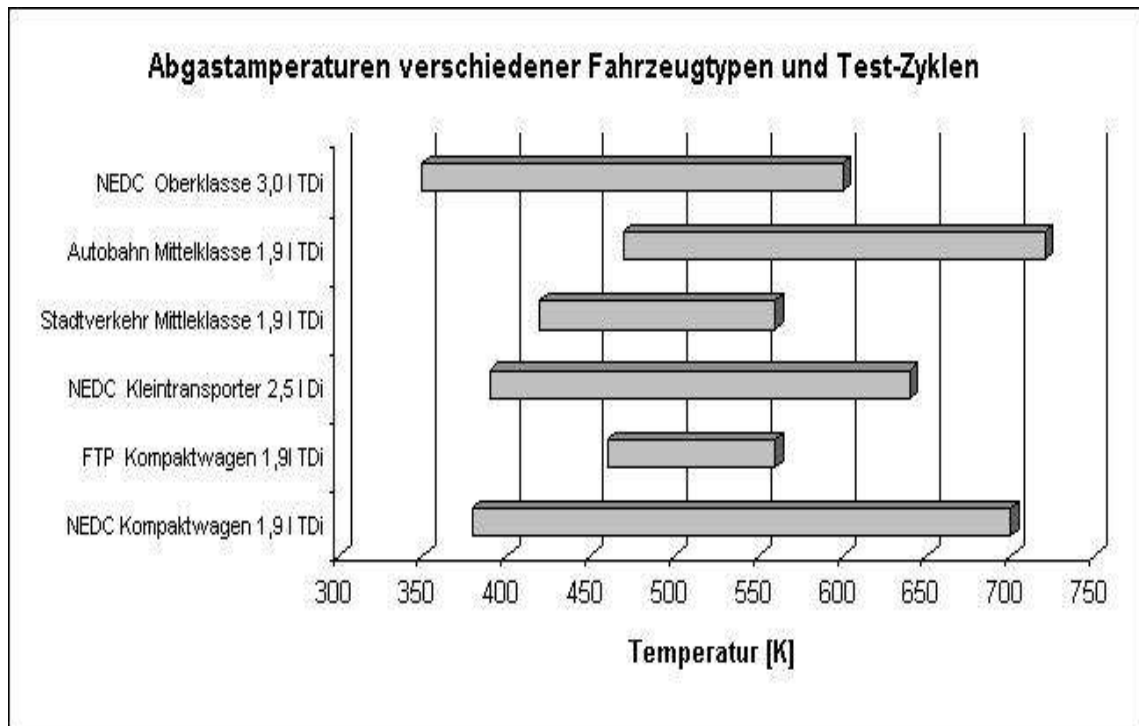


Abbildung 1.2 Abgastemperaturen unterschiedlicher Fahrzeuge und Test-Prozeduren (nach [13])

Es ergibt sich eine Differenz zwischen der zur Regeneration benötigten Temperatur und der auftretenden Temperatur von bis zu 450 K. Verschiedene Verfahren sind eingesetzt worden, um mit Sekundärenergie die benötigte Temperatur zu erreichen. Dies führt aber in jedem Fall zu einer Minderung des Wirkungsgrades, da insbesondere für eine Erwärmung des gesamten Abgasstroms eine sehr große Energiemenge benötigt wird (1,6l Motor, 3000 Umdrehungen/min ~ 11 kW). Außerdem ist die Erwärmung eines Gasstroms aufgrund des schwierigen Wärmeübergangs verfahrenstechnisch aufwendig.

Die direkte Aktivierung des Sauerstoffs ist daher das Mittel der Wahl.

Stickstoffdioxid (NO_2) ist im Abgas ohnehin vorhanden. Weil NO_2 allgemein ein gutes Oxidationsmittel ist, wurde schon früh die Überlegung angestellt, NO_2 zur Oxidation des Diesel-Ruß zu nutzen. Das Stickoxid ist hier als Überträger aktivierten Sauerstoffs zu betrachten.

Das NO ist nämlich in der Lage, den aktivierten Sauerstoff in Form von Stickstoffdioxid (NO_2) über die Gasphase zu transportieren. Dies gelingt deshalb, weil das thermodynamische Gleichgewicht bei Temperaturen unter 400 °C auf der Seite des NO_2 liegt und diese Komponente den Sauerstoff in Gegenwart eines Reduktionsmittels wieder zur Verfügung stellen kann. In einem solchen Fall, in dem die Bildung des NO_2 mit dem Verbrauch des NO_2 gekoppelt wird, gelingt es sogar, das thermodynamische Gleichgewicht zu überlisten, d.h. seine Einstellung zu unterbinden. Voraussetzung ist allerdings, daß der Verbrauch an NO_2 hinreichend schnell verläuft und der Transportweg zwischen dem Ort der NO_2 -Bildung und dem des NO_2 -Verbrauchs nicht zu lang ist (Weisz-Kriterium).

Allerdings geschieht die Oxidation des NO zu NO₂ im dieselmotorischen Abgas nur geringfügig. Nach der Arbeit von Hawker [14] ist die Konzentration an NO₂ etwa 5% der gesamten dort vorhandenen NO_x-Konzentration. Das thermodynamische Gleichgewicht der Oxidation von NO zu NO₂ liegt bei tiefen Temperaturen (unter 400°C) zwar ganz auf der Seite des NO₂, allerdings ist die Reaktion kinetisch gehemmt. Durch katalytisch wirksame Beschichtungen (z.B. mit Platin) kann oberhalb der Anspringtemperatur des Katalysators die Einstellung des NO-NO₂-Gleichgewichts erreicht werden.

Gegenstand dieser Untersuchung wird es also sein, herauszufinden, ob der Einsatz von beschichteten Diesel-Partikel-Filtern diese Erwartung bestätigen kann. Die zum Einsatz kommenden Beschichtungen sind im Abschnitt 3.2 auf Seite 9 näher erläutert. Als Vergleich dazu müssen auch Versuche durchgeführt werden, bei denen die Rußoxidation ohne NO_x untersucht wird. Ob die Beschichtung der Filter auch bei dieser Rußoxidation mit Sauerstoff unterstützend wirkt, wird auch zu untersuchen sein.

Bei der Bearbeitung der angegebenen Problemstellungen hat man allerdings mit einer Reihe von Schwierigkeiten zu rechnen, die sich aus der Natur der Partikelphase ergeben.

Bekanntlich verbrennt der Kraftstoff in der Brennkammer des Dieselmotors inhomogen. Dort, wo ein geringer Sauerstoffanteil im Gemisch vorliegt, laufen bevorzugt Dehydrierungs- und Polymerisationsreaktionen ab, die zur Bildung graphitähnlicher Strukturen führen können. Dort, wo ein hohes Sauerstoffangebot herrscht, laufen bevorzugt exotherme Verbrennungsprozesse ab, die zu hohen lokalen Temperaturen führen. Die Folge ist die Entstehung von Ruß als Konsequenz der ersten Reaktionsgruppe und die Bildung von Stickoxiden aus dem Luftstickstoff als Folge der hohen Temperaturen.

Ein Teil der entstehenden Partikel wird bereits im Brennraum oxidiert, da sie durch turbulente Strömungen in sauerstoffreiche Zonen gelangen. Aufgrund der durch die Expansion raschen Abkühlung des Gasgemisches findet eine weitere Oxidation der Partikel im Abgasstrang ohne zusätzliche Maßnahmen nicht statt [10]. Darüber hinaus kondensieren mit der Abkühlung des Abgases verschiedene Komponenten auf der Partikeloberfläche aus. Dazu gehören Kohlenwasserstoffe mit niedrigem Dampfdruck, Sulfate, Schwefelsäure und Wasser.

Die Partikel bestehen hauptsächlich aus Kohlenstoff-Agglomeraten mit mehr oder minder graphitähnlicher Struktur, adsorbierten Kohlenwasserstoffen (z.T. oxidiert) und Schwefelverbindungen.

Die Elementaranalyse der Partikel von Rieckmann [15] ergab folgende Zusammensetzung der Partikel:

Kohlenstoff	49 – 81 Gew. %
Wasserstoff	1,2 – 4,2 Gew. %
Sauerstoff	17 – 46 Gew. %
Stickstoff	1,1 Gew. %
Schwefel	1,9 Gew. %

In der Dissertation von Jelles [16] wird die Zusammensetzung wie folgt angegeben:

Anorganisches Material (S, Ca, Fe, Zn):	1 Gew. %
Sauerstoff (in Kohlenwasserstoffen, Wasser, Sulfaten ...):	6 Gew. %
Sulfat:	0,2 Gew. %
Wasser:	0,2 Gew. %
Absorbierte Kohlenwasserstoffe:	10 – 80 Gew. %
„Graphit-ähnlicher Kohlenstoff“:	add. 100%

Nach der Arbeit von Kallenbach [8] (siehe Abbildung 1.3) variiert die Masse an adsorbierten Kohlenwasserstoffen sogar zwischen 15 und über 90%. Der Anteil der flüchtigen organischen Verbindungen an der Gesamt-Partikelmasse wurde dort als Funktion der Abgastemperatur bestimmt.

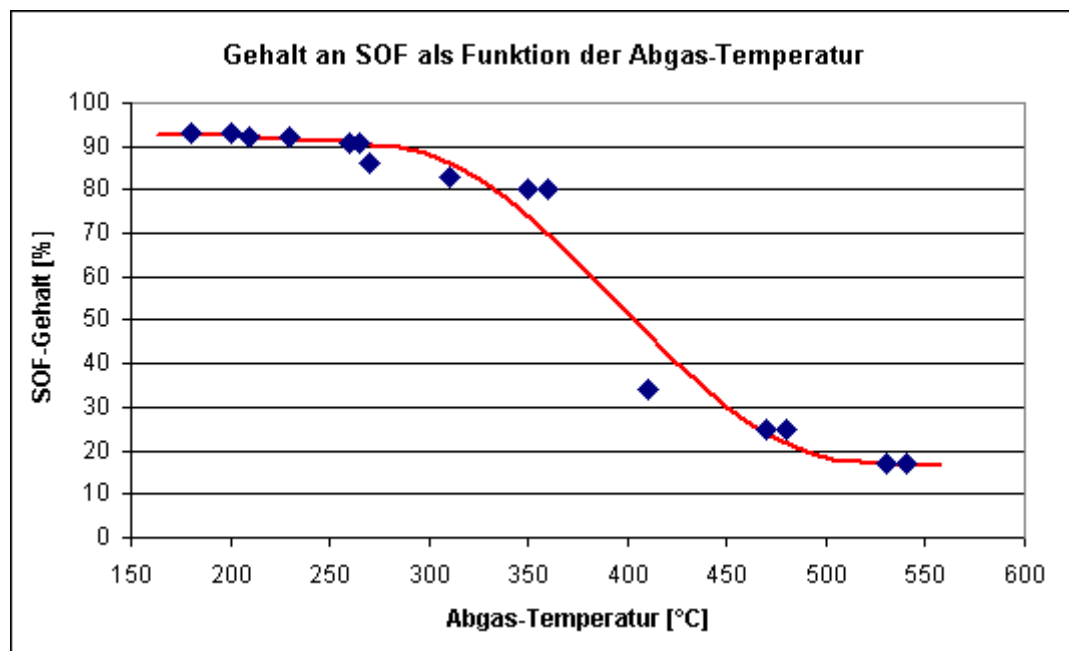


Abbildung 1.3 SOF-Gehalt als Funktion der Abgastemperatur (nach [8])

Die Größe der Dieselrußpartikel wird in der Literatur in etwa mit 100 nm angegeben, so z.B.: 0,1 µm mittlere Größe bei Koltaskis [17], 100 – 300 nm Größe bei Jelles [16], bis 10 µm bei Jelles et al. [18], oder 200 nm bei Dienesen [19]. Dieselrußpartikel sind damit kleiner als Staubpartikel. Allerdings kommt die Studie von Mayer et al. [20] zu dem Ergebnis, daß ein moderner Motor z.T. die sechsfache Menge (Anzahl) an Partikeln freisetzt, die ein 10 Jahre alter Motor der gleichen Baureihe freisetzt. Dies wurde gemessen, obwohl die Masse der emittierten Partikel auf 10% der Ursprünglichen sank. Dies ist nur durch eine wesentliche Verminderung der Partikelgröße zu erklären.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Partikel ist ihre hohe spezifische Oberfläche. Die in der Literatur erwähnten Werte schwanken erheblich. Man findet folgende Werte:

60 - 85 m²/g [21]

50 – 180 m²/g [1]

bis 700 m²/g [22]

Da die sog. „Graphitisierung“ der Partikel von der Temperatur (1500 - 1700°C) und der Verweilzeit im Reaktionsraum abhängig ist, sind die „ältesten“ Partikel, die den Brennraum verlassen, die „graphitähnlichsten“. Sie bilden den Kern der sich bildenden Agglomerate. Bestimmt man die Aktivierungsenergie der Oxidation von Rußpartikeln, so kann man unterschiedliche Werte erhalten, je nach dem, wie weit die untersuchte Spezies „graphitisiert“ war. Je höher die „Graphitisierung“ desto reaktionsträger wird der Ruß. Also kann auch der Umsatz des Rußes zu einer Veränderung der Ergebnisse führen, da nicht davon ausgegangen werden kann, daß sich der Ruß im Kern der Partikel genauso verhält, wie der Ruß in den äußeren Schichten.

Angesichts dieser Situation war es nahe liegend, zur Überprüfung der Arbeitsweise der aufgebauten Meßtechnik zunächst Modellruß zu verwenden und danach die Untersuchungen mit Dieselruß aufzunehmen.

Im folgenden Abschnitt ist eine Auswahl an in der Literatur beschriebener Untersuchungen zur Dieselruß-Oxidation mit und ohne NO₂ vorgestellt.

2 Literaturübersicht

Bearbeitet man die Literatur, die zum Thema „Dieselruß-Partikelfilter“ zur Verfügung steht, so werden zwei generelle Tendenzen schnell klar. Zum einen gibt es kein einheitliches Konzept zur Untersuchung der Oxidation von Dieselrußpartikeln. Die Vielzahl unterschiedlicher Verfahren und Methoden führt zu sehr stark divergierenden Ergebnissen. Zum Anderen scheinen die Methoden verschiedener Arbeitsgruppen nicht untereinander angeglichen zu werden, sondern die Untersuchungen verlaufen parallel ohne daß synergetische Effekte eine Rolle zu spielen scheinen.

Zielsetzungen der verschiedenen Arbeiten waren:

Die katalytische Aktivität des „washcoat“-Materials (Al_2O_3 ; TiO_2 ; ZrO_2 ; V_2O_5 ; CeO_2) in Bezug auf die Rußoxidation sollte untersucht werden. Verglichen wurden die nicht näher spezifizierten Temperaturen der „Verbrennung“. Außerdem sollte der Einfluß von Schwefeloxiden auf die „washcoat“-Materialien bestimmt werden [23].

Der Einfluß von verschiedenen Prozeßgaskomponenten wie NO_2 NO O_2 H_2O auf die Rußoxidation sollte determiniert werden. Das Fortschreiten der Dieselrußverbrennung wurde als „Reaktionsrate“ gemessen in " Wassersäule pro Stunde verfolgt [24].

Die katalytischen Aktivität von reinem CeO_2 und CeO_2 dispergiert auf Al_2O_3 hinsichtlich des Umsatzes von CO und NO in sauerstoffhaltigem Prozeßgas sollt verglichen werden [25].

Der Einfluß O_2 -Konzentration und der H_2O -Konzentration auf die Dieselrußverbrennung mit Sauerstoff ohne Katalysatoren sollte einen Beitrag zum Mechanismus der Rußoxidation liefern. Dabei wurde auch die Selektivität der Bildung von CO und CO_2 berücksichtigt [26].

Der Einfluß von Katalysatoren, Kraftstoff-Additiven und Zündhilfen auf die Dieselrußverbrennung; wurde anhand des Vergleichs von Zündtemperaturen vorgenommen [12].

Ein Kupfer-Vanadium-Kalzium-Katalysator wurde untersucht. Dabei wurden die Differenzen von Zündtemperaturen bei der Rußverbrennung als Kriterium für die Qualität des katalysators herangezogen. Außerdem wurden die Aktivierungsenergien der Rußoxidation mit und ohne Katalysator verglichen [27], [28], [29].

Die katalytische Wirksamkeit verschiedener Metalloxide (V Co Mn Cr) für die Dieselrußoxidation wurde anhand der Oxidationsrate in n mol umgesetztem Kohlenstoff pro Sekunde miteinander verglichen [30].

Ein Mechanismus der Rußoxidation sollte entwickelt werden. Dabei sollen unterschiedliche Schritte zur Bildung von CO bzw. von CO_2 führen. Darüber hinaus war der Einfluß eines Ca-Katalysators auf die Aktivierungsenergie der Rußoxidation bestimmt worden [31].

Um die Literaturübersicht nicht zu umfangreich werden zu lassen, wird eine Auswahl verschiedener Methoden und Ergebnisse aufgeführt:

Für die Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verbrennung von Dieselruß wurden neben Dieselruß selbst ([26], [24], [30], [28], [32], [29]) auch andere Rußarten verwandt. Dazu gehören: Paraffin-Flammruß [27]; Ethylen-Flammruß [31], Degussa CBN110 und CBN330 [28]; Aktivkohle (Norit RB) [33]; „carbon black“ Regal 600 [34]; Flammruß aus Methylnaphtalin und Alkanen [35]; Degussa Gasruß [20]; graphitisierter Ruß *Graphpac* [29]; Printex-U [36]; graphitisierter Ruß [37]; Ruß aus einem Öl-Brenner [38]; natürlicher Graphit [39]. Zudem muß erwähnt werden, daß die Eigenschaften von Dieselruß stark von der Art des Motors, des Kraftstoffes und von den Betriebsbedingungen abhängig sind. Daher sind sogar Untersuchungen mit „Dieselruß“ nicht unbedingt miteinander vergleichbar, da „Dieselruß“ keine definierte Substanz ist.

Auch in der Wahl der Untersuchungsmethoden gibt es große Unterschiede. Ein Festbett wurde benutzt ([26], [32], [28]). Thermogravimetrische Analysen (TGA) wurden eingesetzt ([24]). Temperatur-Pro-

grammierte Reaktionen (TPR) wurden untersucht ([27], [31], [33], [23], [40], [34], [20], [41]).

Auch die Filter, Ruß-Proben und Katalysatoren sind verschiedenartig. Es wurden Metall-Faser-Filter benutzt [12]. Imprägnierter „washcoat“ wurde mit Ruß vermahlen und untersucht [24]. Mit Metalloxiden imprägniertes γ -Aluminiumoxid kam als Katalysator zum Einsatz [27]. Ein Cu/V/K-Katalysator wurde auf α -Aluminiumoxid als Trägermaterial untersucht [28]. Katalysator und Ruß wurden 30 – 60 min kugelmahlen und dann analysiert [23]. Der Ruß wurde durch eine Ethanol-Suspension auf Faserfilter aufgebracht [20]. Eine Ruß-Katalysator-Mischung wurde gemörsert, pelletiert, zerstoßen und die 20-60 mesh Siebfraktion verwendet [41]. Ein Cordierit-Monolith wurde im Abgasstrom eines Motors auf einem Motorprüfstand [32] untersucht.

Die Zusammensetzung des Abgases eines Dieselmotors ist die stark abhängig von den Betriebsbedingungen. Bei Labor-Untersuchungen kann ein genau definiertes Prozeßgas mit unterschiedlichen Komponenten eingesetzt werden. Allerdings macht die Unterschiedlichkeit Prozeßgas-Zusammensetzungen eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zunichte. Folgende Prozeßgase wurden eingesetzt: 2-10% O₂ [26]; 12% O₂, 4,5% CO₂, 400 ppm NO, 50 ppm SO₂ [24]; 6% O₂ mit/ohne 7% H₂O [30]; 21% O₂ [28]; 0,68 – 21 % O₂ und 0,25 – 1 % NO in He [41].

Die wesentlich unterschiedlichen Versuchsbedingungen und der nicht definierte „Ruß“ haben zu einer Vielzahl unterschiedlicher Aktivierungsenergien (E_a) und „scheinbarer Aktivierungsenergien“ in den Publikationen geführt. Der Begriff „scheinbare Aktivierungsenergie“ ist dann angebracht, wenn es sich um ein komplexes Reaktionssystem handelt, bei dem mehrere unterschiedliche Reaktionen mit verschiedenen Aktivierungsenergien überlagert werden, so daß die Aktivierungsenergie einer einzelnen Reaktion nicht mehr festgestellt werden kann.

Für die Rußoxidation mit Sauerstoff wurden folgende Aktivierungsenergien angegeben: 103-120 kJ/mol [26]; 113,4 kJ/mol [24]; 86-97 kJ/mol [12]; 178 kJ/mol für Flammruß [27]; 102 kJ/mol [30]; 85-100 kJ/mol [28]; 167 kJ/mol [40]; 150 kJ/mol für Dieselruß [29]; 168 kJ/mol für Printex-U [36]; 70-76 kJ/mol [41]; 150 \pm 12 kJ/mol [38]; 188 kJ/mol für Graphit [39]; 95 kJ/mol (Dieselruß; Temperaturbereich 670-820 K) und 45 kJ/mol (Dieselruß; Temperaturbereich 470-570 K) [42]; 110 kJ/mol (Temperaturbereich 1070-1410K) [43]; 152 \pm 5 kJ/mol [44]. Bei Temperaturen kleiner 970 K wurde eine E_a von 103 kJ/mol, über 970 K eine E_a von 20 kJ/mol gefunden. Bei den 20 kJ/mol soll es sich um eine O₂-diffusionskontrollierte Reaktion handeln [34]. In der Arbeit von Lahaye wurden 170 kJ/mol und 10 kJ/mol als Aktivierungsenergie gefunden. Dabei wurde der geringe Wert von 10 kJ/mol einer Autokatalyse zugeschrieben. [35].

Für die Rußoxidation mit NO₂ in Inertgas wurden 86,2 kJ/mol (1% und 5% NO₂ in Helium [33]; 50 kJ/mol für den Temperaturbereich von 470 bis 629K [37] als Aktivierungsenergie gefunden.

Bei der Rußoxidation mit NO₂ und Sauerstoff handelt es sich um ein komplexes Reaktionssystem, so daß nur scheinbare Aktivierungsenergien angegeben werden können. Folgende Werte wurden veröffentlicht: 16,7 kJ/mol [24]; 93 kJ/mol (10 %O₂ und 250 ppm NO_x) [18]; 39 \pm 3 kJ/mol [44]

Zur Verbesserung der Rußoxidation wurden verschiedene Katalysatoren verwandt. Je nach Art des Katalysators und nach Art des Einsatzes (z.B. katalytische Beschichtung eines Filters oder Einsatz eines Kraftstoff-Additivs) wurden unterschiedliche Aktivierungsenergien publiziert. Für einen Kupfer-Vanadium-Kalzium-Katalysator wurden 56kJ/mol [27], 71 kJ/mol [40] und 99 kJ/mol [29]; veröffentlicht. 120 kJ/mol und 10 kJ/mol („auto-acceleration“) wurden bei Ceroxid im Ruß [35] festgestellt. Mit einem nicht näher spezifizierten Katalysator wurden 100 \pm 8 kJ/mol [38] gefunden.

Einige wesentliche Einzelergebnisse sollen im Folgenden kurz erwähnt werden.

In der Publikation von Ahlström und Odenbrand [26]: wurde dargestellt, daß die Rußoxidation mit O₂ einem *Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus* folgt. Außerdem soll ein O₂-Gehalt von 2 % hemmend auf die Reaktionsgeschwindigkeit wirken und die Temperatur des Reaktionsbeginns erhöhen. 7% H₂O im Prozeßgas sollen die Temperatur des Reaktionsbeginns um 20-75 K absenken.

In der Arbeit von Shangguan et.al. [41] wird festgestellt daß bei 0,68% O₂-Gehalt die Sauerstoffkonzentration limitierend auf die Rußoxidation wirkt. Das TGA-Profil (CO₂-Konzentration als Funktion der Temperatur) ist stark verbreitert und zu höheren Temperaturen verschoben.

Interessant ist das Ergebnis von Ciambelli et.al. [38]: Bei der Untersuchung der Wirksamkeit eines Katalysators wurde dieser einerseits auf α -Al₂O₃ und andererseits auf einen Alumo-Silikat-Filter imprägniert. Beide Katalysatoren wurden dann mit Ruß im Mörser gemischt. Dennoch lagen die Reaktionstemperaturen des Alumo-Silikat-Filters um 100-150 K über denen des α -Al₂O₃-Katalysators. Daraus wurde gefolgert, daß nicht der Katalysator-Ruß-Kontakt entscheidend für die Aktivität des Katalysators ist, sondern die Art des Katalysators.

Bei Untersuchungen der Oxidationsrate von Dieselruß bei konstanter Temperatur und mit NO_x von Jelles et al. [18] wurde festgestellt, daß die Reaktionsrate mit steigendem Umsatz sinkt, und zwar um so stärker, je höher der NO_x-Gehalt ist. Da es sich um eine Katalysator-Ruß-Mischung handelte, kann eine unterschiedliche „Ruß-Erreichbarkeit“ als Ursache ausgeschlossen werden.

In einer Arbeit von Neeft et al. [36] werden keine Aktivierungsenergien für die Oxidation von Dieselruß angegeben, weil die Daten zu sehr streuen!

Bei der Recherche der zum Thema Dieselruß-Partikelfilter vorhandenen Literatur sind auch einige Schwachpunkte von Bedeutung, will man die publizierten Ergebnisse einordnen. Einige Beispiele für sollen das veranschaulichen.

In dem Artikel von Cooper und Thoss [24] wird als Indikator für das Fortschreiten der Rußoxidation nur der Druckabfall gemessen, CO₂ wird nicht gemessen.

Hoffman und Ma [12] haben NO₂ (und N₂O) nicht gemessen, sondern aus der NO-Konzentration und den Volumenströmen auf die NO₂-Konzentration geschlossen.

Besonders deutlich wird die sehr begrenzte Aussagekraft von publizierten Ergebnissen, wenn man feststellt, daß Aktivierungsenergien für sehr geringe Umsätze berechnet werden, so für einen Rußumsatz von unter 20% [28] und [27] (für die nicht-katalysierte Reaktion), unter 10 % in [41] oder sogar unter 2% Umsatz in [42]. Bei nicht-isothermen Experimenten wird die Aktivierungsenergie in einem engen Temperatur-Intervall berechnet (z.B. 330-430°C in [24]; 400-500°C in [30]; 500-630°C für die nicht-katalysierte Reaktion und 300-400°C für die katalysierte Rußoxidation [40]; 442-527°C in [36]; 200-350°C in [37]; 380-480°C in [18])

Es ergeben sich folgende Schlußfolgerungen aus der Literaturlauswertung. Die sehr uneinheitlichen Ergebnisse zum Thema Rußoxidation lassen sich kaum auf einen Nenner bringen. Es gibt kein standardisiertes Testverfahren. Die Ergebnisse aus Thermogravimetrischen Analysen sind nur begrenzt übertragbar auf reale Applikationen. Mit Modellruß gewonnenen Daten und Erkenntnisse müssen mit Hilfe von Dieselruß verifiziert werden.

Wünschenswert ist ein einheitliches Verfahren zur Untersuchung der Dieselruß-Oxidation. Dabei wäre zum Einen mit einem Typ Modellruß zu arbeiten, zum Anderen mit einem Dieselruß, der unter möglichst genau definierten Bedingungen gesammelt wird. Die Verwendung eines Labormeßplatztes bietet die Gewähr für reproduzierbare Versuchsbedingungen. Insbesondere läßt sich ein genau definiertes Prozeßgas einsetzen und die Temperatur kann vorgegeben werden und genau gemessen werden. Schließlich ist der Verwendung von Filtern gegenüber pulverisierten Proben der Vorzug zu geben. Bei Pulvern sind vollkommen andere Strömungsverhältnisse anzutreffen und der Katalysator-Ruß-Kontakt ist nicht ver-

gleichbar.

Diese Überlegungen haben zum Aufbau des im nächsten Abschnitt beschriebenen Meßplatzes geführt.

3 Experimenteller Teil

3.1 Der Meßplatz

Zur Durchführung der Messungen wurde ein Arbeitsplatz aufgebaut, der auf der folgenden Abbildung 3.1 schematisch dargestellt ist.

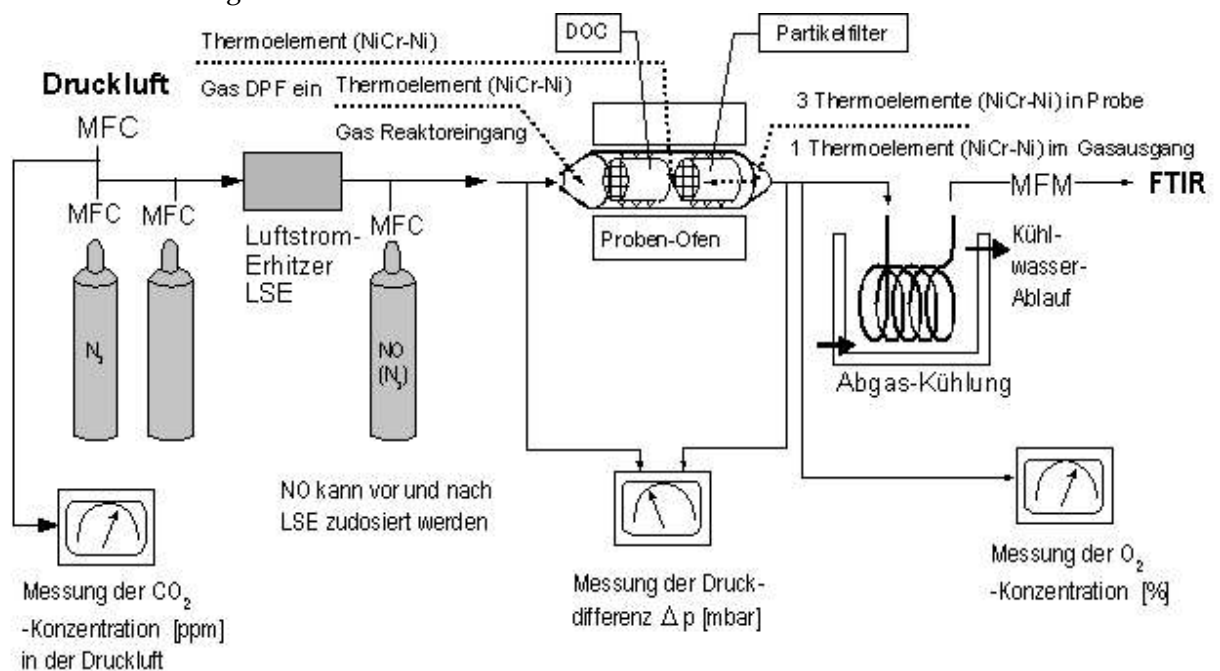


Abbildung 3.1 Meßplatz

Kernstück der Anlage ist ein programmierbarer Ofen in dem sich ein Rohrreaktor befindet. Er enthält den Partikelfilter und den DOC. Beide werden mit einer keramischen Fasermatte im Rohrreaktor fixiert. Die Zusammensetzung des Prozeßgases wird über Massendurchflußregler (MFC) gesteuert. Zum Einsatz kommen dabei Druckluft, technischer Stickstoff und NO in Stickstoff in verschiedenen Konzentrationen. Es wird eine Raumzahl von 10000 h^{-1} (bei 25°C) und ein Sauerstoffgehalt von 10% eingestellt. Das Prozeßgas wird über einen Luftstromerhitzer (LSE) in den Reaktor geführt. Nach Verlassen des Reaktors wird das Gas gekühlt und ein Teilstrom mit einer Pumpe in die Analytik gepumpt (FTIR-Spektrometer, Sauerstoff-Analysator). Die Verweilzeit des Gases in der Leitung vom Reaktor zur Analytik betrug 30 Sekunden.

Die folgende Daten werden während eines Versuchs alle 30 Sekunden aufgenommen: Die Temperatur des Prozeßgases am Reaktoreingang, die Temperatur des Prozeßgases am Eingang des Partikelfilters, die Temperatur des Partikelfilters vorn an der Stirnfläche, die Temperatur des Partikelfilters in der Mitte, die Temperatur des Partikelfilters am hinteren Ende, die Temperatur des Prozeßgases am Reaktorausgang, die Temperatur des Ofens an der Reaktorauswand, die Konzentration von CO_2 in der Druckluft, die Druckdifferenz über den Reaktor, der Volumenstrom der Druckluft, der Volumenstrom N_2 , der Volumenstrom NO, der Volumenstrom des Prozeßgases am Reaktorausgang nach Kühlung und die O_2 -Konzentration des Prozessuales nach der Reaktion.

Die Thermoelemente, die die Gastemperatur messen, befinden sich etwa in der Mitte des Gasstroms. Die Thermoelemente und ihre Signal-Verstärker wurden separat geeicht.

Die Gas-Volumenströme werden in l/min aufgezeichnet.

Das Fourier-Transformations-InfraRot-Spektrometer (FTIR) mißt alle 60 s die Konzentrationen von NO, NO₂, N₂O, CO, CO₂ (in ppm). Im Rahmen dieser Arbeit wurde das FTIR für diese Substanzen kalibriert.

Die Messung und Aufzeichnung der CO₂ Konzentration in der Druckluft erfolgt mit einer Auflösung von ~ 5 ppm. Es ist ein NDIR-Meßgerät mit der Bezeichnung BE-PM4 der Firma BERNT-Meßtechnik. Die Messung der Sauerstoffkonzentration erfolgt mit einem Oxygor 6 N der Firma MAIHK. Die Auflösung ist ca. 0,2 %.

Die Entscheidung für diesen Meßplatz lag in der Entscheidung für die Verwendung von realen Filtern (s.u.) begründet. Bei thermogravimetrischen Untersuchungen können nur kleine Mengen an Substanz vermessen werden (etwa 100 mg bis 1 g). Das führt dazu, daß nur pulverisierte Katalysatoren und Trägermaterialien, mit Ruß vermischt, so untersucht werden können. Diese Art der Untersuchung ist so weit vom „realen System“ entfernt, daß eine Übertragbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse fraglich ist (vergleiche : [38]).

Bei den Untersuchungen mit realem Motorabgas ergeben sich andere Probleme. Die Messung von CO und CO₂ ist nicht hinreichend genau möglich, um das CO und CO₂ aus der Verbrennung im Motor von dem CO und CO₂ aus der Rußoxidation zu unterscheiden. Die Messung der Oxidationsprodukte CO und CO₂ macht aber erst eine präzise Überwachung der Rußoxidation möglich.

Zudem ist im Motorabgas zwangsläufig NO_x enthalten, was Messungen ohne NO_x unmöglich macht.

Sowohl die Einstellung einer festen Abgastemperatur, als auch das Durchfahren einer Temperatur-Rampe mit fester Steigung ist an einem realen Motor nahezu unmöglich.

Vor allem die Möglichkeiten definiertes Prozeßgas zu verwenden und der genauen Steuerung und Messung der Temperatur führten zum Aufbau des oben beschriebenen Meßplatzes. Das System stellt also einen Kompromiß zwischen „Realitätsnähe“ und genauer definierten „Laborbedingungen“ dar.

3.2 Filter

Die verwendeten Filter wurden von der Industrie zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um Cordierit-Filter die kommerziell erhältlich sind. Die Filter haben eine Zelldichte von 200 „cells per square inch“ (cpsi) mit einer Wandstärke von 0,12 mm. 200 cpsi entspricht 31 Zellen pro cm². Die Filter haben eine Länge von 15 cm (6 Zoll) und einen Durchmesser von 3,8 cm (1,5 Zoll). Damit ergibt sich ein Volumen von 170,12 cm³. Diese Filtergröße erlaubt einen Meßaufbau, der noch nicht zu aufwendig ist. Außerdem steigt die benötigte Gasmenge mit der Größe des Filters erheblich an, will man die Raumzahl konstant halten. Daher wurden die beschriebenen Filter und keine sog. „full size“ Filter (z.B. 6 Zoll Länge und 6 Zoll Durchmesser) verwendet. Bei den oben beschriebenen Filtern ist die benötigte Gasmenge für eine Raumzahl von 10000 h⁻¹ etwa 28,3 l/min. Für einen Filter von 6 Zoll Länge und 6 Zoll Durchmesser würden bei gleicher Raumzahl etwa 442 l Gas pro Minute benötigt.

Die Bohrkerne wurden mit einem Mantel aus keramischem Material versehen.

Einige Eigenschaften des Materials und der Filter sind im Folgenden aufgeführt:

Schmelzpunkt Cordierit	~ 1460°C
Dichte Cordierit	2,51 g/cm ³
spezifische Wärmekapazität Cordierit	1,1 J/g °C

Porosität	50 %
Haupt-Porengröße	12 μm
thermische Leitfähigkeit	$< 2 \text{ W / m K}$
DPF-Dichte	0,45 g/cm^3
DPF Wärmekapazität	0,5 $\text{J / cm}^3 \text{ }^\circ\text{C}$
Die Daten gelten allerdings nur für unbeschichtetes Filtermaterial („blank“)	

Zum Einsatz kamen erstens unbeschichtete Filter („blank“). Hiermit kann das Reaktionsverhalten des Substrates untersucht werden.

Alle anderen Filter wurden mit einem Aluminiumoxid-„washcoat“ versehen. Um den Einfluß des „washcoats“ bestimmen zu können, wurden Proben verwandt, die nur mit diesem versehen waren („ Al_2O_3 “).

Weitere Filter enthielten fein disperses Platin im „washcoat“ mit einem Gehalt von 50 g Platin pro Kubikfuß („ $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Pt}$ “). Platin ist als Oxidationskatalysator bekannt. Dabei wird bei hinreichend hohen Temperaturen Sauerstoff dissoziativ adsorbiert. Neben der Oxidation von Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid kann auch NO zu NO_2 oxidiert werden [45], [24], [46].

Der Einsatz von Ceroxid (CeO_2) im „washcoat“ wird aus verschiedenen Gründen untersucht. Es soll die Dispersion des Edelmetalls in der Beschichtung verbessern und stabilisieren, den Al_2O_3 -„washcoat“ stabilisieren [25] und als Sauerstoff-Speicher dienen [17]. CeO_2 wird auch eine katalytische Aktivität bei der Rußoxidation zugeschrieben [23]. In dieser Arbeit wurden Proben mit Platin in einem Al_2O_3 - CeO_2 -„washcoat“ untersucht („ $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Pt}+\text{Cer}$ “).

Anhand der Ergebnisse der Messungen mit den unterschiedlich beschichteten Proben, sollte der Einfluß der Beschichtung auf die Rußoxidation untersucht werden.

3.3 Beladung der Filter

Die Beladung der Proben fand auf einem Motorprüfstand statt. Es handelt sich um einen 1,9l VW Saugdiesel mit 47 kW. Während der Beladung lief der Motor etwa bei 3000 U/min. Es fand keine Abgasrückführung statt. Es wurde bei den Versuchs-Sätzen 02 und 03 für etwa für 4h beladen. In den darauf folgenden Versuchen sollte weniger Ruß auf den Filtern gesammelt werden, so daß die Beladung nur 2 – 2,5 Stunden durchgeführt wurde. Es konnten je 8 Proben bei 250 - 270 $^\circ\text{C}$ gleichzeitig beladen werden. Der Dieselkraftstoff des Motors war handelsüblicher Kraftstoff mit 300 – 350 ppm Schwefel. Vor dem Beladungs-Reaktor befand sich während der Beladung ein DOC mit 90g Pt / ft^3 , um möglichst alle VOC zu oxidieren. Der Beladungs-Reaktor war senkrecht in den Abgasstrom eingesetzt, um sicherzustellen, daß es nicht durch Sedimentation der Partikel zu unterschiedlicher Beladung der Proben kommen konnte. Hinter allen Proben befand sich eine Engstelle von 7 mm Durchmesser im Gasstrom. Dadurch sollte sichergestellt werden, daß die Druckdifferenz über alle Filter durch diesen Engpaß bestimmt wird. Weil Filter mit verschiedener Beschichtung und Oberfläche auch unterschiedliche Druckdifferenz aufweisen, könnte es sonst zu einer ungleichartigen Beladung kommen.

Da je 8 Proben gleichzeitig beladen werden konnten, wurde davon ausgegangen, daß zumindest auf diesen Proben eine sehr ähnliche Rußmatrix gesammelt wurde. Es konnte nicht festgestellt werden, daß die Beschichtung der Probe einen Einfluß auf die Masse des Rußes auf den Filtern hatte.

Aufgrund dieser Art der Beladung ist die Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse innerhalb eines Satzes höher, als die Vergleichbarkeit von Ergebnissen aus unterschiedlichen Sätzen.

Auf der anderen Seite muß berücksichtigt werden, daß sich aus den durchgeführten Untersuchungen

ergibt, daß es bei beschichteten Filtern bei 250°C schon zu einer Oxidation der Dieselrußpartikel kommt. Von daher ist nicht auszuschließen, daß es schon während der Beladung zu Reaktionen auf dem Filter kommt. Geht man davon aus, daß zunächst die leichter oxidierbaren Substanzen auf den platinbeschichteten Filtern reagieren, so bleiben hier vor allem schwerer oxidierbare Spezies zurück. Damit wäre die „Reaktivität“ des Rußes auf den edelmetallbeschichteten Filtern geringer. Da die Beladung aber mit einem DOC vor dem Beladungs-Reaktor durchgeführt wurde, sollte der Anteil an leicht flüchtigen VOC allerdings gering sein. Schwer flüchtige VOC, die schon bei Temperaturen über 250-300°C kondensieren, werden vom DOC allerdings nicht oxidiert. Zu bedenken ist außerdem, daß im Abgas des Motors zwangsläufig Stickoxide, ein Teil derselben in Form von NO_2 , auftreten. Wenn auch die primäre Stickoxidfracht für alle Filterarten gleich ist, so kann es bei den edelmetallhaltigen Filtern zu einer Oxidation von NO zu NO_2 kommen. Dies führt dazu, daß Rußoxidation mit NO_2 bei diesen Filtern stärker stattfindet.

3.4 Modellruß

Aus der Literaturrecherche ergab sich, daß man nicht von einem einheitlichen und damit vergleichbaren „Dieselruß“ gesprochen werden kann. Um aber reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten und um das Funktionieren der Anlage und der Auswertung zu demonstrieren, wurden Versuche mit definiertem „Modellruß“ durchgeführt. Bei dem Modellruß handelt es sich um sog. „Flammruß“ der Firma Degussa Typ 101. Dieser Ruß hat im Vergleich zu dem in der Literatur häufig erwähnten Degussa „Printex-U“ eine Primärteilchengröße von 95 nm (Printex-U: 25 nm) und eine erheblich breitere Teilchengrößerverteilung (ca. 50 – 450 nm). Dies macht ihn als Modellruß für Dieselruß besser geeignet.

In der Arbeit von Neef et al. [36] wurde die Reaktionsrate von Dieselruß unter isothermen Bedingungen mit der von Printex-U verglichen:

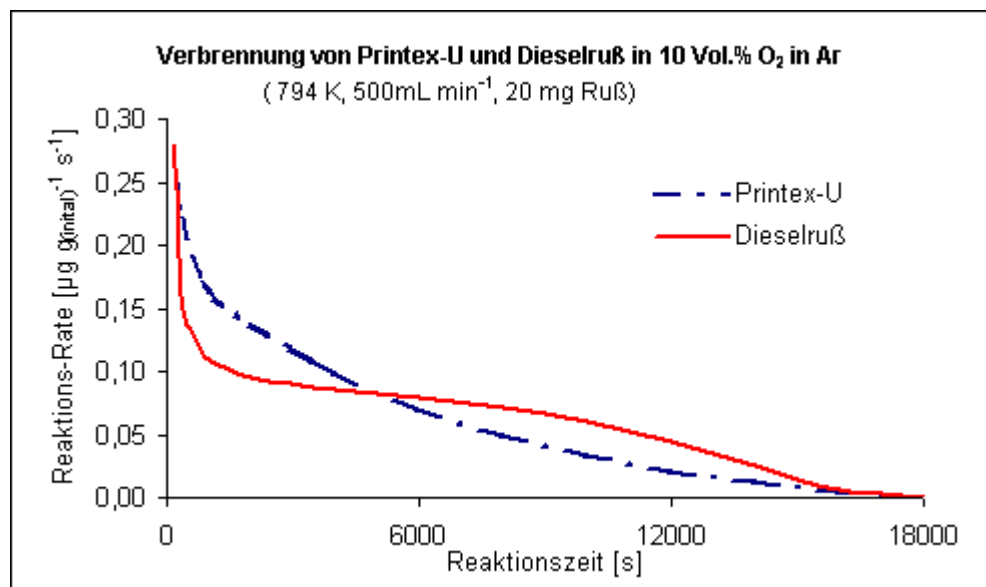


Abbildung 3.2 Reaktionsrate von Printex-U im Vergleich zu Dieselruß (nach [36])

Dargestellt wird hier das Verhältnis aus verbrannter Rußmenge pro Sekunde ($\mu\text{g s}^{-1}$) und der ursprünglich vorhandenen Rußmenge in g. Der „Plateau-Bereich“ in der Dieselruß-Kurve erstreckt sich im Umsatzbereich von etwa 25-50%. Aus diesem unterschiedlichen Reaktionsverhalten wurde für diese Arbeit geschlossen, daß ein anderer Modellruß möglicherweise eine bessere Alternative zu Dieselruß sein könnte.

Die in der Abbildung 3.2 dargestellten Daten lassen aber auch den Schluß zu, daß es sich bei Printex-U um ein ganz anderes Reaktionsverhalten handelt, als bei Dieseluß. Daher wurde dem Flammruß 101 der Vorzug gegeben.

Der Ruß wurde für die Versuche auf der Stirnseite der Proben aufgegeben und „eingeklopft“. Dann wurde er mit Druckluft leicht in die Kanäle eingedrückt. Durch diese Beladung ist die räumliche Verteilung der Partikel im Filter vermutlich anders, als beim Motor-Ruß. Deutlich wird das auch daran, daß keine Änderung des Druckabfalls über den Filter im Verlauf der Rußverbrennung gemessen werden konnte.

3.5 Messung und Meßverfahren

Die Proben werden vor und nach der Messung für mindestens 24 h bei etwa 120°C konditioniert, um flüchtige VOC und Wasser zu desorbieren. Die Wägung der Proben erfolgt mit einer Toleranz von 0,001 g. Da die Filter etwa 100 g wiegen, sich aber nur je 0,5 bis 1,5 g Ruß auf der Probe befindet, muß der Fehler als etwas größer angenommen werden.

Folgende Betriebsbedingungen werden bei der Messung der Proben eingestellt: Das Prozeßgas besteht aus getrockneter Druckluft, Stickstoff (technisch), und NO in Stickstoff. Die Zulaufkonzentration NO kann zwischen 10 und 4000 ppm eingestellt werden und die O₂-Konzentration beträgt 10%. Die Raumzahl bei Raumtemperatur ist etwa 10 000 h⁻¹. Das entspricht einer Raumzahl von etwa 20000 h⁻¹ bei 350°C. Die Verwendung von über Blaugel getrockneter Druckluft hat sich als zweckmäßig herausgestellt, da so das Rauschen der FTIR-Meßwerte weit geringer ist, als bei ungetrockneter Druckluft. Ab Versuch 054 werden alle Versuche mit getrockneter Druckluft durchgeführt.

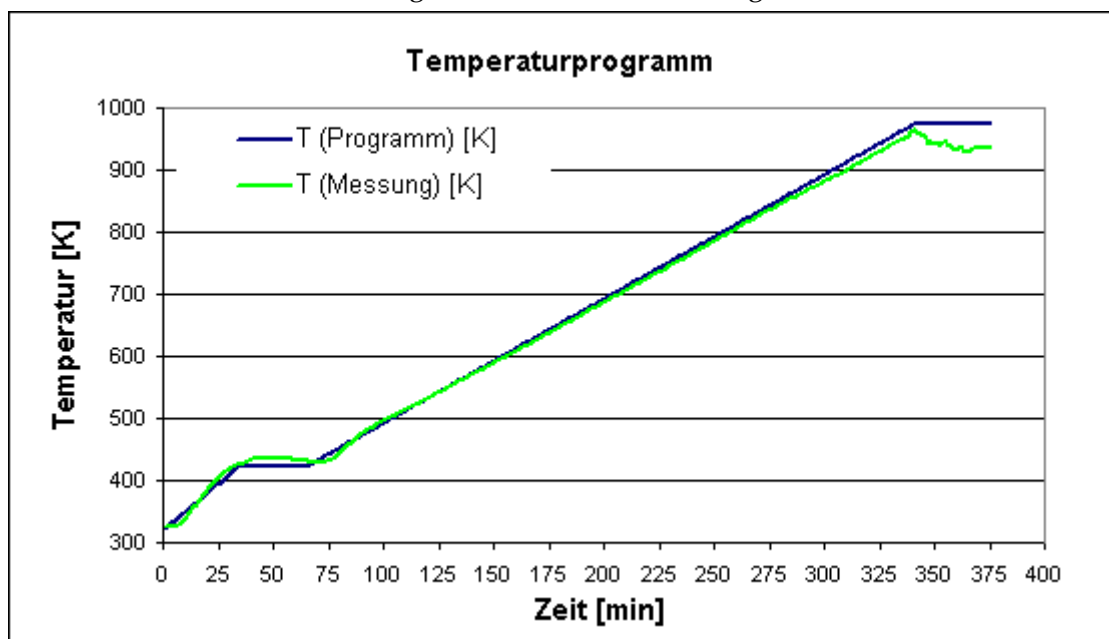


Abbildung 3.3 Temperaturprogramm und gemessene Temperatur

Das in der Abbildung 3.3 dargestellte Temperaturprogramm ist das Steuerprogramm des Ofens („T (Programm) [K]“). In Grün sind die gemessenen Temperaturwerte während eines Versuches („T (Versuch) [K]“) dargestellt. Der hier aufgetragene Temperaturwert ist ein Mittelwert aus den drei im Partikelfilter gemessenen Temperaturen der drei Thermoelemente an der vorderen Stirnfläche, in der Mitte und am hinteren Ende des Filters.

Der im Partikelfilter gemessene Temperaturverlauf („T(Messung) [K]“) stimmt gut mit dem Soll-Pro-

gramm überein. Nach Einsetzen der Probe in den Reaktor wird zunächst kurz mit Stickstoff gespült, dann Druckluft angeschaltet, um den CO₂-Gehalt der Druckluft zu ermitteln. Nach einigen Minuten wird dann auf das für den Versuch vorgesehene Prozeßgas umgestellt.

Temperatur-Messung

Die Temperatur wird mit NiCr-Ni-Thermoelementen an den oben erwähnten Punkten im Meßaufbau gemessen (siehe Abbildung 3.1 S. 8). Alle Thermoelement-Signale werden verstärkt (regelbare Verstärker) und alle 30 Sekunden per „single-ended“ Meßkarte im Meß-Computer erfaßt.

Die Kalibrierung der Thermoelemente und der Thermoelement-Verstärker erfolgte über ein kalibriertes Temperatur-Meßgerät mit Ni-CrNi-Thermoelement. Die Kalibrierung wurde in einem gesonderten Aufbau durchgeführt, um sicherzustellen, daß sich alle Thermoelemente in einer Zone gleicher Temperatur befinden. Bei Austausch eines Thermoelements wird die Kalibrierung erneut durchgeführt.

Konzentration

Die Messung der Konzentration der Komponenten NO, NO₂, N₂O, CO und CO₂ erfolgt mit einem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (FTIR) der Fa. Bruker („IFS-28“ mit hochauflösendem Detektor). Die Auswertung der aufgezeichneten Spektren erfolgt nach Versuchsende. Da die Messungen genau im Abstand von einer Minute gemacht wurden, ist es möglich, die gemessenen Konzentrationswerte den zu den im Meß-Computer aufgezeichneten Temperatur- und Volumenstrom-Werten zuzuordnen. So können diese Konzentrationswerte aus der Zeit-Skala in die Temperatur-Skala überführt werden.

Druckdifferenz

Die Druckdifferenz wird mit einem Druckdifferenz-Meßgerät DMG03 der Fa. Leitenberger gemessen. Es wird „stromlos“ im Reaktoreingang und im Reaktorausgang gemessen, beide Leitungen werden gekühlt. Der Meßbereich des Gerätes ist 0 – 100 mbar, die Meßwerte liegen meist zwischen 15 und 40 mbar. Da nicht nur die Druckdifferenz über die Probe, sondern über den Reaktor erfaßt wird, kann der Absolut-Wert des Druckabfalls nicht mit anderen Messungen verglichen werden. Eine relative Vergleichbarkeit zwischen den Versuchen innerhalb dieses Vorhabens ist gegeben.

3.6 Auswerteverfahren

Es soll die Globalreaktion:



betrachtet werden. Für die weiteren Überlegungen können zwei Vereinfachungen eingeführt werden: Da die Sauerstoffkonzentration praktisch konstant ist, gilt:

$$\frac{dn_{\text{O}_2}}{dt} = 0 \quad \text{d.h. } [\text{O}_2]_0 = [\text{O}_2] \quad \text{Gl. 2}$$

Da pro Mol entstehendem CO bzw. CO₂ je ein Mol Kohlenstoff oxidiert wurde, können die Oxidationsprodukte CO und CO₂ zu CO_x zusammengefaßt werden. Es ergibt sich folgendes Reaktionsschema:



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Menge Kohlenstoff und Sauerstoff abhängig. Für ein erstes kinetisches Modell wird angenommen, daß die spezifische Oberfläche nicht vom Abbrand abhängig ist. Dann gilt für das

Kinetische Modell I:

$$\frac{d m_C}{d t} = -k \cdot [O_2] \cdot m_C \cdot S_0 \quad \text{Gl. 4}$$

mit: m_C = Rußmenge, t = Zeit, k = Geschwindigkeitskonstante; $[O_2]$ = Sauerstoffkonzentration; S_0 = spezifischen Oberfläche des Ruß.

Im Experiment kann die Änderung der Rußmasse nicht direkt gemessen werden. Statt dessen wird die Änderung der Konzentrationen der Reaktionsprodukte CO und CO₂ im Abgas verfolgt. Es gilt :

$$-\frac{d n_C}{d t} = \frac{d n_{COx}}{d t} \quad \text{Gl. 5}$$

Dabei werden die Molzahlen n_C und n_{COx} wie folgt ermittelt:

$$n_C = \frac{m_C}{M_C} \quad \text{und} \quad n_{COx} = n_{CO} + n_{CO_2} \quad \text{Gl. 6}$$

Bei Reaktionen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur. Es gilt die *Arrheniussche Gleichung* :

$$k = k_0 \cdot \exp\left\{-\frac{E_a}{R T}\right\} \quad \text{Gl. 7}$$

Damit gilt für Gl. 4

$$\frac{d n_C}{d t} = -k_0 \cdot n_C \cdot [O_2] \cdot S_0 \cdot \exp\left\{-\frac{E_a}{R \cdot T}\right\} \quad \text{Gl. 8}$$

Während der Reaktion wird die Temperatur entsprechend

$$T = T^0 + \alpha t \quad \text{mit: } \alpha = 2 \text{ K/min} \quad \text{Gl. 9}$$

geändert. Also gilt für Gl. 8

$$\frac{d n_C}{d t} = -k_0 \cdot n_C \cdot [O_2] \cdot S_0 \cdot \exp\left\{-\frac{E_a}{R \cdot T^0 + \alpha \cdot R \cdot t}\right\} \cdot n_C \quad \text{Gl. 10}$$

Trennt man die Variablen, so erhält man:

$$\frac{d n_C}{n_C} = -k_0 \cdot [O_2] \cdot S_0 \cdot \exp\left\{-\frac{E_a}{R \cdot T^0 + \alpha \cdot R \cdot t}\right\} d t \quad \text{Gl. 11}$$

Mit der Anfangsbedingung: $n_C = n_{C^0}$ für $t = 0$ liefert die Integration der Gl. 11:

$$\ln\left(\frac{n_{C^t}}{n_{C^0}}\right) = -k_0 \cdot [O_2] \cdot S_0 \cdot \int_0^t \exp\left\{-\frac{E_a}{R \cdot T^0 + \alpha \cdot R \cdot t}\right\} d t \quad \text{Gl. 12}$$

Wegen $T = T^0 + \alpha t$ gilt: $d T = +\alpha \cdot d t$. Damit ist:

$$\ln\left(\frac{n_{C^T}}{n_{C^0}}\right) = -\frac{k_0 \cdot [O_2] \cdot S_0}{\alpha} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left\{-\frac{E_a}{R \cdot T}\right\} dT \quad \text{Gl. 13}$$

Setzt man zur Abkürzung $\frac{n_{C^T}}{n_{C^0}} = Z$ und differenziert man nach der Temperatur, so folgt:

$$-\frac{d \ln Z}{dT} = \frac{k_0 \cdot [O_2] \cdot S_0}{\alpha} \cdot \exp\left\{\frac{-E_a}{R \cdot T}\right\} \quad \text{Gl. 14}$$

Es läßt sich also die Aktivierungsenergie der Reaktion ermitteln, wenn man $\ln(d \ln Z / dT)$ gegen $1 / T$ aufträgt. Es gilt nämlich:

$$\ln\left(-\frac{d(\ln Z)}{dT}\right) = \ln\left(\frac{k_{0,eff}}{\alpha}\right) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Gl. 15}$$

Demnach kann die Aktivierungsenergie als Charakterisierungsmerkmal des Einflusses der Beschichtungen des Partikelfilters auf die Verbrennungsreaktion dienen.

Kinetisches Modell II

Ein anderes kinetisches Modell geht von der Verbrennung kugelförmiger Partikel aus. Es wird auch als „shrinking core“-Modell [29], [1], [45] bezeichnet. Hierbei gilt:

$$-\frac{dm_C}{dt} = k_2 \cdot N \cdot 4 \pi r^2 \cdot [O_2] = -N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \rho_1 \cdot \frac{dr^3}{dt} \quad \text{Gl. 16}$$

wobei N die Zahl der Rußteilchen, r der mittlere Radius der Rußteilchen, k_2 die Geschwindigkeitskonstante und ρ_1 die Rußdichte sind.

Die Differentialgleichung liefert zudem eine Aussage über die zeitliche Änderung des Teilchenradius:

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{k_2}{\rho_1} \cdot [O_2] \quad \text{Gl. 17}$$

Für $r = R$ bei $t = 0$ wird mit $T = T_0 + \alpha \cdot t$:

$$R - r = \int_{T_0}^T \frac{k_2 \cdot [O_2]}{\rho_1 \cdot \alpha} \cdot \exp(-E_a / RT) dT \quad \text{Gl. 18}$$

$$\frac{r}{R} = 1 - \int_{T_0}^T \frac{k_2 \cdot [O_2]}{\rho_1 \cdot \alpha} \cdot \exp(-E_a / RT) dT \quad \text{Gl. 19}$$

Zur weiteren Auswertung betrachtet man die Gleichungen:

$$m_{C^0} = \rho_1 \cdot N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \quad \text{und} \quad m_C = \rho_1 \cdot N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$$

Nun gilt:

$$\frac{m_{C^0} - m_C}{m_{C^0}} = 1 - \left(\frac{r}{R_0}\right)^3 \quad \text{Gl. 20}$$

Bezeichnet M_C die Molmasse Kohlenstoff, so ist:

$$1 - \frac{n_{CO_x} \cdot M_C}{m_{C^0}} = \left(\frac{r}{R_0}\right)^3 \quad \text{bzw.} \quad \frac{n_{CO_x} \cdot M_C}{m_{C^0}} = 1 - \left(\frac{r}{R_0}\right)^3$$

$$1 - \frac{n_{\text{CO}_x} \cdot M_C}{m_{C^0}} = \left(\frac{r}{R_0} \right)^3 \quad \text{bzw.} \quad \frac{n_{\text{CO}_x} \cdot M_C}{m_{C^0}} = 1 - \left(\frac{r}{R_0} \right)^3 \quad \text{Gl. 21}$$

Daraus folgt:

$$\sqrt[3]{1 - \frac{n_{\text{CO}_x} \cdot M_C}{m_{C^0}}} = \left(\frac{r}{R_0} \right) \quad \text{Gl. 22}$$

Mithin gilt:

$$\sqrt[3]{1 - \frac{n_{\text{CO}_x} \cdot M_C}{m_{C^0}}} = 1 - \int_{T_0}^T \frac{k_{2^0} \cdot [\text{O}_2]}{R_0 \cdot \rho_1 \cdot \alpha} \cdot \exp(-E_a / RT) dT \quad \text{Gl. 23}$$

Trägt man $\sqrt[3]{1 - \frac{n_{\text{CO}_x} \cdot M_C}{m_{C^0}}}$ gegen T auf und differenziert man die entstandene Kurve, so gilt

$$\frac{d}{dT} \sqrt[3]{1 - \frac{n_{\text{CO}_x} \cdot M_C}{m_{C^0}}} = -A_2 \cdot \exp(-E_a / RT) \quad \text{Gl. 24}$$

bzw.

$$\ln \left(-\frac{d}{dT} \sqrt[3]{1 - \frac{n_{\text{CO}_x} \cdot M_C}{m_{C^0}}} \right) = \ln A_2 - E_a / RT \quad \text{Gl. 25}$$

mit $A_2 = \frac{k_{2^0} \cdot [\text{O}_2]}{R_0 \cdot \rho_1 \cdot \alpha}$

Analog dem Modell 1 kann auch hier anhand der Gl. 25 die Aktivierungsenergie bestimmt werden.

Als kurzer Exkurs seien hier Modell 1 und Modell 2 miteinander verglichen:

Modell 1 lieferte:

$$-\ln Z = -\ln \left(\frac{m_C}{m_{C(t=0)}} \right) = \underbrace{\frac{k_{1^0} \cdot [\text{O}_2] \cdot S_0}{\alpha}}_{A_1} \cdot \int_{T_0}^T \exp\{-E_{a(1)} / R \cdot T\} dT \quad \text{Gl. 26}$$

Differenziert man Gleichung 26 nach der Temperatur, so wird :

$$\frac{d}{dT} (-\ln Z) = -\frac{k_{1^0} \cdot [\text{O}_2] \cdot S_0}{\alpha} \cdot \exp\left\{-\frac{E_{a(1)}}{R \cdot T}\right\} \quad \text{Gl. 27}$$

Nach Modell 2 gilt:

$$\sqrt[3]{Z} = \sqrt[3]{\frac{m_C}{m_{C(t=0)}}} = 1 - \frac{k_{2^0} \cdot [\text{O}_2]}{\alpha \cdot \rho_C \cdot R_0} \cdot \int_{T_0}^T \exp\{-E_{a(2)} / R \cdot T\} dT \quad \text{Gl. 28}$$

Differenziert man diese Gleichung nach der Temperatur, so wird:

$$\frac{d}{dT} (\sqrt[3]{Z}) = - \underbrace{\frac{k_2^0 \cdot [O_2]}{\alpha \cdot \rho_C \cdot R_0}}_{A_2} \cdot \exp \left\{ - \frac{E_{a(2)}}{R \cdot T} \right\} \quad \text{Gl. 29}$$

Bei der Auswertung hat sich ergeben daß die Aktivierungsenergien, die man mit den beiden Modellen erhält, gleich sind. Da also $E_{a(1)} = E_{a(2)}$ ist, ist zu fragen, inwieweit sich:

$$A_1 = \frac{k_1^0 \cdot [O_2] \cdot S}{\alpha} \quad \text{und} \quad A_2 = \frac{k_2^0 \cdot [O_2]}{\alpha \cdot \rho_C \cdot R_0} \quad \text{unterscheiden. Man betrachtet daher den Ausdruck}$$

$$\frac{1}{R \cdot \rho_C} = A_2 \quad \text{Gl. 30}$$

Es gilt dann mit der Erweiterung um $4 \pi R^2 N$:

$$A_2 = \frac{R^2}{R^3 \cdot \rho_C} = \frac{4 \pi R^2}{4 \pi R^3 \rho_C} = \frac{4 \pi R^2 \cdot N}{4 \pi R^3 \rho_C N} = \frac{1}{3} \cdot \frac{4 \pi R^2 \cdot N}{4/3 \pi R^3 \rho_C N} = \frac{1}{3} \cdot \frac{S}{m} = \frac{1}{3} \cdot S \quad \text{Gl. 31}$$

mit der Anzahl der Teilchen N.

Also gilt: $A_2 = \frac{1}{3} \cdot S$, d.h. Modell 2 sagt um 1/3 kleinere Werte für k voraus, so daß gilt:

$$k_1 = 3 \cdot k_2 \quad \text{Gl. 32}$$

3.7 Exemplarische Auswertung

Mit willkürlich angenommenen Zahlenwerten für die Aktivierungsenergie, den Temperaturbereich und die Rußmasse wurde eine Simulation eines Verbrennungsprozesses durchgeführt. Die Berechnung wurde mit folgenden Werte durchgeführt: $E_a = 75 \text{ kJ/mol}$; $k_0 = 100 \text{ s}^{-1}$; Temperaturbereich 400 bis 1000 K. Die Rußmenge wurde mit 0,05 mol angenommen. Die Abbildung 3.4 zeigt das Arrhenius-Diagramm, das sich ergibt, wenn man die o.g. Werte in Gl. 29 einsetzt.

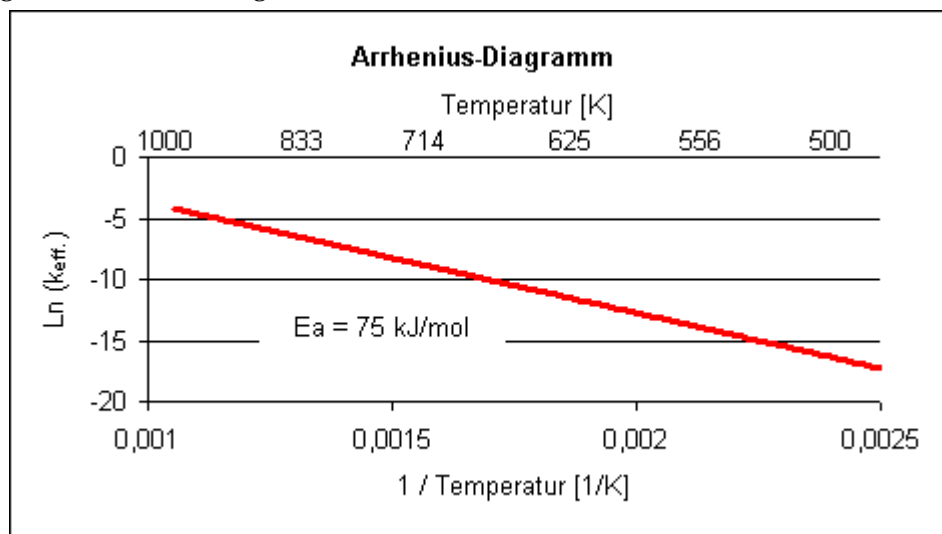


Abbildung 3.4 Arrhenius-Diagramm einer simulierten Verbrennung

Aus dem Arrhenius-Diagramm läßt sich der Verlauf der effektiven Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur berechnen:

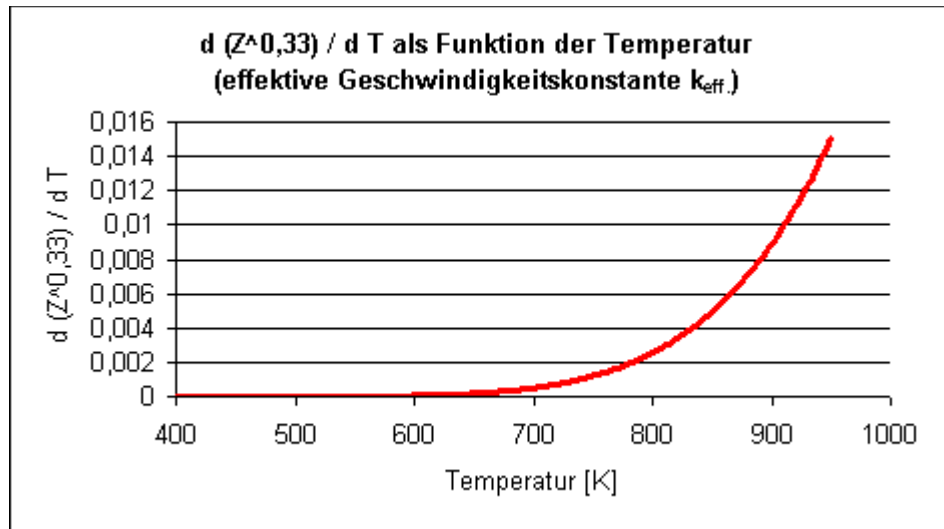


Abbildung 3.5 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur

Mit diesen Daten lassen sich sowohl der Umsatz als auch die Konzentration des Verbrennungsproduktes „COx“ darstellen:

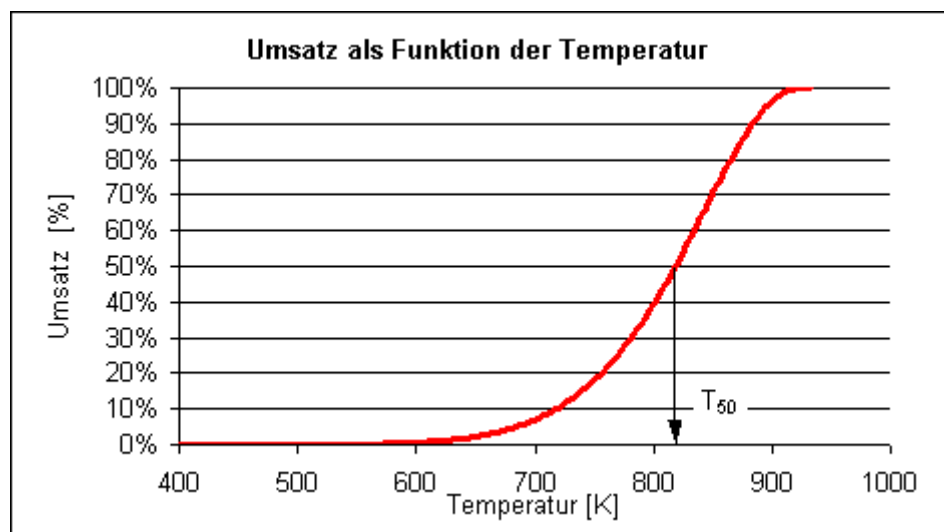


Abbildung 3.6 Umsatz der fiktiven Reaktion

In der Abbildung 3.6 ist eine Möglichkeit angedeutet, wie die verschiedenen Proben einander gegenübergestellt werden können. Aus dem Umsatz-Temperatur-Verlauf läßt sich die Temperatur bestimmen, bei der gerade 50 % Umsatz erreicht wurden. Diese Temperatur wird als „T₅₀“ bezeichnet.

Ein Vorteil der Betrachtung von Umsätzen besteht darin, daß keine Annahmen und Modellvorstellungen in das Ergebnis eingehen.

In der Abbildung 3.7 wird die Konzentration des Oxidationsproduktes als Funktion der Temperatur dargestellt.

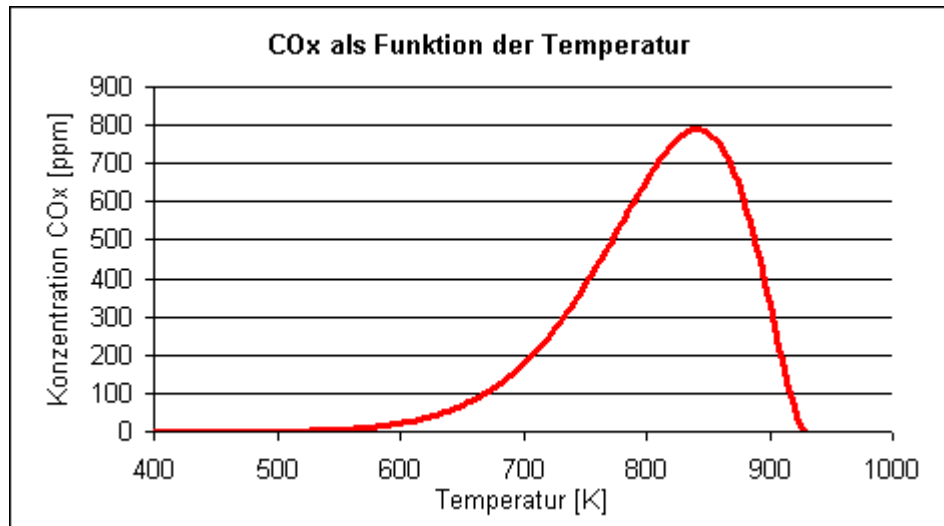


Abbildung 3.7 COx-Konzentration als Funktion der Temperatur der fiktiven Reaktion

Der Verlauf der Konzentration als Funktion der Temperatur ist deutlich asymmetrisch um das Maximum.

3.8 Modellrußproben

Vergleicht man dem theoretisch erwarteten Konzentrations-Temperatur-Verlauf mit dem der Messung mit Modellruß, so ergibt sich ein deutlicher Unterschied. Der Verlauf ist bei Modellruß nahezu symmetrisch um das Maximum. Der Anstieg im Konzentrations-Temperatur-Verlauf ist ähnlich wie in Abbildung 3.7, aber das Ende der Reaktion ist zu höheren Temperaturen verschoben.

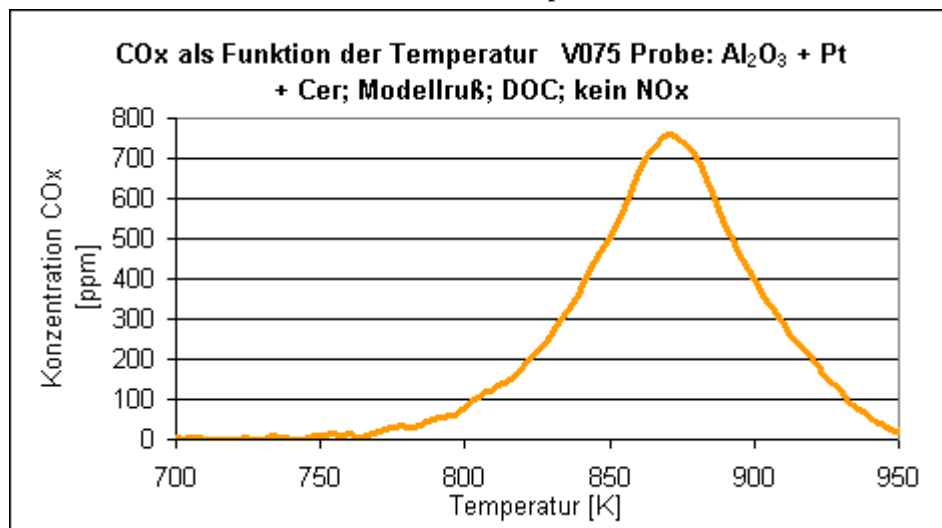


Abbildung 3.8 COx-Konzentration als Funktion der Temperatur Versuch 075

Das führt zu einer gravierenden Veränderung im Arrhenius-Diagramm:

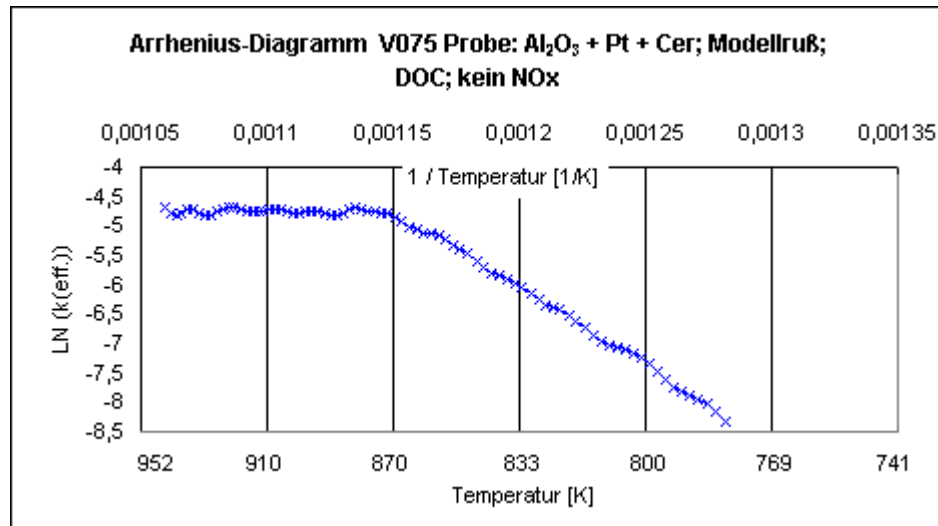


Abbildung 3.9 Arrhenius-Diagramm für den Versuch 075

Im Bereich bei tiefen Temperaturen (790-870K) ergibt sich eine Gerade im Arrhenius-Diagramm. Dort ist die Berechnung einer Aktivierungsenergie möglich. Oberhalb von 870 K ist die Reaktion temperaturunabhängig. Immerhin 20 – 60 % des Rußes verbrennen im Temperatur-unabhängigen Bereich. Bei der Verbrennung von Dieselruß wird ein noch stärker vom theoretische erwarteten Verlauf abweichender Konzentrations-Temperatur-Verlauf gefunden.

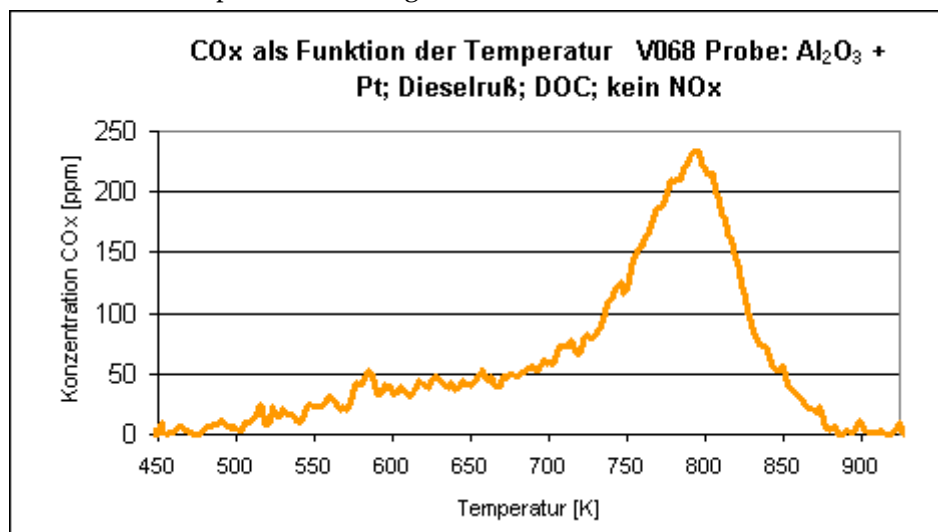


Abbildung 3.10 COx-Konzentration als Funktion der Temperatur Versuch 068

Vor allem wird eine höhere Konzentration an COx im Bereich tiefer Temperaturen gemessen, was einer Verschiebung der Reaktion zu tieferen Temperaturen entspricht. Wie bei der Verbrennung von Modellruß wird auch bei Dieselruß ein „schleppender“ Abbrand bei hohen Temperaturen festgestellt. Daraus ergibt sich folgendes Arrhenius-Diagramm:

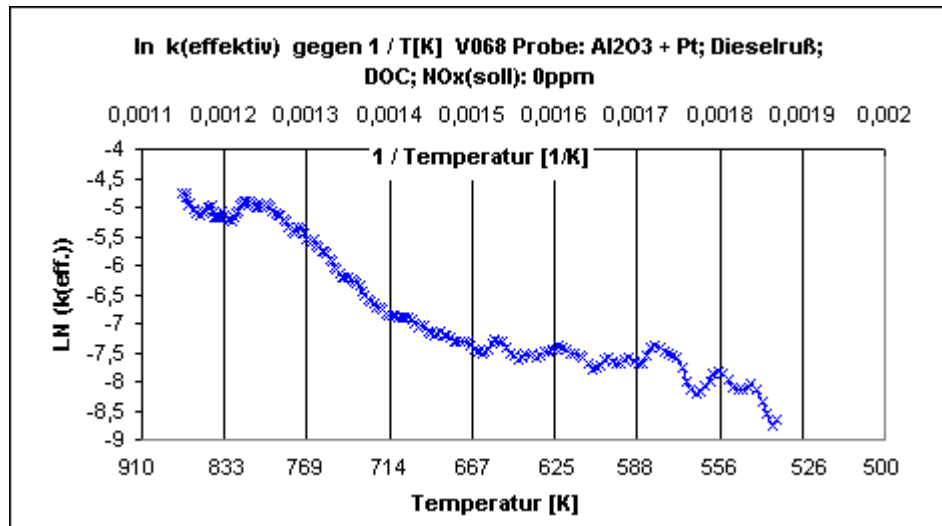


Abbildung 3.11 Arrhenius-Diagramm für den Versuch 075

Eine sinnvolle Bestimmung der Aktivierungsenergie ist nicht mehr möglich. Hier wird eine Ursache deutlich, für die vielen unterschiedlichen Aktivierungsenergie-Werte, die publiziert wurden. Je nach dem, welcher Bereich zur Berechnung der E_a herangezogen wird, können in diesem Fall Werte von Null bis 120 kJ/mol berechnet werden.

3.9 Auswertung der Messungen mit NO_x-haltigem Prozeßgas

Enthält das Prozeßgas NO₂, so kann dieses, wie in der Einleitung erläutert, als Sauerstoff-Lieferant dienen. In diesem Fall laufen also zwei Reaktionen mit in der Regel unterschiedlichen Aktivierungsenergien gleichzeitig ab. Es liegt also ein komplexes Reaktionssystem vor. Zusätzlich ist zu beachten, daß für das bei der Verbrennung gebildete NO eine erneute Oxidation zum NO₂ dann möglich ist, wenn ein Oxidationskatalysator eingesetzt wird. Für diesen komplexen Prozeß gibt es zur Zeit noch kein Modell, mit dem die Meßwerte ausgewertet werden könnten. Die Auswertung erfolgt daher durchweg durch empirische Verfahren.

Zudem ist ein Vergleich der effektiven Geschwindigkeitskonstanten möglich.

3.10 Rußbeladung und Integration der Konzentrations-Zeit-Verläufe von CO und CO₂

Aus den Konzentrations-Zeit-Kurven von CO und CO₂ ergibt sich durch Integration über die Zeit die eingesetzte Rußmenge. Für die Integration wurde eine Basislinie festgelegt und gegebenenfalls korrigiert. Da Druckluft ein Teil des Prozeßgases ist, wird durch die Druckluft CO₂ eingetragen, das bei der Integration nicht berücksichtigt werden darf. Die Basislinie ergibt sich aus dem CO₂-Gehalt der eingesetzten Druckluft. Wenn sich der CO₂-Gehalt der Druckluft während des Versuches geändert hat, mußte die Basislinie gegebenenfalls korrigiert werden. Die Abbildung 3.12 verdeutlicht die Integration:

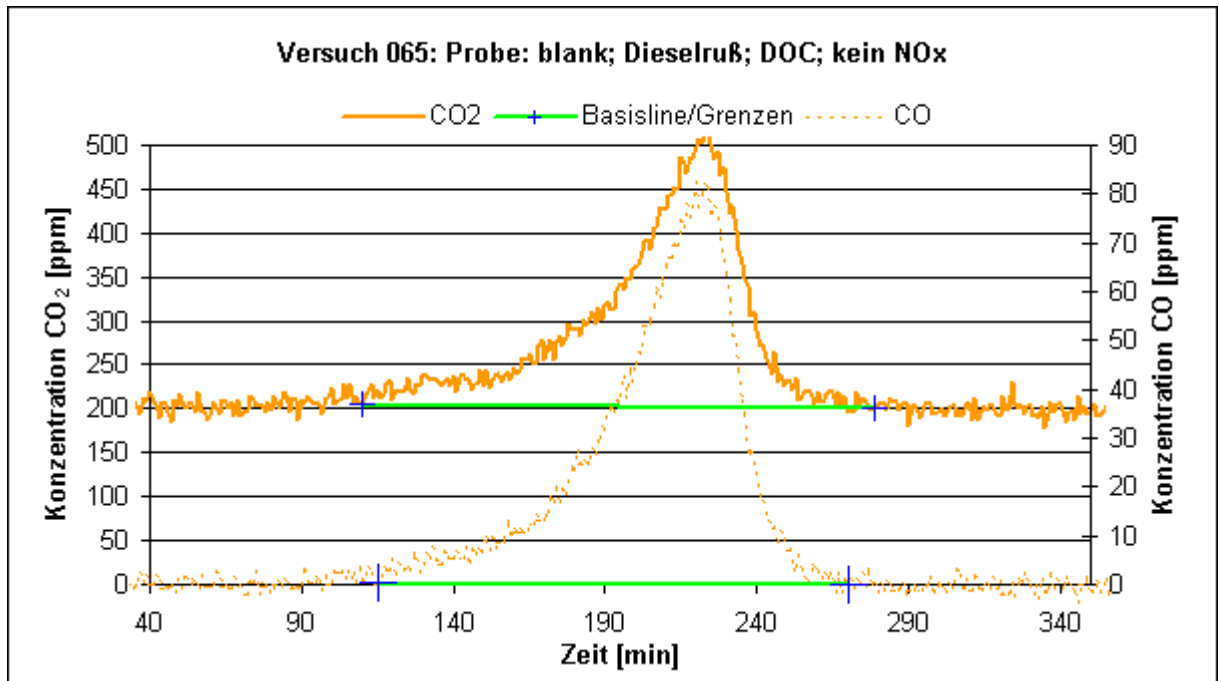


Abbildung 3.12 Integration des CO- und CO₂-Zeit-Verlaufs

Es wird über den Konzentrations-Zeit-Verlauf vom Zeitpunkt des „Reaktionsbeginns“ bis zum Zeitpunkt des „Reaktionsendes“ integriert (blaue Markierungen). Die Basislinie ist hier in grün dargestellt. Aus der Integration von CO₂- und CO-Kurve erhält man die Gesamtmenge an Kohlenstoff, die durch die Oxidation des Ruß entstanden ist. Bei der durch die Integration ermittelten Rußbeladung wird davon ausgegangen, daß der Ruß reiner Kohlenstoff ist.

Die Beladung der Proben wurde außerdem durch Wiegen vor und nach der Rußbeladung („primäre Beladung“) und vor und nach Rußverbrennung ermittelt.

Die Werte für die Rußbeladung sind in den Abbildungen 6.1 bis 6.7 im Anhang auf den Seiten 53 bis 56 dargestellt.

4 Meßergebnisse, Auswertung und Diskussion

Zunächst soll anhand der Modellruß-Versuche die ordnungsgemäße Funktion der Meß-Anlage und der Auswertung dokumentiert werden. Anschließend wird die Auswertung der Versuche mit Dieselruß exemplarisch dargestellt. Daran schließt sich die Zusammenfassung der Versuchsergebnisse an.

4.1 Messungen mit Modellruß

Wie oben betont, wurde zur Überprüfung der Brauchbarkeit des Meßplatzes die Verbrennung von Modellruß mit Sauerstoff als Funktion der Temperatur untersucht. Ein typisches Meßergebnis sieht wie folgt aus:

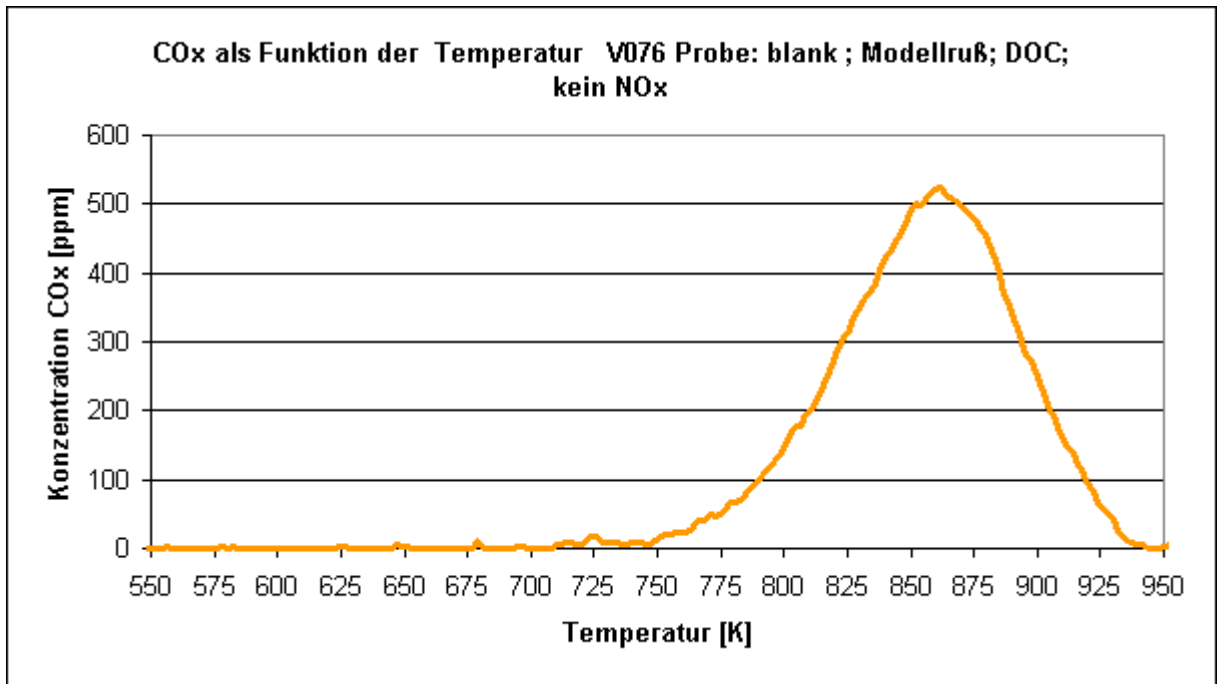


Abbildung 4.1 Konzentration von COx als Funktion der Temperatur (Versuch 068)

Zeichnet man den Umsatz als Funktion der Temperatur auf, so werden die Unterschiede zwischen den Beschichtungen der Proben deutlich (Abbildung 4.2) :

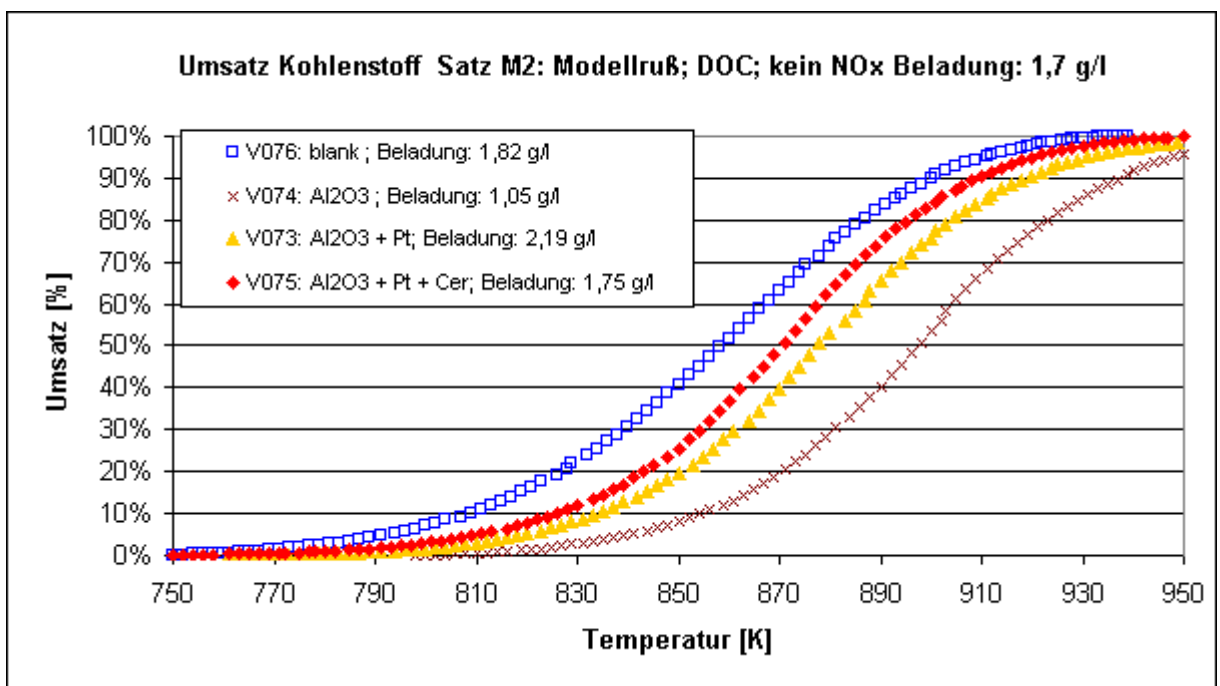


Abbildung 4.2 Umsatz als Funktion der Temperatur für (Versuche Satz M 2)

Wertet man die Meßergebnisse für die unterschiedlichen Proben anhand des genannten theoretischen Konzeptes (Modell 2) aus, so erhält man die in der Abbildung 4.3 gezeigten Ergebnisse. Das Modell 2 wurde gewählt, weil die Vorstellung des Rußes als „Fläche“, wie im Modell 1 angenommen, realitätsferner ist, als im Modell 2 wo der Ruß als aus kugelförmigen Teilchen bestehend angenommen wird. In der Abbildung 4.3 ist die effektive Geschwindigkeitskonstante k_{eff} als Funktion der Temperatur darge-

stellt.

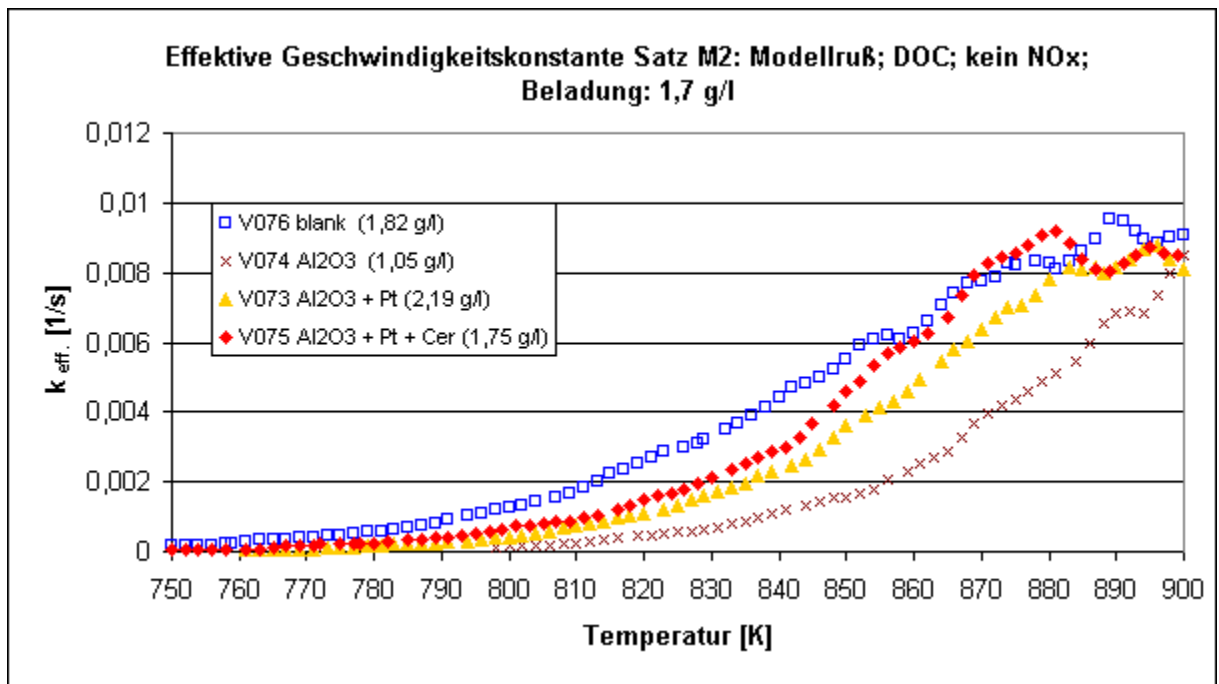


Abbildung 4.3 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz M2)

Auffallend an diesen Funktionen sind folgende Besonderheiten:

Die Geschwindigkeit der Rußverbrennung verläuft bei gegebener Sauerstoffkonzentration am schnellsten, wenn ein Filter ohne jede Beschichtung eingesetzt wird. Die geringste Geschwindigkeit wird erhalten für einen Filter mit „washcoat“-Beschichtung. Bei hohen Temperaturen wird die Geschwindigkeitskonstante von der Temperatur unabhängig.

Ermittelt man aus der effektiven Geschwindigkeitskonstanten die Aktivierungsenergie der Verbrennung anhand des Arrhenius-Diagramms, so stellt man fest, daß für den temperaturabhängigen Teil nahezu parallele Geraden erhalten werden:

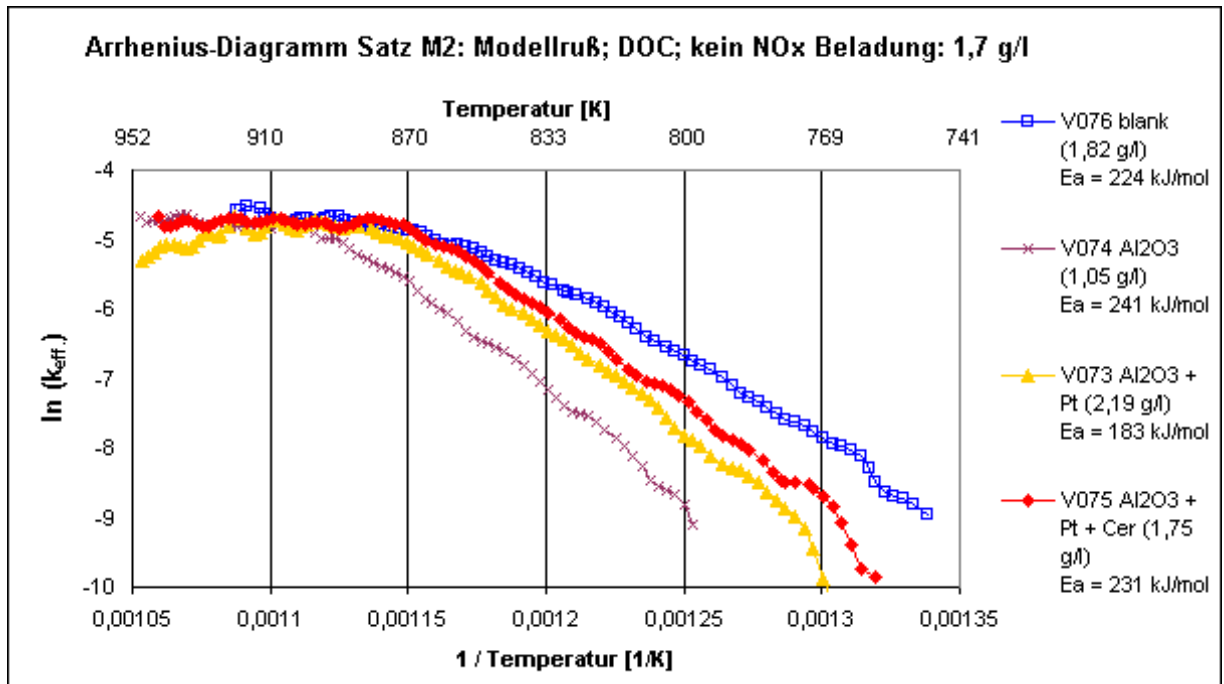


Abbildung 4.4 Arrhenius-Diagramm (Versuche im Satz M 2)

Berechnet man im temperaturabhängigen Teil die Werte der Aktivierungsenergie, so stellt man fest, daß diese durch die Beschichtung wenig verändert werden. Die Werte sind in der Legende in Abbildung 4.4 angegeben.

Ein weiterer Zusammenhang ist hier bedeutsam. Der lineare Abschnitt der Graphen im Arrhenius-Diagramm in Abbildung 4.4 repräsentiert nur etwa 40 % des umgesetzten Kohlenstoffs. Also wird 60 % des Rußes durch eine Temperatur-unabhängige Reaktion oxidiert. In ähnlicher Weise gilt das auch für die weiter unten diskutierten Versuche mit Dieselruß.

Anhand des Arrhenius-Diagramms kann der Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und Geschwindigkeit der Reaktion deutlich gemacht werden. Es gilt die Gleichung von Arrhenius:

$$k = k_0 \cdot \exp\left\{-\frac{E_a}{RT}\right\} \quad (\text{Gl. 7})$$

Aus der Gleichung ist sofort ersichtlich, daß bei gegebener Temperatur die effektive Geschwindigkeitskonstante von zwei Faktoren bestimmt wird: der Aktivierungsenergie E_a und dem Stoßfaktor k_0 . Im Arrhenius-Diagramm ist die die Aktivierungsenergie der Steigung der Geraden proportional, k_0 wird aus dem Achsenabschnitt der Geraden berechnet (vergleiche Abbildung 3.4 S. 17). Folglich bedeutet eine geringere Aktivierungsenergie, wie sie nach Abbildung 4.4 für unbeschichtete Proben berechnet werden kann, nicht zwangsläufig auch eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit. Approximiert man nämlich die Daten der Versuche im temperaturabhängigen Bereich durch eine Gerade, so ergibt sich für die unbeschichteten Proben ein geringerer Achsenabschnitt, als für die übrigen Proben. Es bleibt festzuhalten, daß die Angabe einer Aktivierungsenergie, soweit sie sich aus den Meßdaten überhaupt ableiten läßt, nur eine Teilaussage zum Reaktionssystem liefert. Sie ist keinesfalls geeignet, die Reaktion allein zu charakterisieren.

Wenn man die Temperaturen mit 50% Umsatz (T_{50}) betrachtet, werden die niedrigsten Temperaturwerte bei der Probe ohne Beschichtung gemessen. In der Reihenfolge der Beschichtungen Al₂O₃ - Al₂O₃ + Pt - Al₂O₃ + Pt + Cer sinken die Werte der T_{50} leicht.

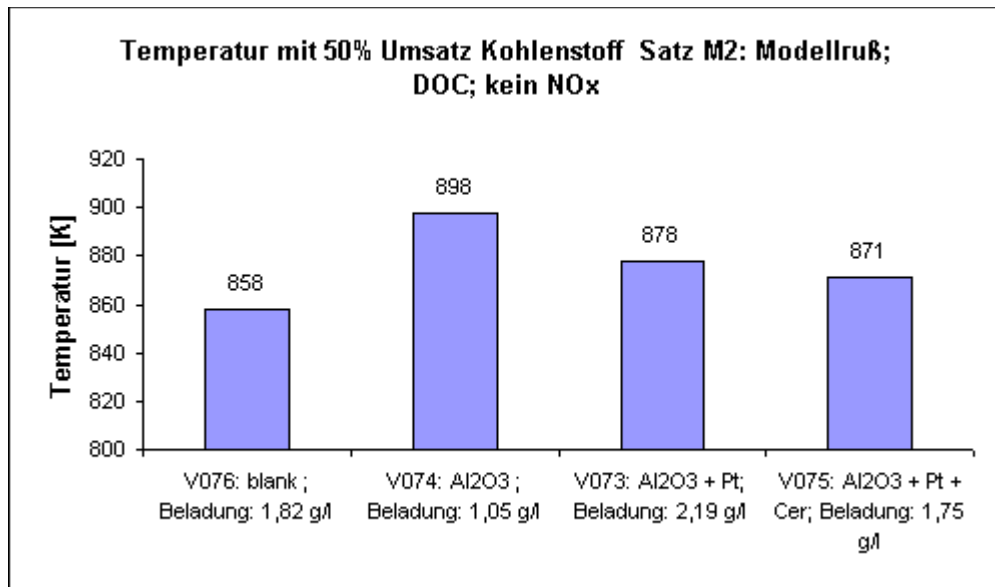


Abbildung 4.5 T_{50} für Versuche mit Modellruß ohne NO_x

Die bis hier dargestellten Ergebnisse sind überraschend. Offensichtlich verläuft die Rußoxidation mit Sauerstoff auf unbeschichteten Proben am besten. Durch den „washcoat“ wird die Reaktion gehemmt, was selbst durch eine hohe Platinbeladung von 50 g/ft³ nur teilweise ausgeglichen werden kann.

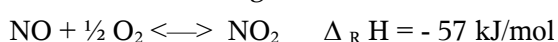
Bei der Rußoxidation durch Sauerstoff muß dieser aktiviert werden. Diese Aktivierung erfolgt in der Gasphase. Aktivierter Sauerstoff kann nun entweder durch einen Stoß mit einem Rußpartikel als Oxidans wirken oder durch Gas-Wand-Stöße auf inerte Wandbereiche („washcoat“) deaktiviert werden. Durch den „washcoat“ wird die innere Oberfläche des Filters in Vergleich zu unbeschichteten Filtern stark erhöht. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in der Gasphase aktivierter Sauerstoff durch Wandstöße deaktiviert wird, steigt also durch den „washcoat“, was die wesentlich geringere Reaktivität des „washcoat“-Filters im Vergleich zum unbeschichteten Filter erklärt. Da der „washcoat“ auch bei den Filtern mit Platin und mit Platin+Cer zwangsläufig verwendet wird, spielt der beschriebene Einfluß dort auch eine Rolle.

Am Platin dissoziativ adsorbierter Sauerstoff kann nur im unmittelbaren Kontakt mit Ruß oxidierend wirken. Da dieser enge Kontakt nur begrenzt auftritt, kann das Platin auch nur eine wenig bessere Rußoxidation verursachen. Ein „Sauerstoff-spillover“ kann in dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Träte dieser auf, so müßten Platin-haltige Filter ein deutlich besseres Reaktionsverhalten zeigen. Dies sollte zu deutlich höheren Geschwindigkeitskonstanten und geringeren T_{50} -Werte führen, was aber nicht festgestellt werden kann.

Versuche mit Modellruß und NO_x im Prozeßgas

Wird dem Prozeßgas nun Stickoxid zugesetzt, können zwei Reaktionen ablaufen: die Rußoxidation mit NO₂ und die Rußoxidation mit O₂. Die Oxidation mit NO₂ setzt allerdings voraus, daß ein Oxidationskatalysator im System vorhanden ist. Da man die beiden Reaktionen nicht voneinander trennen kann, handelt es sich um ein sog. „komplexes Reaktionssystem“, bei dem die Angabe einer „Aktivierungsenergie“ nicht mehr möglich ist.

Bei der Untersuchung der Rußoxidation mit NO₂ ist zu beachten, daß das Gleichgewicht



temperaturabhängig ist. Mit der Annahme, daß die Sauerstoffkonzentration in diesem System als konstant angesehen werden kann, können die Gleichgewichtskonzentrationen von NO und NO₂ als Funktion der Temperatur berechnet werden. Folgende Abbildung 4.6 zeigt das Ergebnis:

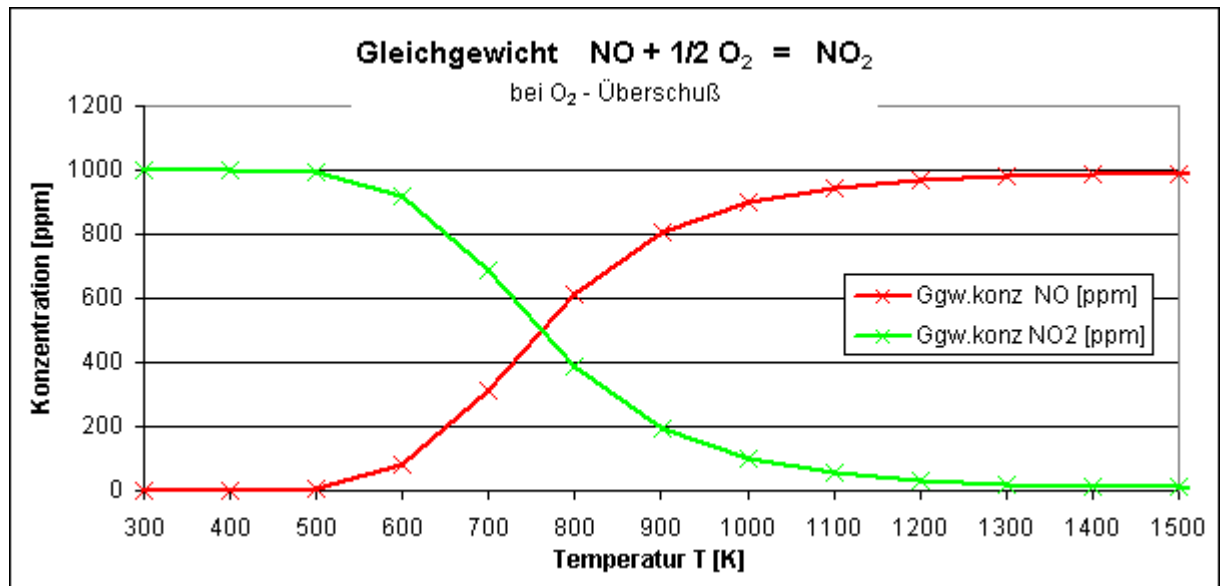


Abbildung 4.6 NO-NO₂-Gleichgewichtskonzentrationen als Funktion der Temperatur

Bei Versuchen mit NO_x im Prozeßgas ist also der Anteil von NO₂ durch das thermodynamische Gleichgewicht begrenzt.

Das folgende Schema soll die Vorgänge bei der Reaktion mit NO_x verdeutlichen:

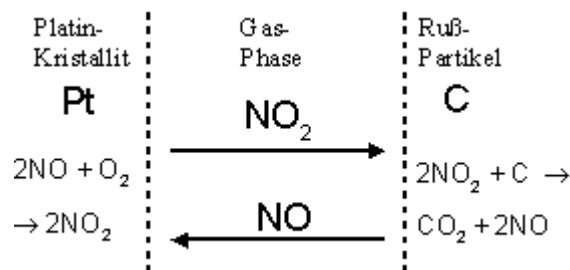
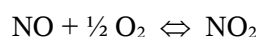


Abbildung 4.7 Schema der NO_x-Reaktion

An den Platinkristalliten findet die Oxidation von NO zu NO₂ statt. Es handelt sich dabei um eine Gleichgewichtsreaktion. NO₂ transportiert den aktiven Sauerstoff zum Rußpartikel, wo dieser oxidiert wird. Das am Rußpartikel entstehende NO muß wieder durch die Gasphase zu einem Platinkristalliten transportiert werden, um wieder zum NO₂ oxidiert werden zu können. Im System bestimmt das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion:



in Abhängigkeit von der Temperatur die maximal mögliche Konzentration an NO₂. Eine geringere NO₂-Konzentration, als thermodynamisch „erlaubt“, ist allerdings möglich. Dies tritt ein, wenn der „Verbrauch“ an NO₂ schneller verläuft, als die Bildung. Ist das der Fall, so wird an den Platinkristalliten ständig NO zu NO₂ oxidiert, auch wenn aufgrund der Temperatur das thermodynamische Gleichgewicht fast vollständig auf der Seite des NO liegt. In diesem Reaktionszustand kann das NO mehrfach als Sauerstoff-Lieferant dienen, solange die NO₂-Konzentration in der Gasphase den von der Thermodynamik geforderten Gleichgewichtswert nicht erreicht bzw. überschreitet. Das NO₂ kann daher als effektiver Transporteur von aktiviertem Sauerstoff dienen, vorausgesetzt, der Verbrauch von NO₂ durch den Ruß

ist hinreichend hoch. Dieser Prozeß wurde u.a. von Mul [47] propagiert.

Zur genauen Beurteilung der tatsächlichen Gleichgewichtslage sei auf die Messung von Cooper [24] verwiesen, der den NO Umsatz zu NO₂ an einem Platin-Katalysator als Funktion der Temperatur mit und ohne den Einfluß von SO₂ gemessen hat.

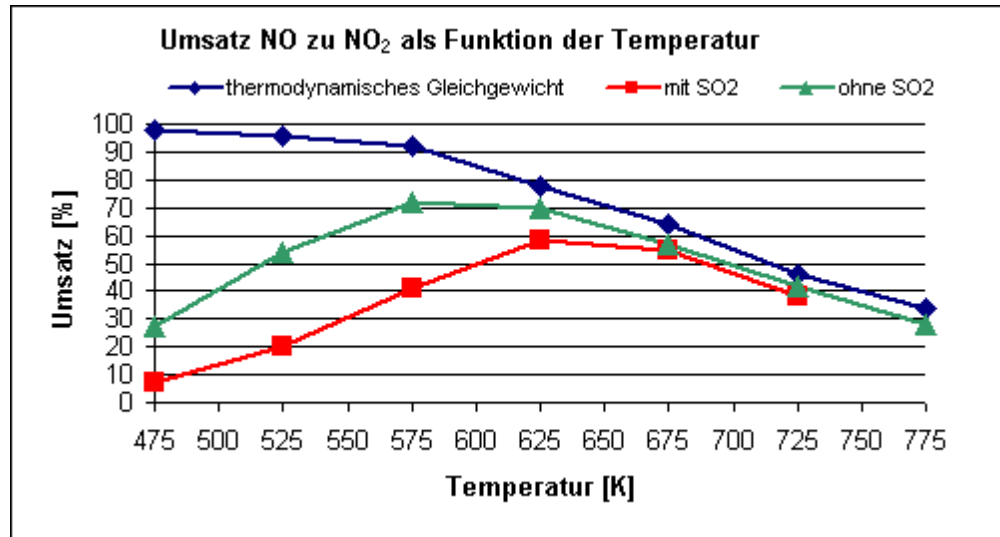


Abbildung 4.8 Umsatz von NO zu NO₂ als Funktion der Temperatur (nach [24])

Deutlich ist hier der hemmende Einfluß von Schwefeldioxid auf die Reaktion zum NO₂ zu sehen. Wie auch in der Abbildung 4.6 zu erkennen, liegen NO und NO₂ bei etwa 760 K in gleicher Konzentration vor.

Der NO₂-Gehalt ist unterhalb dieser Temperatur stark abhängig vom SO₂-Gehalt. Oberhalb von 760 K ist das thermodynamische Gleichgewicht praktisch eingestellt. Es kommt also dort darauf an, eine möglichst hohe Verbrauchsgeschwindigkeit des NO₂ sicherzustellen. Um die hier verwendeten Proben bezüglich der Lage des Gleichgewichts in ähnlicher Weise zu charakterisieren, wurden Messungen mit folgenden Filtern durchgeführt, wobei ohne Ruß zu arbeiten war.

1. Probe: blank ohne DOC (2 Messungen)
2. Probe: Al₂O₃ + Pt (50 g/ft³) ohne DOC
3. DOC ohne weiteren Filter
4. DOC mit Probe: Al₂O₃
5. DOC mit Probe: Al₂O₃ + Pt (50g /ft³)
6. DOC mit Probe: Al₂O₃ + Pt + Cer (2 Messungen)

Bei den Messungen wurde die Temperatur von 320 K bis 850 K mit 2 K / min erhöht. Dies ist die gleiche Heizrate, wie bei den Messungen zur Rußoxidation. Die Umsätze zum NO₂ der Versuche sind in der Abbildung 4.9 dargestellt.

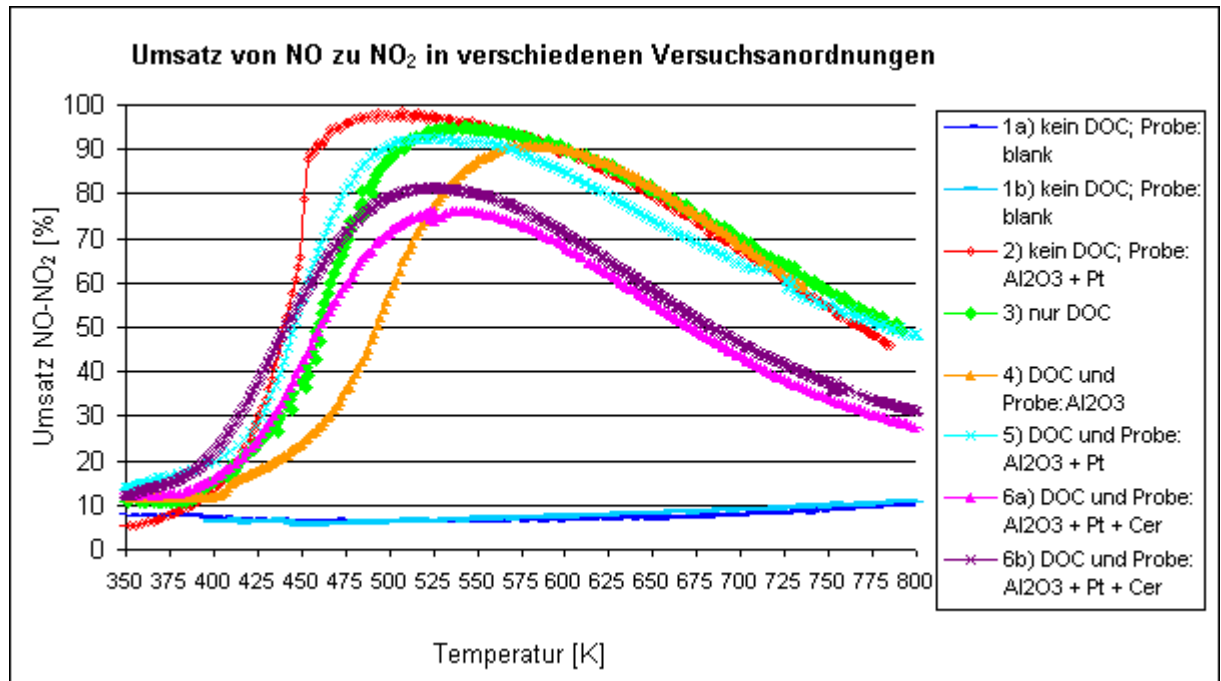


Abbildung 4.9 Umsatz zu NO₂ bei verschiedenen Versuchsanordnungen

Eine Überraschung war, daß die angeblich spontan ablaufende Oxidation von NO zu NO₂ bei der Verwendung von unbeschichteten Proben ohne DOC im Reaktor kaum stattfand. Von 400 K bis 800 K stieg der Umsatz von NO zu NO₂ von etwa 8 auf etwa 10 %. Obwohl bei 500 K das Gleichgewicht thermodynamisch bei 95 % NO₂ liegt, ist die Reaktion offensichtlich kinetisch gehemmt. Der gemessene Umsatz deckt sich gut mit den von Hawker [14] veröffentlichten 5 % NO₂ im dieselmotorischen Abgas. Bei allen Versuchen mit platinhaltigen Proben konnten hohe Umsätze von über 90% gemessen werden. Sie lagen deutlich über den von Cooper [24] (Abbildung 4.8 Seite 28) gemessenen Werten.

Die Anspringtemperatur der Katalysatoren lag bei etwa bei 375K bis 400 K. Nach dem Massenwirkungsgesetz liegen NO und NO₂ bei etwa 700 K in gleicher Konzentration vor. Liegt Sauerstoff im Überschuß vor, verschiebt sich diese Gleichgewichtstemperatur auf etwa 765 K. Gemessen wurde diese Gleichgewichtstemperatur in den Versuchen 2) bis 5) bei etwa 775 K was gut mit dem theoretischen Wert übereinstimmt, da die Versuche mit 10 % Sauerstoff im Prozeßgas durchgeführt wurden.

Bei den Versuchen 6a) und 6b) verschob sich die Temperatur mit gleicher NO- und NO₂-Konzentration auf 675 K. Das bedeutet, daß sich die Anwesenheit des Cer wie eine Verminderung der Sauerstoffkonzentration auswirkt. Darüber hinaus war der maximale Umsatz der Proben mit „washcoat“, Platin und Cer geringer. Hier wurde maximal nur etwa 80% Umsatz von NO zu NO₂ erreicht.

Eine weitere wichtige Größe in der heterogenen Abgaskatalyse ist die Raumzahl. Die Raumzahl RZ ist reziprok der Verweilzeit. Zwar kann im Auto auf den Gasstrom kaum Einfluß genommen werden (Hubraum * Umdrehungen/min * 0,5), aber durch einen größeren Partikelfilter kann die RZ verringert werden. Es sollte nun festgestellt werden, ob eine Änderung der Verweilzeit im betrachteten Reaktionssystem einen Einfluß auf die Konzentration von NO₂ hat.

Dazu wurden bei einer NO_x-Konzentration von etwa 200 ppm im Prozeßgas Raumzahlen von 2000 h⁻¹ bis 14500 h⁻¹ eingestellt. Bei einer Temperatur von 550 K wurde der Umsatz von NO zu NO₂ als Funktion der Raumzahl gemessen. Diese Messung wurde mit einer Temperatur von 700 K wiederholt. Abbildung 4.10 zeigt den Umsatz zum NO₂ als Funktion der Raumzahl.

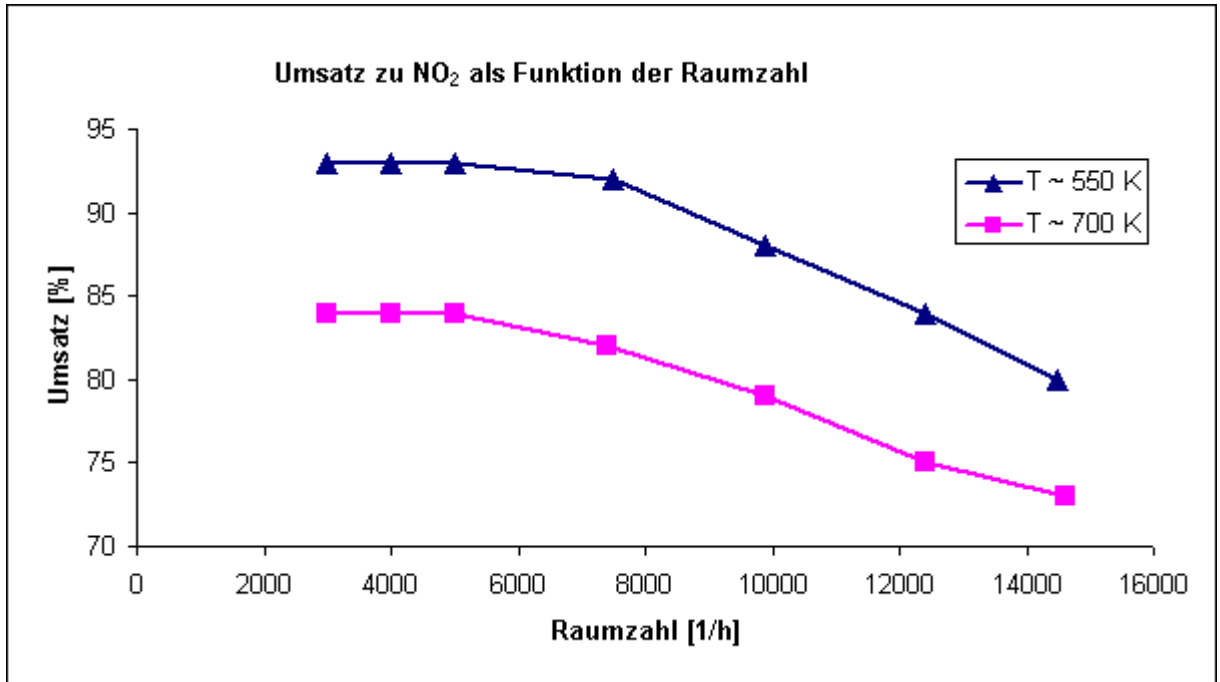


Abbildung 4.10 Umsatz bei der Reaktion $NO + O_2 = NO_2$ als Funktion der Raumzahl [h^{-1}]

Es konnte festgestellt werden, daß eine Änderung der RZ von 2000 auf knapp 15000 den Umsatz von NO zu NO₂ um etwa 10 % verringert. Das Gleichgewicht wird unter allen hier betrachteten Bedingungen nahezu vollständig eingestellt.

Bei den Versuchen mit Modellruß wurden dem Prozeßgas 200 ppm NO_x zugesetzt. Der Umsatz als Funktion der Temperatur der Versuche ohne NO_x kann mit dem Umsatz der Versuche mit NO_x verglichen werden. Die Abbildung 4.11 zeigt den Umsatz einiger Versuche als Funktion der Temperatur:

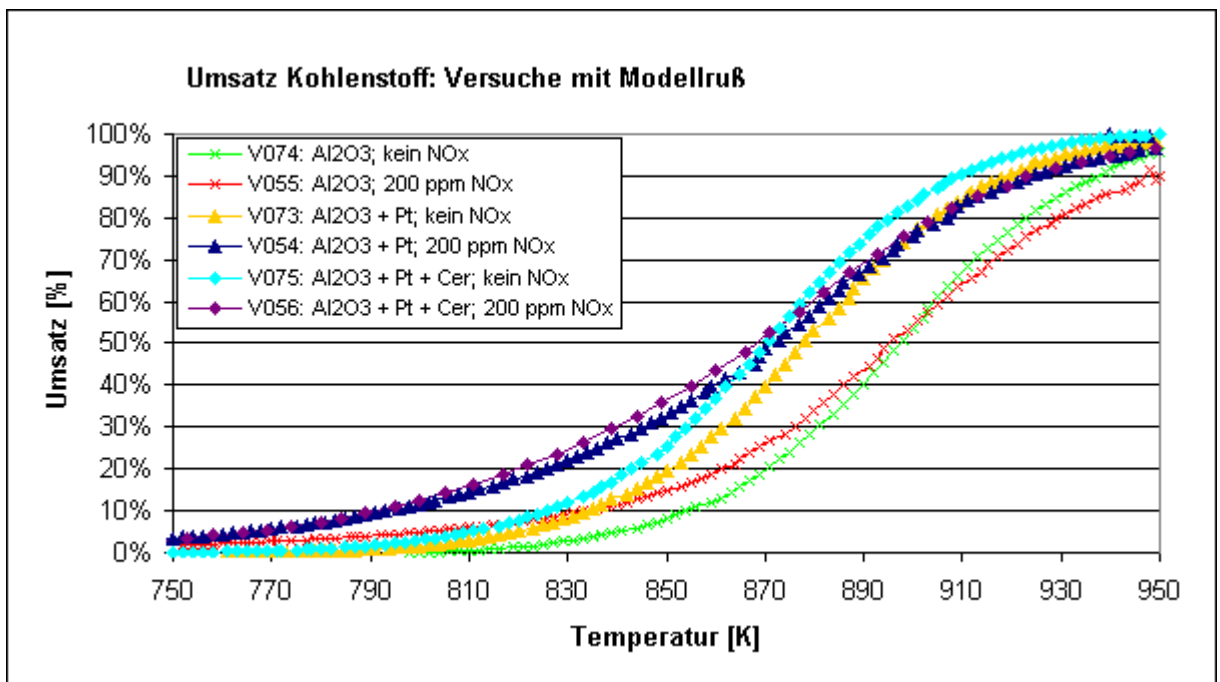


Abbildung 4.11 Umsatz als Funktion der Temperatur bei Versuchen ohne NO_x und Versuchen mit NO_x

Bei allen Beschichtungen ist erkennbar, daß der Zusatz von NO_x nur im Bereich tiefer Temperaturen zu einem erhöhten Rußumsatz führt. Bei Temperaturen über 870-900 K liegt der Umsatz der Versuche mit NO_x sogar geringfügig unter dem Umsatz der Versuche ohne NO_x. Interessant ist außerdem, daß sich der Umsatz bei Verwendung von NO_x im Prozeßgas bei den Beschichtungen „Al₂O₃ + Pt“ und „Al₂O₃ + Pt + Cer“ nicht unterscheidet. Im Gegensatz dazu liegt der Umsatz der Proben mit „Al₂O₃ + Pt + Cer“ bei der Oxidation mit Sauerstoff über den Proben mit „Al₂O₃ + Pt“. Es kann daraus geschlossen werden, daß das Cer in der Beschichtung keinen Einfluß auf die Rußoxidation mit NO₂ hat. Das Cer in der Beschichtung fördert aber die Verbrennung des Rußes mit Sauerstoff.

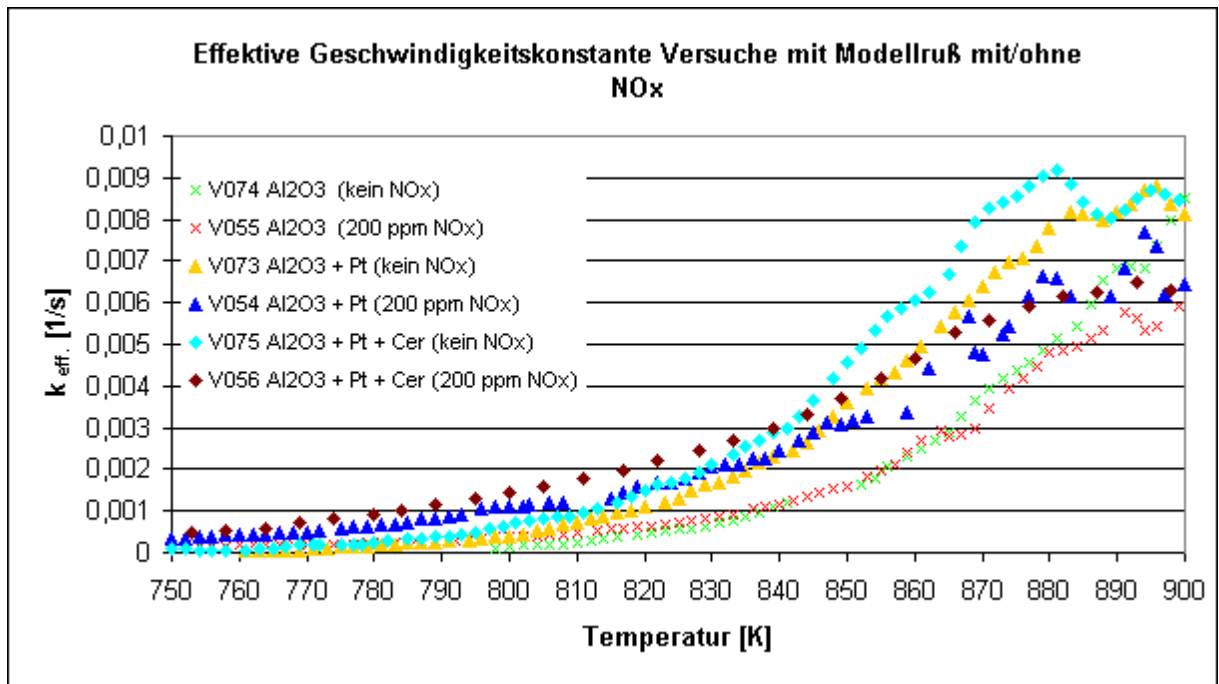


Abbildung 4.12 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur bei Versuchen ohne NO_x und Versuchen mit NO_x

Auch in der Abbildung 4.12 sind die oben genannten Ergebnisse dokumentiert.

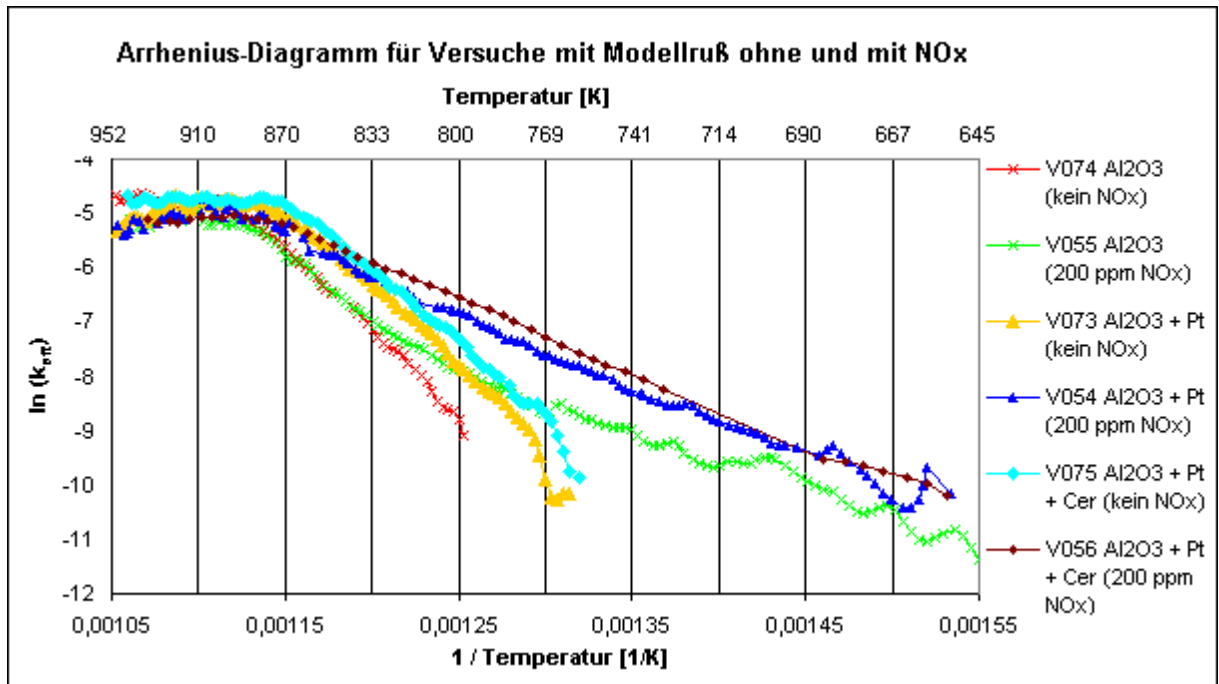


Abbildung 4.13 Arrhenius-Diagramm für Versuche mit Modellruß mit NOx und ohne NOx

Auch hier ist zu erkennen, daß nur ein Teil des Ruß im temperaturabhängigen Bereich verbrennt. Bei den Versuchen ohne NOx im Prozeßgas verbrennen 50 – 80 % des Ruß temperaturunabhängig, bei den Versuchen mit NOx im Prozeßgas sind es 35-55 %. Auffällig in der Abbildung 4.13 ist der zu höheren Temperaturen verschobene Reaktionsbeginn bei Versuchen ohne NOx im Vergleich zu den Versuchen mit NOx im Prozeßgas. In etwa um 100 K wird der Beginn der Rußoxidation durch 200 ppm NOx verschoben. Der Übergang in den temperaturunabhängigen Bereich der Rußoxidation erfolgt im Gegensatz dazu bei allen Versuchen bei etwa 870 K. Da diese Temperatur bei Versuchen mit und ohne NOx gleich ist, scheint es sich hier um eine Eigenschaft des Rußes zu handeln und nicht um ein durch das Prozeßgas hervorgerufenen Phänomen.

Daß die Beschichtung mit Platin der Rußoxidation mit NO₂ förderlich ist, geht noch deutlicher aus der Abbildung 4.14 hervor:

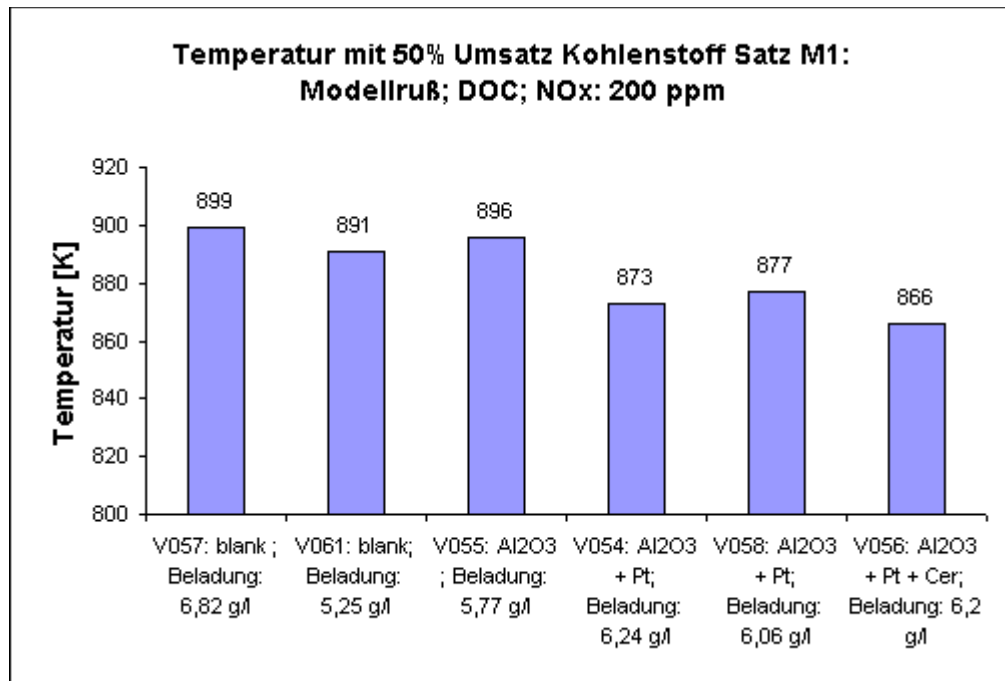


Abbildung 4.14 T_{50} (Versuche im Satz M1)

Die T_{50} wird bei den platinhaltigen Proben etwa 25 K früher erreicht, als bei den übrigen Proben. Dies ist interessant, weil bei 870 K gemäß der Thermodynamik etwa 25% des eingesetzten NO_x als NO₂ vorliegen und damit als Sauerstoffüberträger dienen können (siehe Abbildung 4.6 S. 27)

Folgende Ergebnisse lassen sich aus den Versuchen mit Modellruß herauspräparieren:

Zum einen ist die Funktionsfähigkeit der Meß-Anlage und der Auswertung unter Beweis gestellt worden.

Zum zweiten ist festgestellt worden, daß bei diesen nicht-isothermen Versuchen zwei grundsätzlich unterschiedliche Reaktionsmechanismen eine Rolle spielen müssen. Dies gilt sowohl für NO_x-haltiges Prozeßgas, als auch für die Oxidation mit O₂. Der erste Prozeß ist temperaturabhängig, der Zweite ist es kaum oder gar nicht. Beide Prozesse haben maßgeblichen Anteil an der Oxidation des gesamten Rußes.

4.2 Messungen mit Dieselruß

Die Auswertung der Versuche mit Dieselruß erfolgt analog der Auswertung bei den Versuchen mit Modellruß.

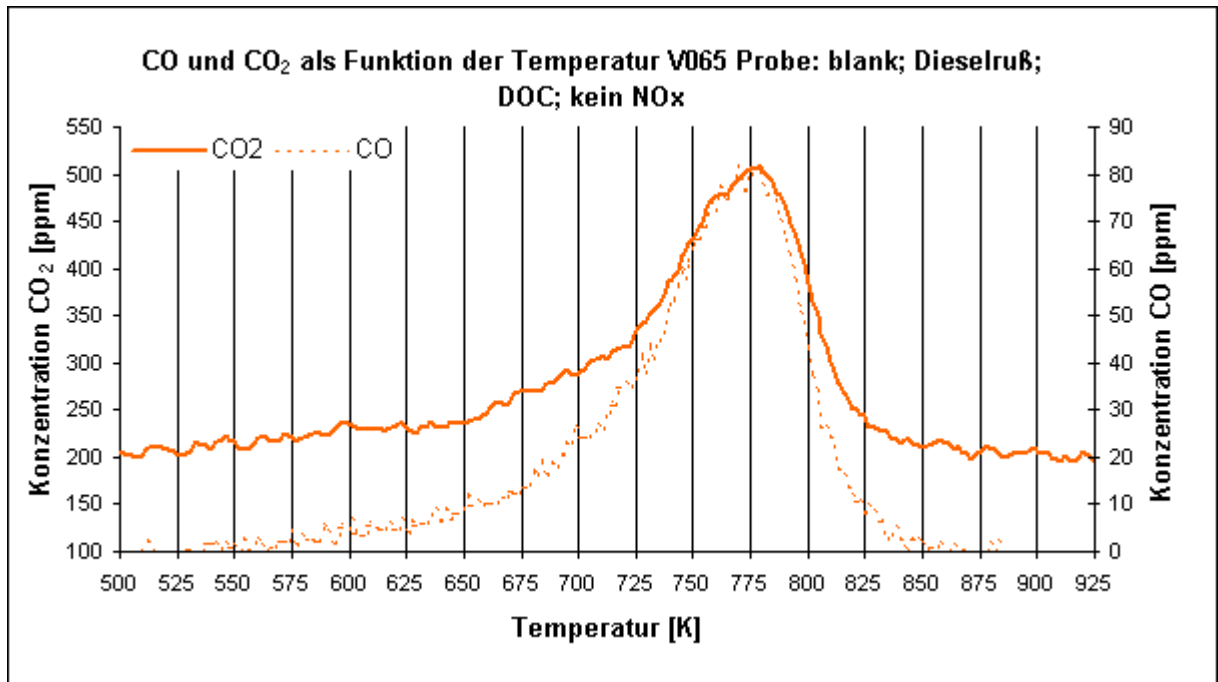


Abbildung 4.15 Konzentration von CO und CO₂ als Funktion der Temperatur (Versuch 065)

Vergleicht man die Abbildung 4.15 mit der Abbildung 4.1 (S. 23) so besteht ein Unterschied darin, daß die Konzentrations-Temperatur-Kurve hier nicht mehr symmetrisch um den Maximalwert ist. Die Oxidationsprodukte CO und CO₂ werden schon bei wesentlich tieferen Temperaturen in merklichem Maße detektiert (Reaktionsbeginn hier etwa 550 K, bei Modellruß etwa 750 K, beide Proben sind unbeschichtet).

Die Kurven in der Abbildung 4.15 lassen sich in drei Bereiche gliedern: geringe Konzentration an Reaktionsprodukten im Bereich von etwa 550 K – 700 K, stark steigende Konzentrationen im Bereich von etwa 700 K – 775 K und ein Abfallen der Produktkonzentrationen bis etwa 850 K. Im ersten Bereich erfolgt etwa 20 % Umsatz, im zweiten Bereich etwa 50 % Umsatz und entsprechend etwa 30 % Umsatz im dritten Bereich. Bei den Versuchen mit Modellruß fehlt der erste Teil der Kurve vollständig. Alle drei Bereiche sind in den Messungen mit Dieselruß jeweils vorhanden, allerdings mit unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichen Umsätzen.

Ein anderer Zusammenhang kann an der Abbildung 4.15 noch verdeutlicht werden. Zieht man die Basis der CO₂-Kurve ab, wie das anhand der Abbildung 3.12 auf Seite 22 erläutert ist, so kann man durch entsprechende Skalierung der Achsen die CO und die CO₂-Kurve nahezu zur Deckung bringen. Dies gilt für alle Modellruß- und Dieselruß-Messungen mit unbeschichteten Filtern und mit „washcoat“-Filtern. Bei den platinhaltigen Filtern ist CO₂ das einzige Reaktionsprodukt. Daraus läßt sich schließen, daß CO das primäre Reaktionsprodukt der Rußoxidation ist. Das CO₂ entsteht durch eine nachgelagerte Oxidation des CO.

Dies steht im Gegensatz zu anderen Veröffentlichungen z.B. [48], [29] [38]. Bei Lahaye et al [48] werden unterschiedliche aktive Zentren auf der Kohlenstoff-Oberfläche für die verschiedenen Gesetzmäßigkeiten, die zur Bildung von CO bzw. CO₂ führen, verantwortlich gemacht.

Ciambelli et al. [29] [38] geben in zwei Artikeln sogar unterschiedliche Steigungen im Arrhenius-Diagramm für die Reaktion zu CO bzw. CO₂ an, ohne allerdings explizit unterschiedliche Aktivierungsenergien anzugeben. Das kann in dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

Ein weitere Zusammenhang soll noch kurz erwähnt werden. Die Menge des gebildeten CO lag meist im Bereich 10 – 20 % der CO₂-Menge. Für die Reaktionsenthalpie der Rußoxidation gilt in erster Nähe-

rung, daß etwa 7 % weniger Energie frei wird, wenn 10 % des Kohlenstoffs das Reaktionssystem als CO verlassen. Folglich könnte die Wirkung des Platins im CSF auch darin bestehen, das Primärprodukt CO gänzlich zu CO₂ zu oxidieren, was dazu führt, daß bei der Rußoxidation etwas mehr Wärme frei wird. Allerdings findet die Oxidation des CO in der Gasphase statt, die durch die freiwerdende Energie durchaus erwärmt werden kann.

Die Abbildung 4.16 stellt den Umsatz der Versuche mit Dieselruß ohne Stickoxid als Funktion der Temperatur dar.

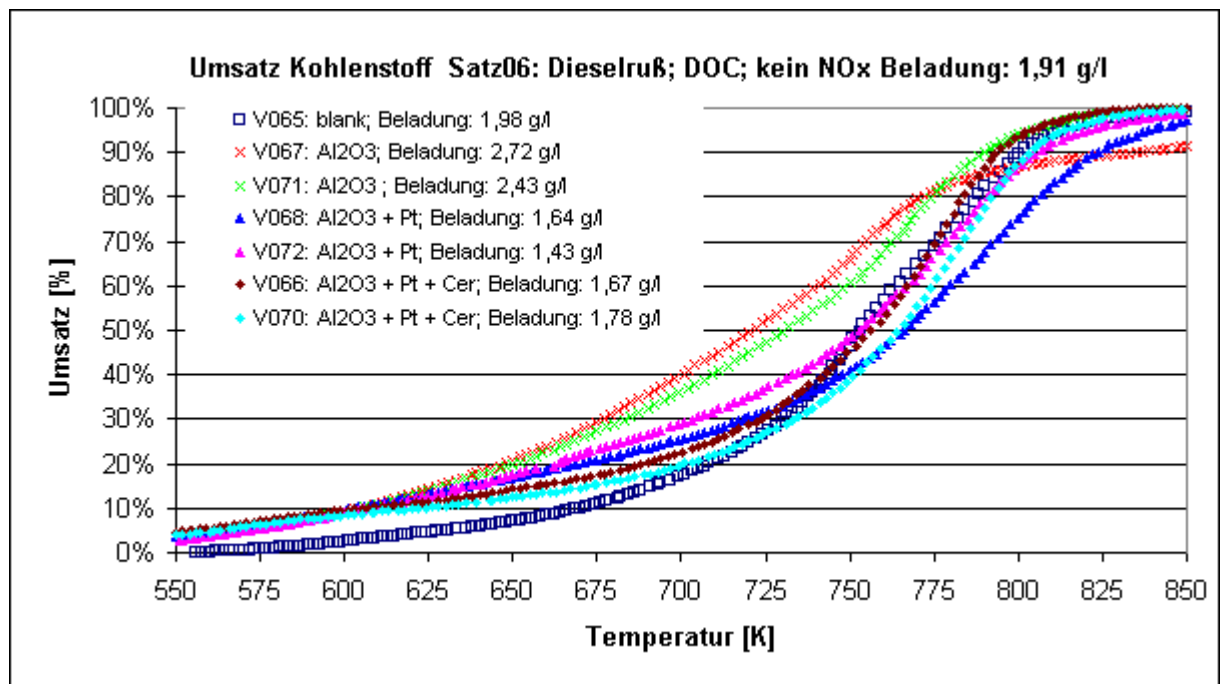


Abbildung 4.16 Umsatz als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 06)

Es wurde erwartet, daß das Platin in der Beschichtung die Rußoxidation auch ohne NO_x fördert, da Platin ein bekannter Oxidationskatalysator ist. Gemessen wurde allerdings, daß die Proben mit „washcoat“ im Bereich von 650 K – 785 K deutlich höheren Umsatz aufweisen, als die platinhaltigen Proben. Das deckt sich nicht mit den Versuchen mit Modellruß, wo die „washcoat“-Proben jeweils den geringsten Umsatz bei gegebener Temperatur aufwiesen. Was bei der Betrachtung der Umsätze festgestellt wurde, kann im Diagramm der Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur bestätigt werden.

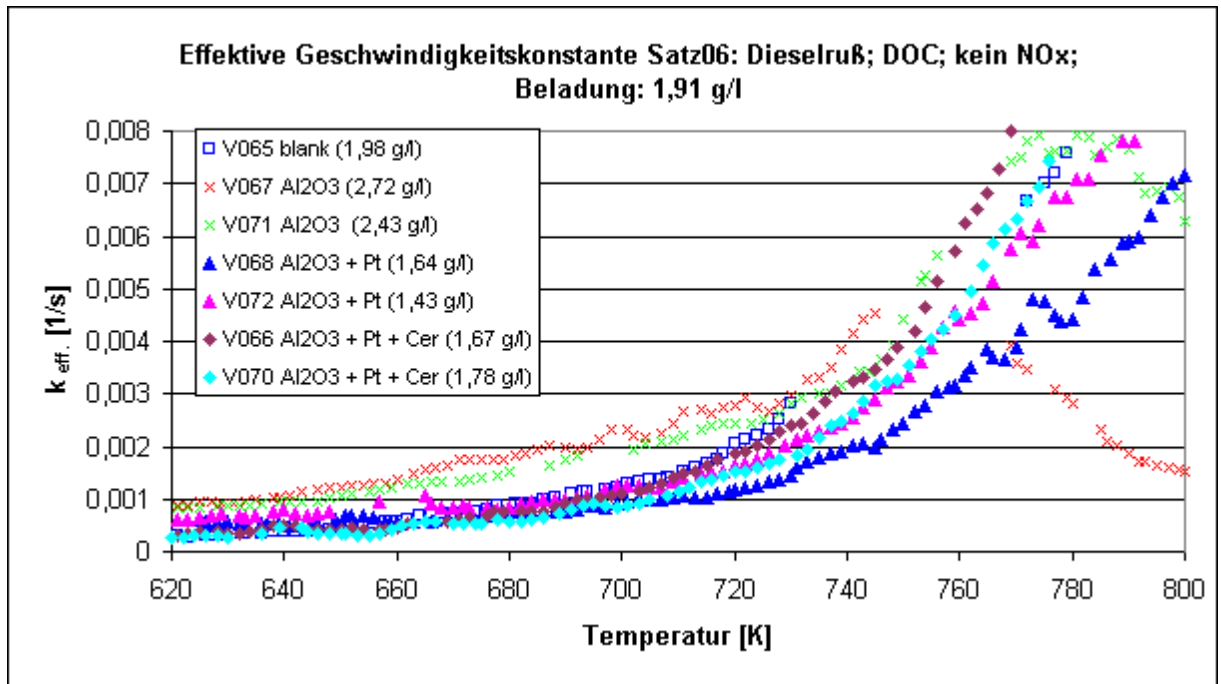


Abbildung 4.17 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 06)

Die Edelmetall-freien Proben weisen eine höhere Geschwindigkeitskonstante im Temperaturbereich 650 – 730 K auf. Das Maximum der Geschwindigkeitskonstanten ist allerdings bei den Proben mit Platin höher. Überraschend ist, daß die Geschwindigkeitskonstanten trotz steigender Temperaturen ein Maximum erreichen und teilweise sogar wieder geringer werden.

Aus dem Arrhenius-Diagramm wird ersichtlich, warum die Angabe einer Aktivierungsenergie über den gesamten Bereich der Reaktion nicht sinnvoll ist. Statt der erwarteten Geraden (vergl. Abbildung 3.4 S. 17) wird eine mehr oder minder ausgeprägt „sesselförmige“ Kurve gefunden.

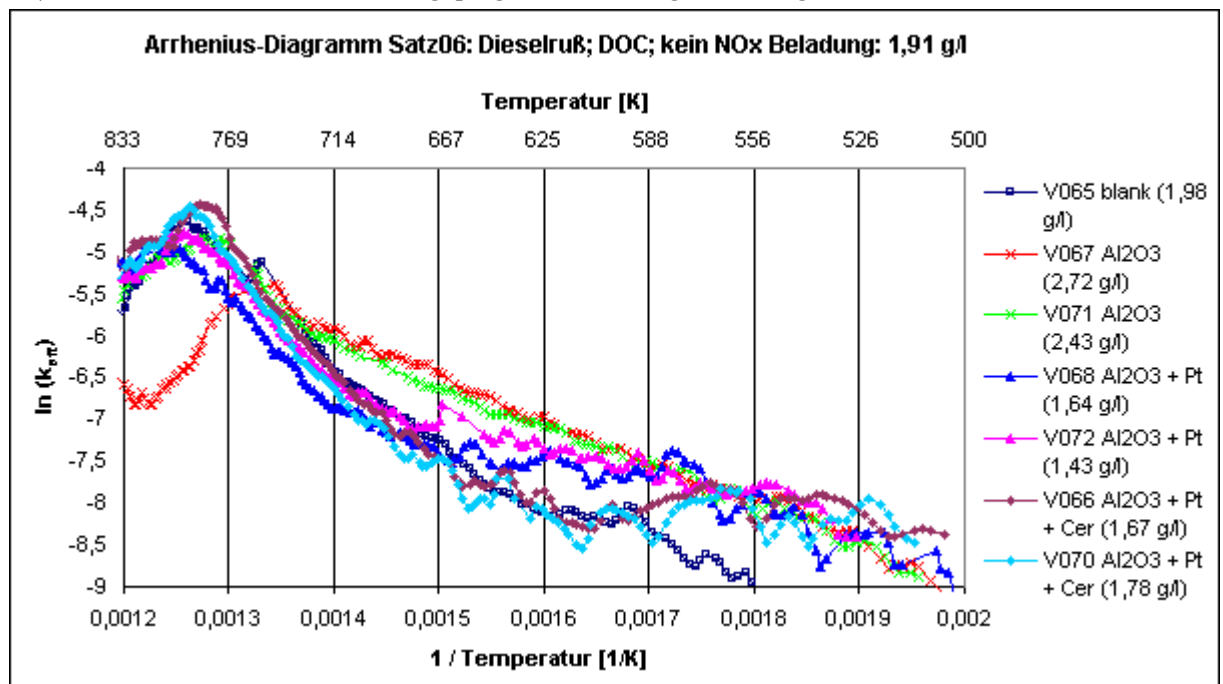


Abbildung 4.18 Arrhenius Diagramm für Versuche mit Dieselruß ohne NO_x

Eine Ausnahme bilden die Kurven für die Proben mit „washcoat“. Hier wird nahezu über den gesamten

Bereich des Arrhenius-Diagramms eine Gerade gefunden.

Anhand der Abbildung 4.18 wird die Vielfalt der in der Literatur erwähnten „scheinbaren Aktivierungsenergien“ erklärlich. Je nach dem bei welcher Temperatur bzw. welchem Umsatz man die Aktivierungsenergie berechnet, werden z.B. für den Versuch 070 rein formal Werte zwischen 0 kJ/mol (für tiefe Temperaturen), 120 kJ/mol (675-775 K) und – 100 kJ/mol (800-850K) errechnet.

Bei der Untersuchung der T_{50} (Abbildung 4.19) kann festgestellt werden, daß die Differenz zwischen den Proben mit Platin und den Proben ohne Platin etwa 30 K beträgt .

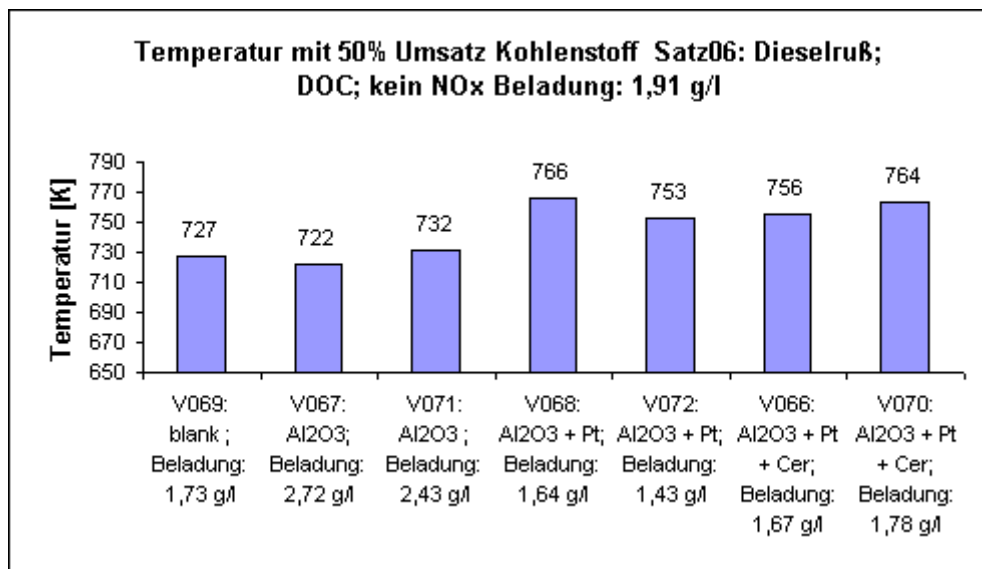


Abbildung 4.19 T_{50} (Versuche im Satz 06)

Insgesamt muß zunächst festgehalten werden, daß die Dieselrußoxidation mit Sauerstoff durch Platin in der Katalysatorbeschichtung nicht gefördert wird. Dies ist verwunderlich, da Platin aus der Drei-Wege-Katalysator-Technik als effektiver Oxidationskatalysator bekannt ist. Allerdings handelt es sich dort bei dem zu oxidierenden Stoff um ein Gas (z.B. CO oder Kohlenwasserstoffe), das mobil ist und so über Gas-Festkörper-Stöße zu dem dissoziativ am Platin adsorbierten Sauerstoff gelangen kann. Bei der Rußoxidation ist der zu oxidierende Ruß fest und damit immobil. Eine bessere Rußoxidation könnte in diesem Fall nur durch einen engen Katalysator-Ruß-Kontakt oder durch einen „Sauerstoff-spillover“ erfolgen. Die Messungen lassen den Schluß zu, daß weder ausreichende Mengen Ruß intensiven Katalysatorkontakt haben, um eine Verbesserung der Rußoxidation feststellen zu können, noch daß der „spillover“ stattfindet.

Es stellen sich mehrere Abweichungen vom Modell bzw. der Vorstellung dar. Die bessere Rußoxidation bei Proben mit „washcoat“ ergibt sich, weil bei der Beladung (bei 250-270°C in NOx-haltigem Motorabgas) bei den platinhaltigen Proben die leichter oxidierbaren Rußbestandteile schon verbrannt wurden. Dies führt zu deutlich schwerer oxidierbarem Ruß auf den Proben mit Platin. Im Fall der unbeschichteten Proben wird der Ruß durch den hohen Druck während der Beladung tief in das Porensystem des Cordierit hineingepreßt und damit für das Oxidans Sauerstoff schwerer erreichbar, was zur Rußoxidation bei hohen Temperaturen führt.

Messungen mit Dieselruß und NOx

Zunächst sollen analog dem Vorgehen bei den Versuchen mit Dieselruß ohne NOx die Ergebnisse eines Versuchs-Satzes vorgestellt werden. Das Prozeßgas enthielt hier 100 ppm NOx. Anschließend werden die Ergebnisse aller Versuche mit Dieselruß und NOx im Prozeßgas in geeigneter Weise zusammenge-

faßt und erläutert. Die Kurven für den Umsatz als Funktion der Temperatur sind in der Abbildung 4.20 dargestellt.

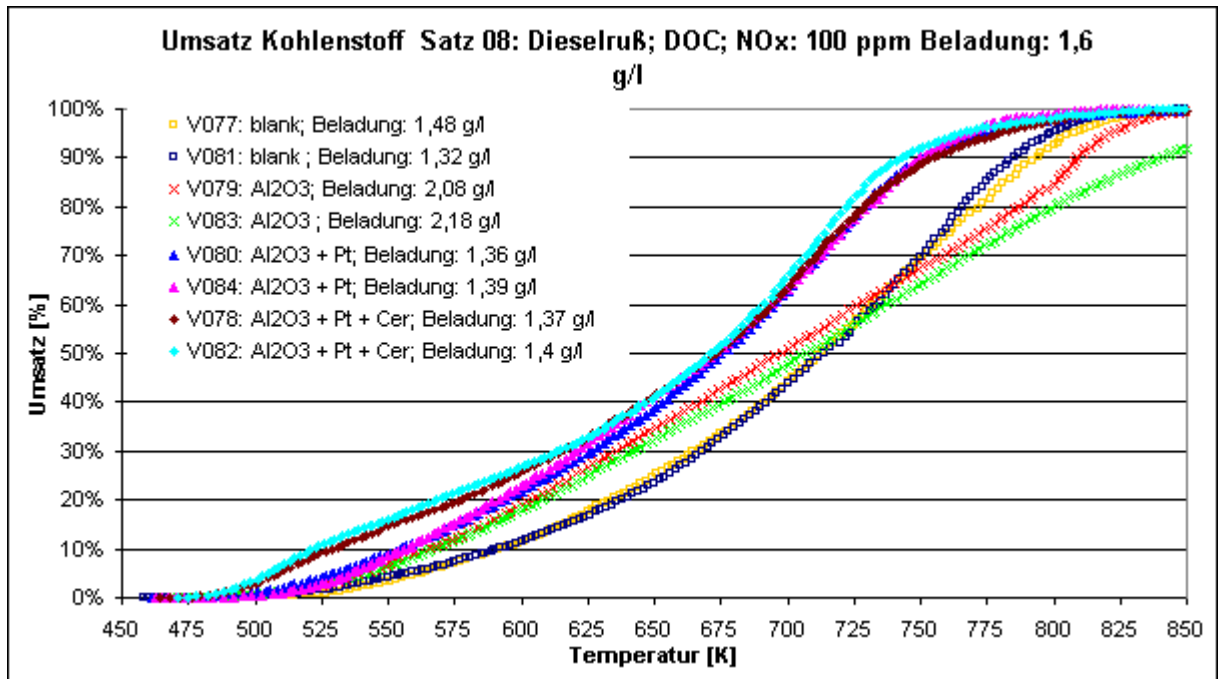


Abbildung 4.20 Umsatz als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 08)

Die Reproduzierbarkeit der Daten ist gut. Die Abweichung der Umsatzes-Kurven als Funktion der Temperatur unter den Proben gleicher Beschichtung ist gering. Folgende Ergebnisse sind hier von Bedeutung. Ab etwa 500 K liegt der Umsatz der Proben mit Platin und Cer in der Beschichtung über dem aller anderen Proben und gleicht sich dann ab etwa 625 K dem Umsatz der Proben mit Platin an. Dies läßt die Deutung zu, daß der Cerzusatz bei tieferen Temperaturen (500 – 625 K) die Rußoxidation durch Bereitstellung von Sauerstoff fördert. Das Platin in der Beschichtung wirkt allein erst ab etwa 650 K deutlich, was man daran erkennen kann, daß ab dieser Temperatur der Umsatz der Proben mit „washcoat“ und Platin deutlich über dem Umsatz der ausschließlich mit „washcoat“ versehenen Proben liegt. Wie erwartet, ist der Umsatz der unbeschichteten Proben zu höheren Temperaturen hin verschoben. Das gilt allerdings nur bis etwa 730 K. Ab dort ist der Umsatz der „washcoat“-Proben geringer als der der Unbeschichteten. Bei diesen Temperaturen spielt die Oxidation des Rußes über aktivierten Sauerstoff eine Rolle. Wie oben beschrieben, kann die stark erhöhte Oberfläche des „washcoat“ zu einer Deaktivierung des in der Gasphase aktivierten Sauerstoffs führen, was den geringeren Umsatz zur Folge hat. Dies ist auch der Grund für die geringen Werte effektiven Geschwindigkeitskonstanten der Proben mit „washcoat“, wie es in der Abbildung 4.21 ersichtlich ist.

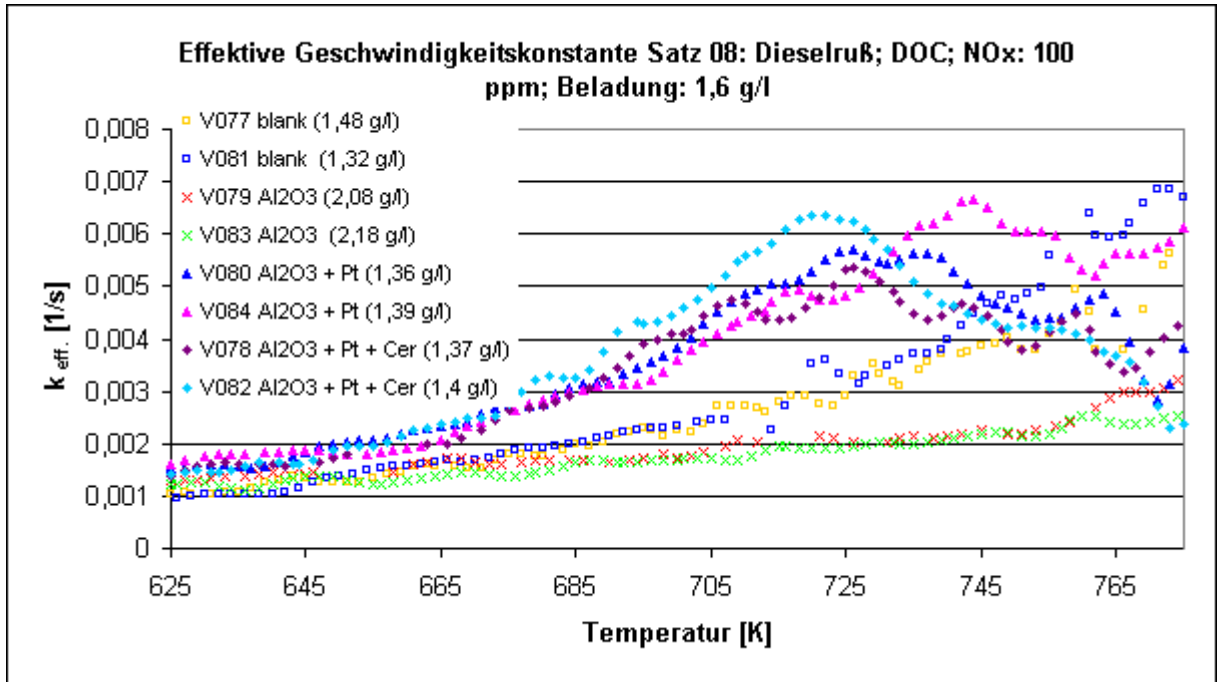


Abbildung 4.21 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 08)

Anhand der effektiven Geschwindigkeitskonstanten (k_{eff}) können die Proben mit Platin nicht von denen mit Platin und Cer unterschieden werden. Erwartungsgemäß liegen die Geschwindigkeitskonstanten der edelmetallhaltigen Proben über denen der übrigen Proben.

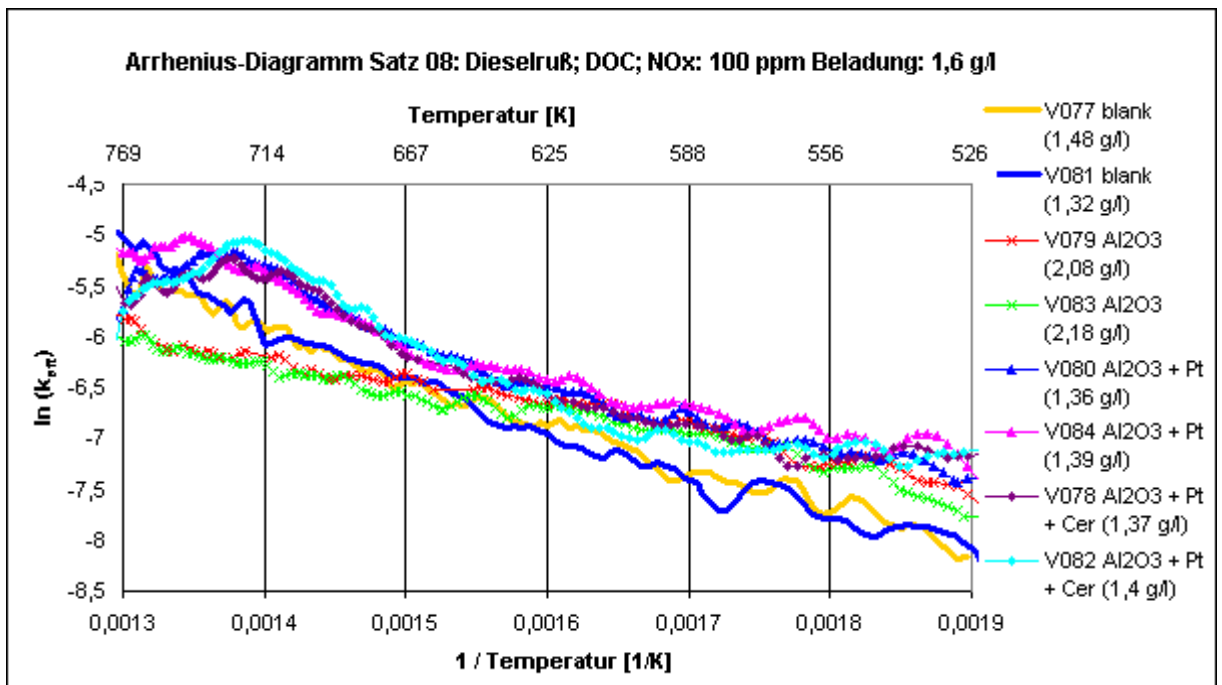
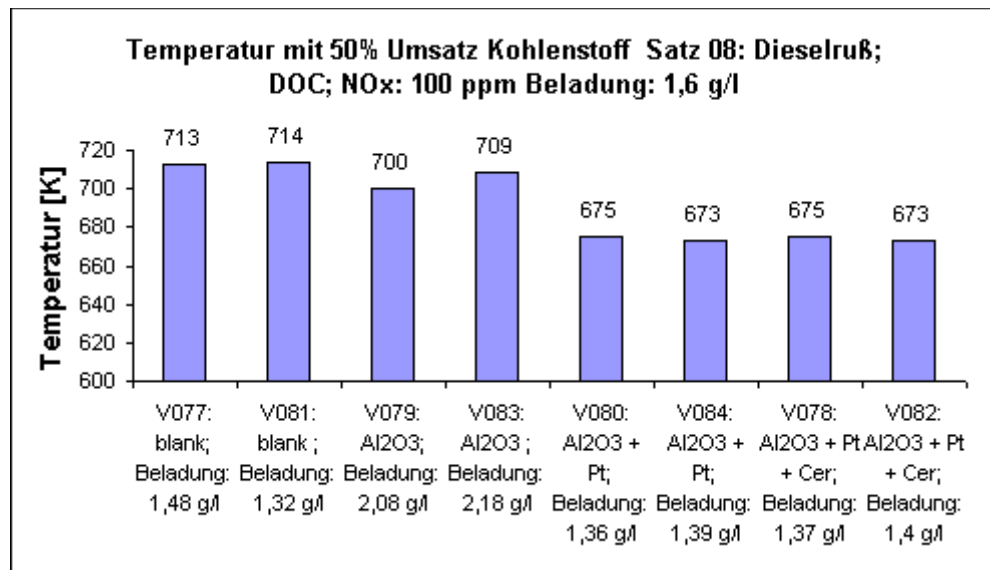


Abbildung 4.22 Arrhenius-Diagramm (Versuche im Satz 08)

Vor allem die edelmetallhaltigen Proben zeigen im Arrhenius-Diagramm wieder eine „sesselförmigen“ Kurvenverlauf, der die Berechnung eine Aktivierungsenergie nicht zuläßt. Die T_{50} -Werte liefern eine weitere Möglichkeit der Charakterisierung.

Abbildung 4.23 T_{50} (Versuche im Satz 08)

Um 35 K wird die T_{50} bei Proben mit Platin in der Beschichtung abgesenkt im Vergleich zu Proben ohne Platin. Auch diese Werte sind gut reproduzierbar, der Unterschied zwischen gleichartigen Proben ist gering.

4.3 Diskussion der Meßergebnisse

Im Folgenden werden die Meßergebnisse verschiedener Messungen mit Dieselruß diskutiert. Dabei wird auf den Einfluß der NO_x-Konzentration auf die Rußoxidation eingegangen. Ein wichtiges Ergebnis der Arbeit muß dabei beachtet werden. Wie auf der Seite 9 erläutert, hat bei der Beladung der Proben auf dem Motorprüfstand offensichtlich schon Rußoxidation bei den edelmetallhaltigen Proben stattgefunden. Der Ruß auf diesen Filtern ist in Folge dessen weniger reaktiv, als der auf den anderen Filtern.

In den Abbildungen 4.24 bis 4.27 ist der Umsatz als Funktion der Temperatur für verschiedene NO_x-Konzentrationen dargestellt. Dabei werden jeweils die Kurven bei gleicher Beschichtung der Probe miteinander verglichen.

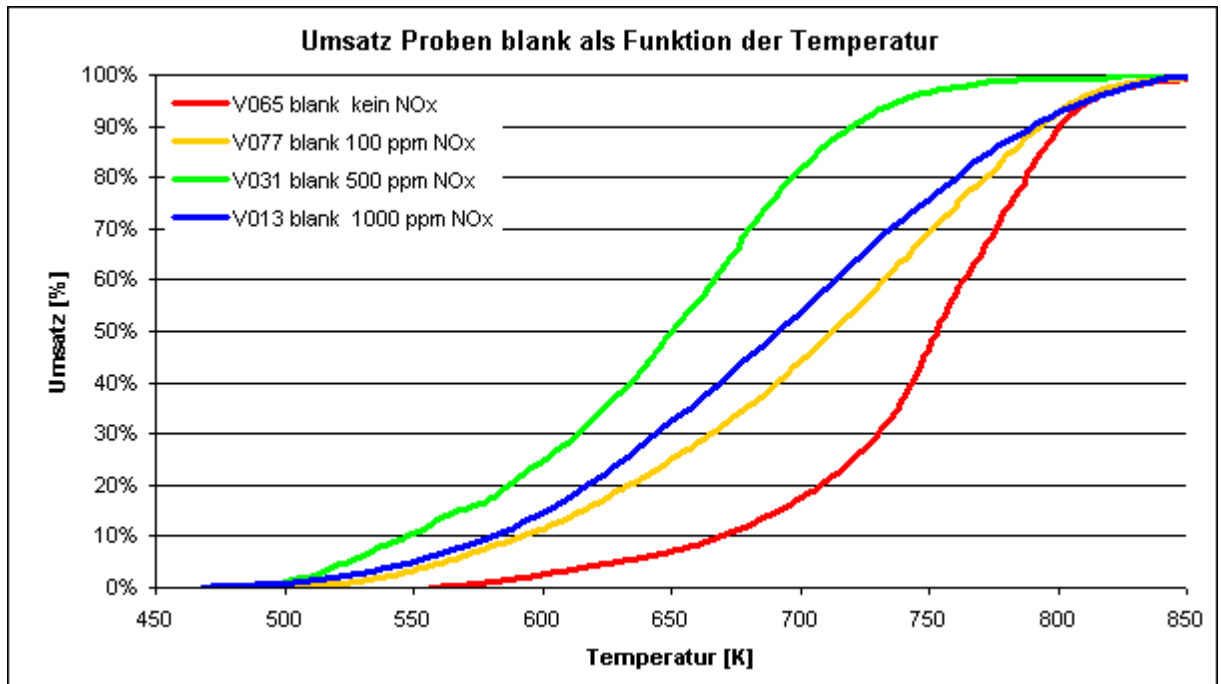


Abbildung 4.24 Umsatz als Funktion der Temperatur für verschiedene NO_x-Konzentrationen bei unbeschichteten Proben

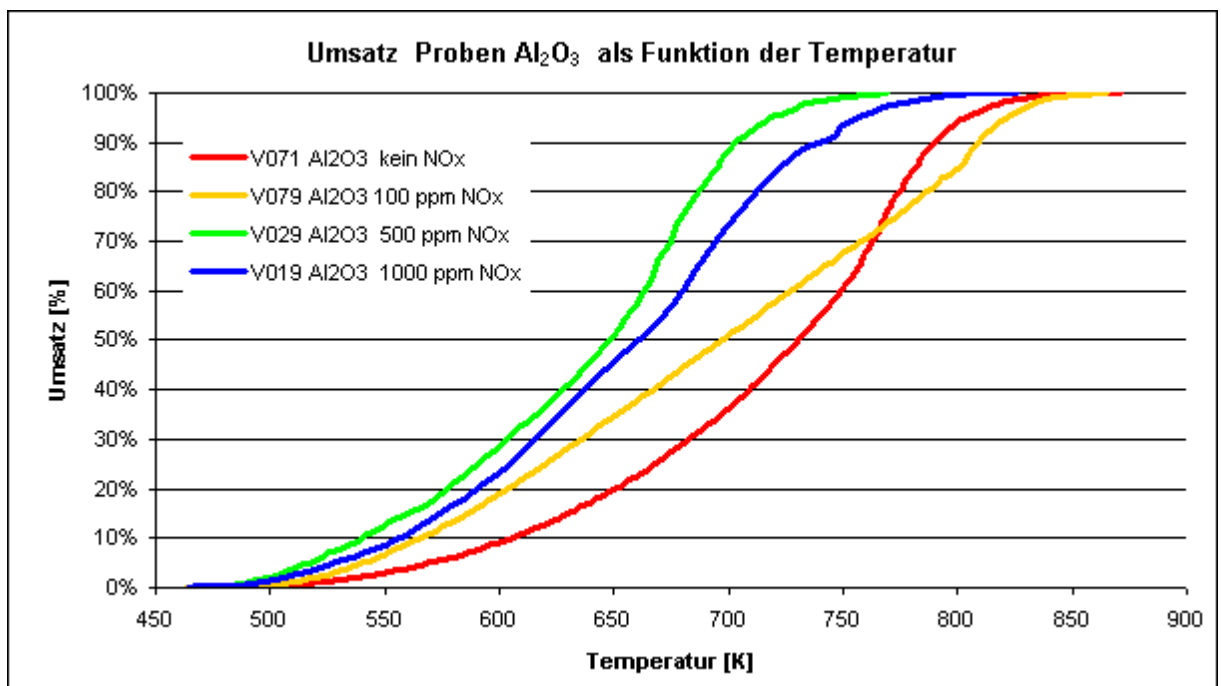


Abbildung 4.25 Umsatz als Funktion der Temperatur für verschiedene NO_x-Konzentrationen bei Proben mit „washcoat“

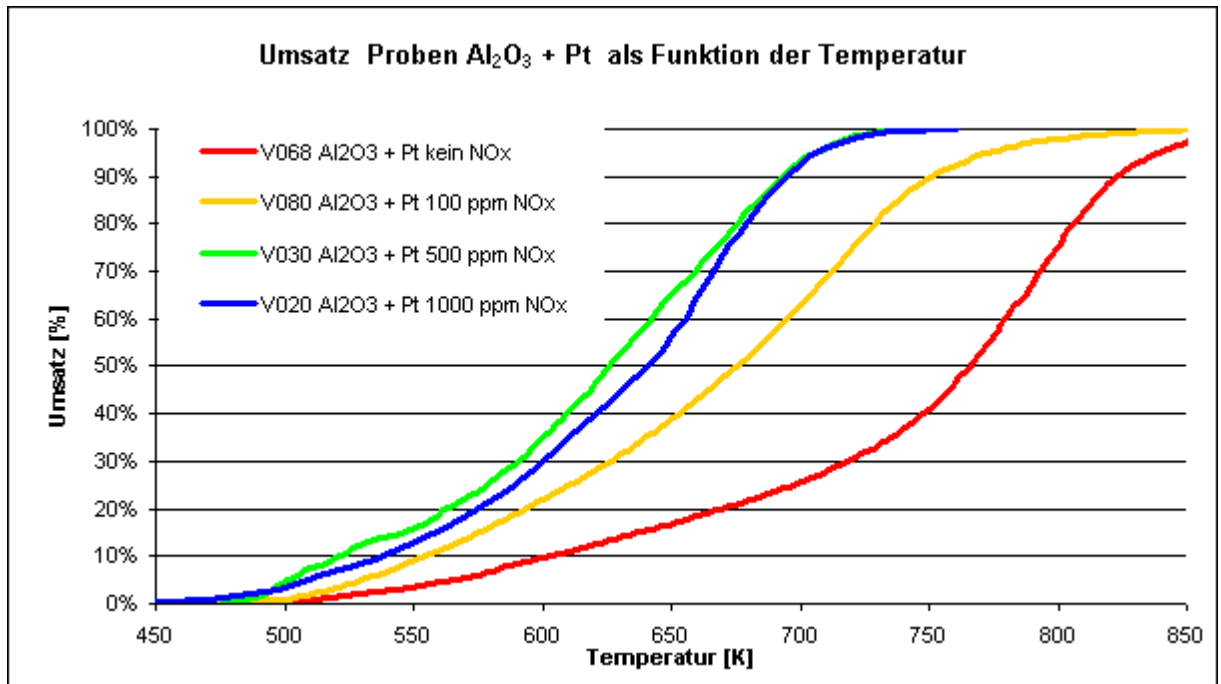


Abbildung 4.26 Umsatz als Funktion der Temperatur für verschiedene NOx-Konzentrationen bei Proben mit „washcoat“ und Platin

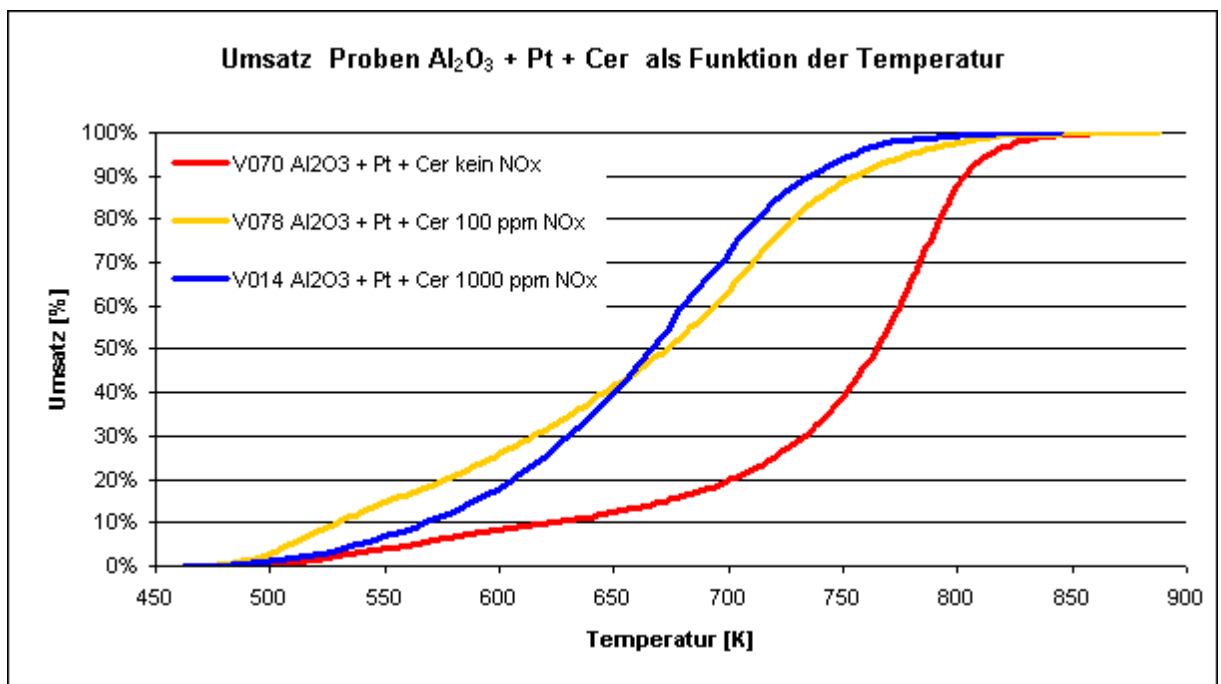


Abbildung 4.27 Umsatz als Funktion der Temperatur für verschiedene NOx-Konzentrationen bei Proben mit „washcoat“ Platin und Cer

Für die Beschichtung „washcoat + Platin + Cer“ wurden keine Versuche mit 500 ppm NOx durchgeführt, daher fehlen die entsprechenden Kurven. Interessant ist die Tatsache, daß die Rußoxidation bei allen übrigen Beschichtungen mit 500 ppm NOx am Besten verläuft, auch wenn der Unterschied zu den Versuchen mit 1000 ppm NOx nicht groß ist.

Ähnlich geht das auch aus den Kurven der „effektive Geschwindigkeitskonstanten“ als Funktion der Temperatur in den Abbildungen 4.28 bis 4.31 hervor.

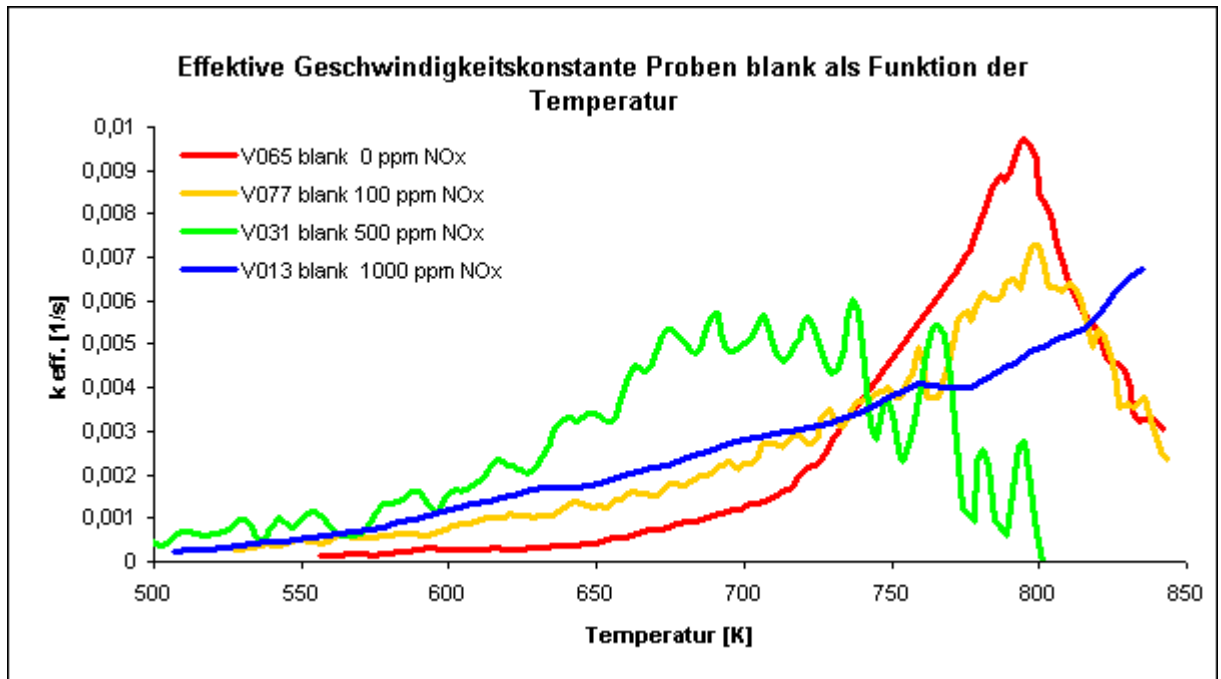


Abbildung 4.28 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur für verschiedene NOx-Konzentrationen bei unbeschichteten Proben

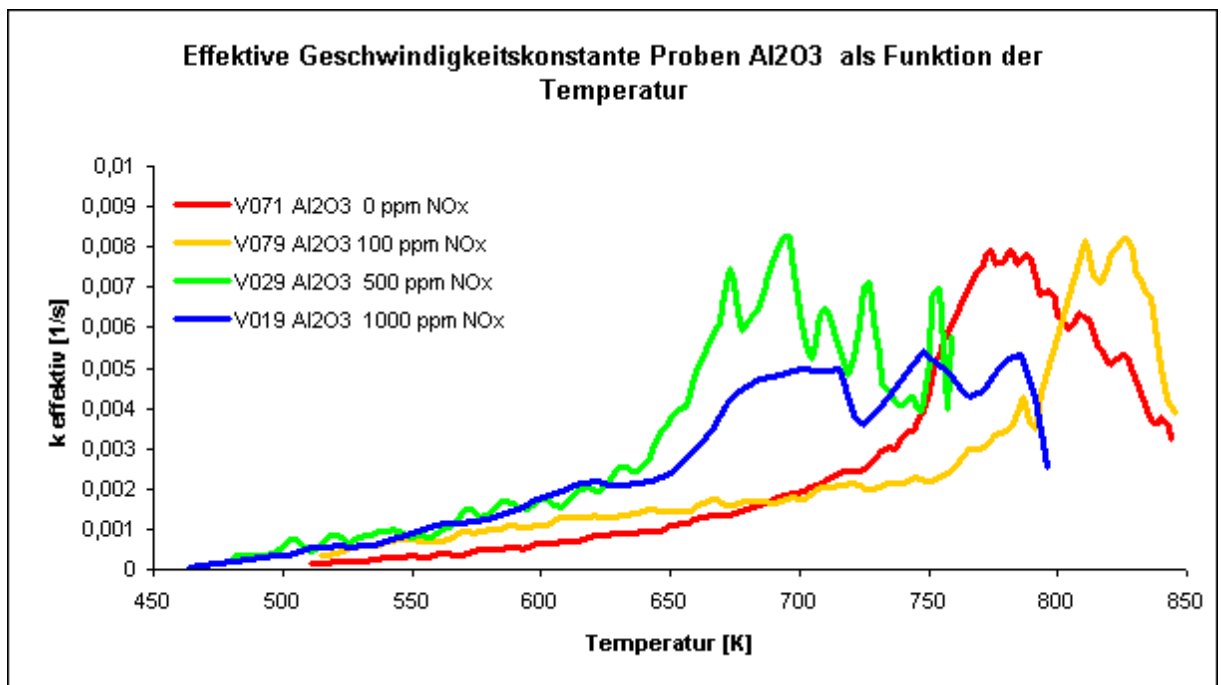


Abbildung 4.29 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur für verschiedene NOx-Konzentrationen bei Proben mit „washcoat“

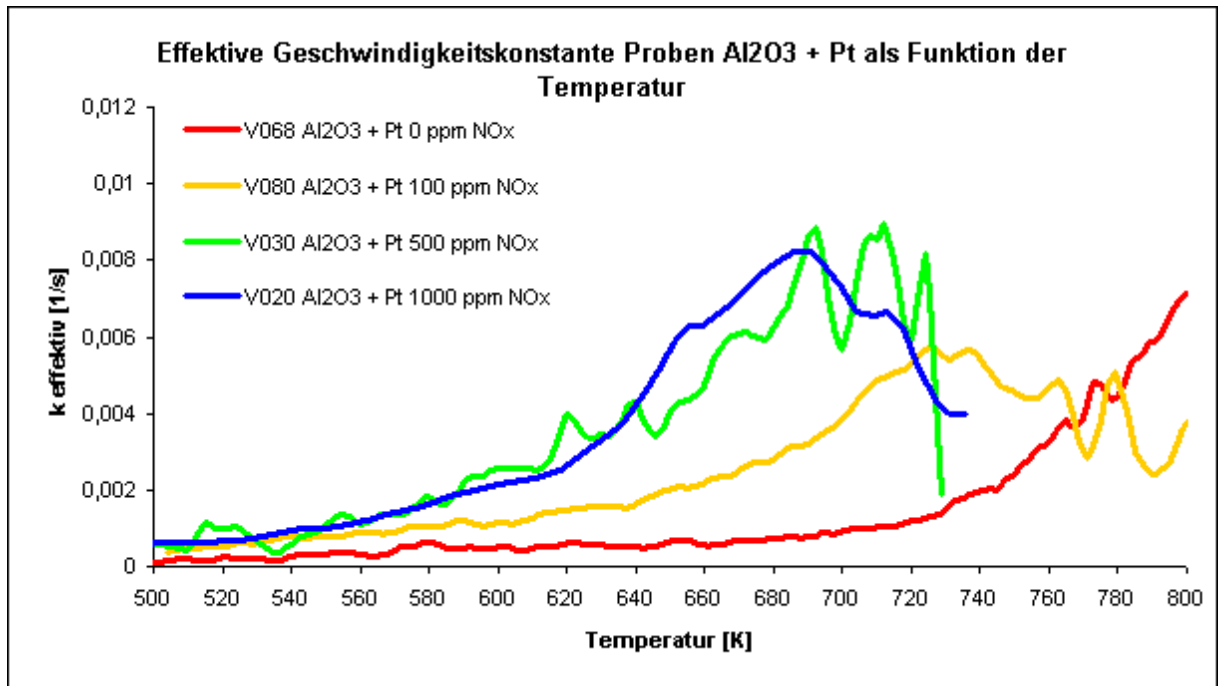


Abbildung 4.30 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur für verschiedene NO_x-Konzentrationen bei Proben mit „washcoat“ und Platin

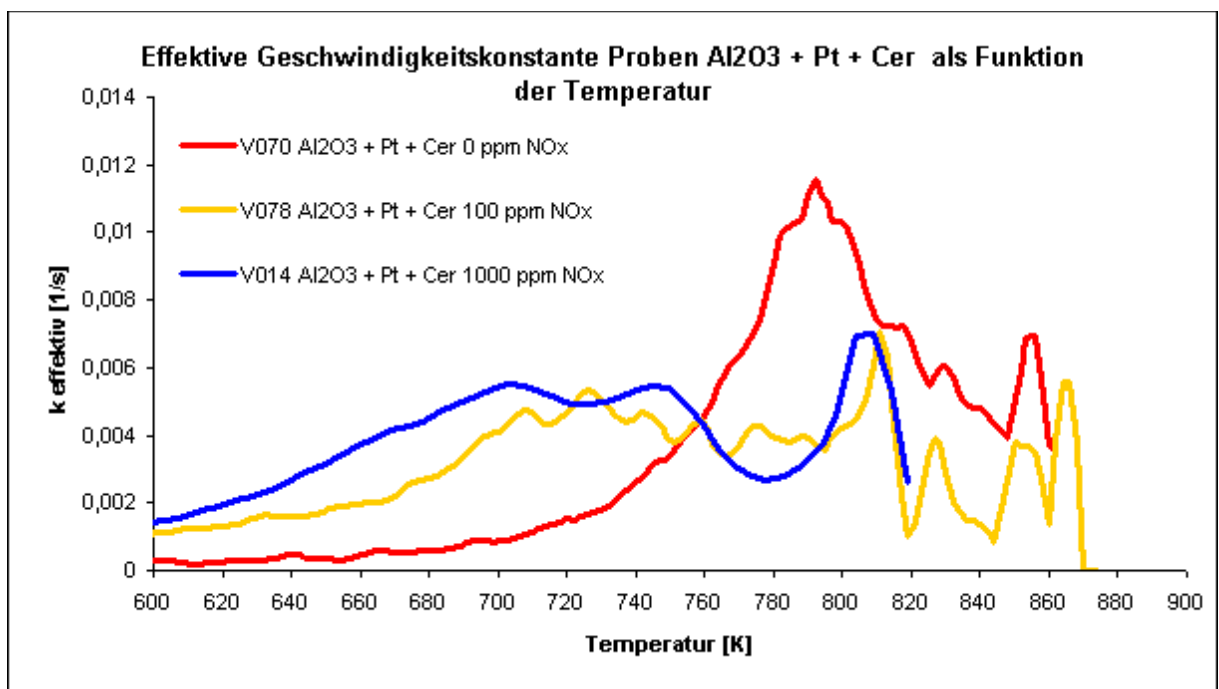


Abbildung 4.31 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur für verschiedene NO_x-Konzentrationen bei Proben mit „washcoat“ Platin und Cer

Es stellt sich heraus, daß das Maximum der Geschwindigkeitskonstanten nur wenig durch die Beschichtung beeinflusst wird. Allerdings stellen sich bei den Proben mit Platin bei niedrigeren Temperaturen bereits höhere Werte für k_{eff} ein.

Daß das Optimum der NO_x-Konzentration bei 500 ppm liegt, wird an den Abbildungen der T_{50} (Abb.

4.32 Bis 4.35) deutlich, da sich hier jeweils die niedrigste T_{50} ergibt.

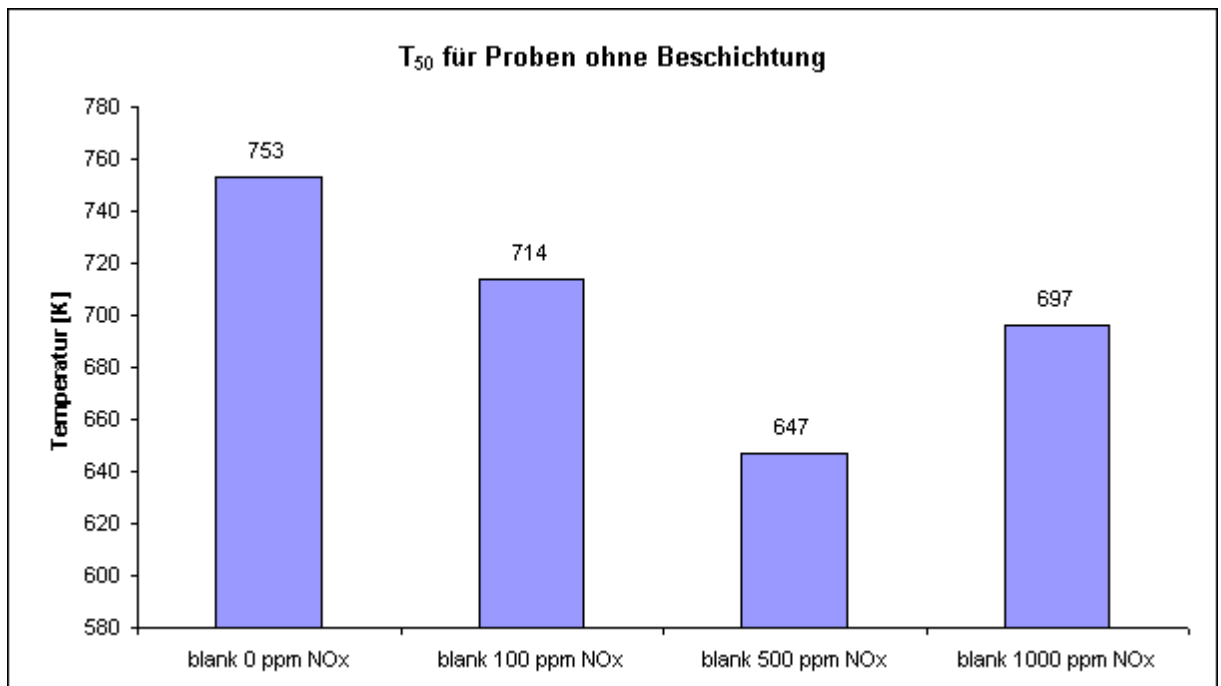


Abbildung 4.32 T_{50} für unbeschichtete Proben bei unterschiedlichen NOx-Konzentrationen

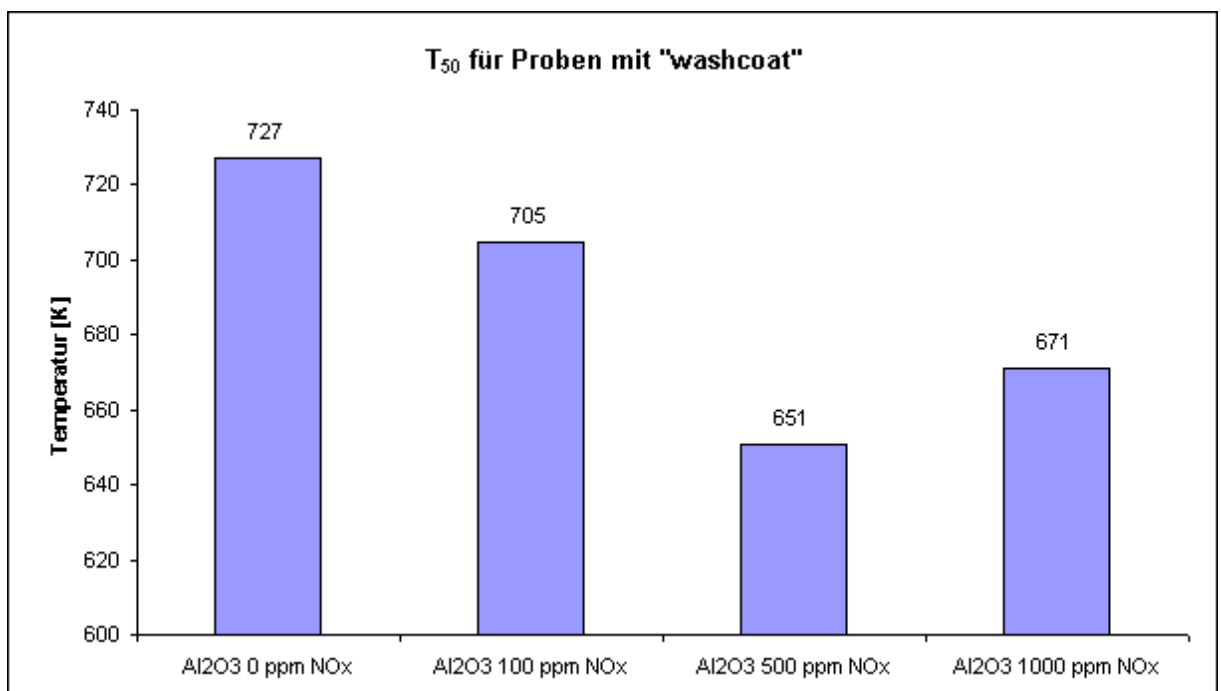


Abbildung 4.33 T_{50} für Proben mit „washcoat“ bei unterschiedlichen NOx-Konzentrationen

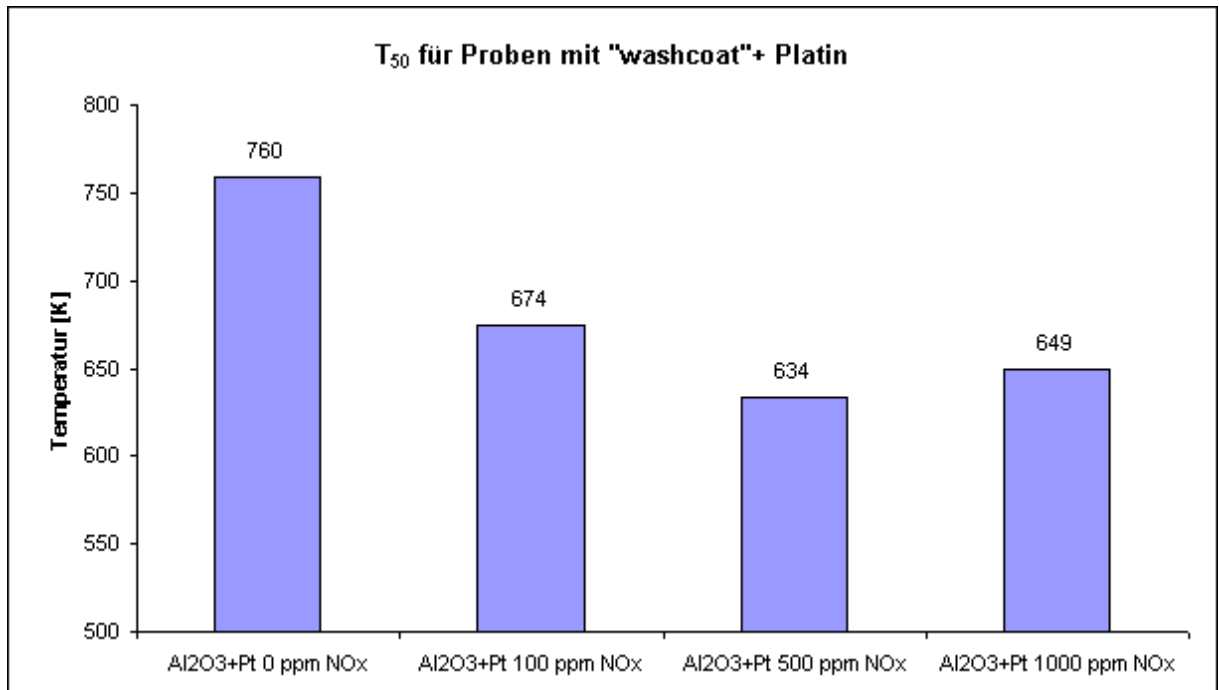


Abbildung 4.34 T₅₀ für Proben mit „washcoat“ und Platin bei unterschiedlichen NO_x-Konzentrationen

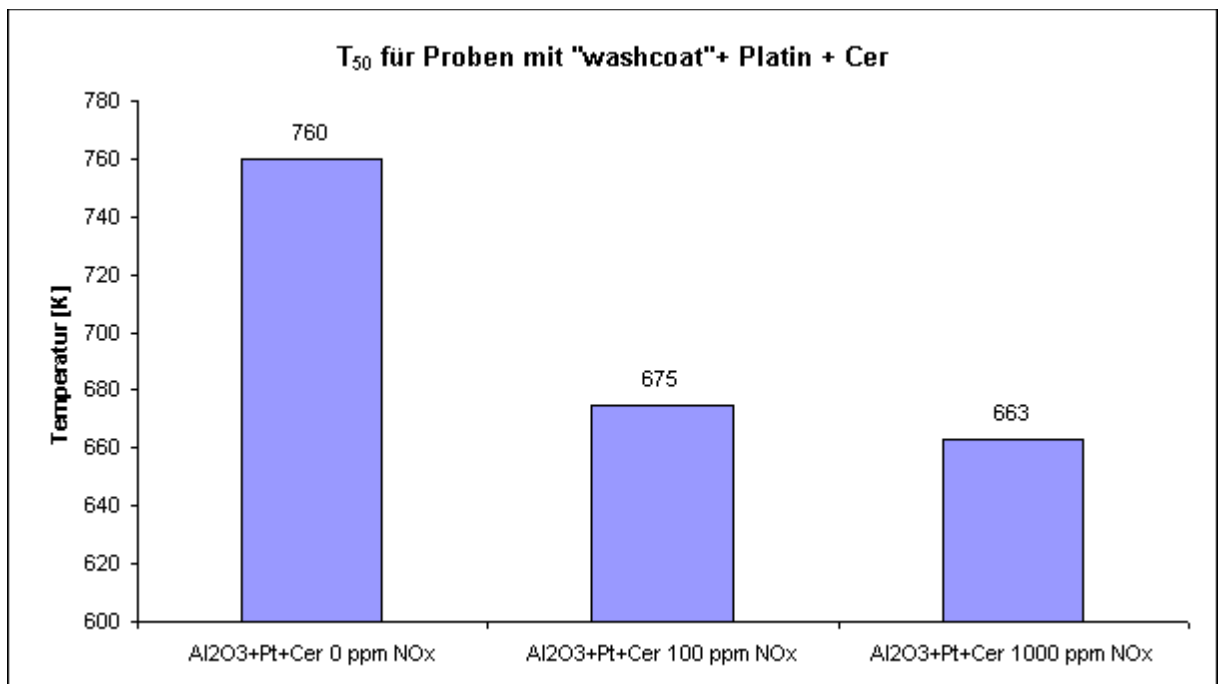
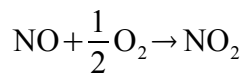


Abbildung 4.35 T₅₀ für Proben mit „washcoat“ Platin und Cer bei unterschiedlichen NO_x-Konzentrationen

Faßt man die dargestellten Zahlen zusammen, so erkennt man, daß zwischen den T₅₀-Werten bei optimaler NO_x-Konzentration (500 ppm) und den T₅₀-Werten ohne NO_x etwa 100 K Differenz auftreten. Daß die Oxidation bei 500 ppm NO_x am Besten verläuft, kann wie folgt erklärt werden. Das Oxidationsmittel NO₂ entsteht durch die Oxidation von NO durch Sauerstoff nach:



Gl. 33

Geht man davon aus, daß die Reaktion mit auf der Oberfläche adsorbiertem O und NO stattfindet, so ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von NO₂ nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus:

$$r_{\text{NO}_2} = k \cdot \frac{K_{\text{NO}} \cdot p_{\text{NO}} \cdot \sqrt{K_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{O}_2}}}{\left(1 + K_{\text{NO}} \cdot p_{\text{NO}} + \sqrt{K_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{O}_2}}\right)^2}$$

Gl. 34

Für den Sauerstoff wird dabei von dissoziativer Adsorption ausgegangen. Rein qualitativ hat der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit der NO₂-Bildung als Funktion der NO-Konzentration nach der Gl. 34 folgendes Aussehen:

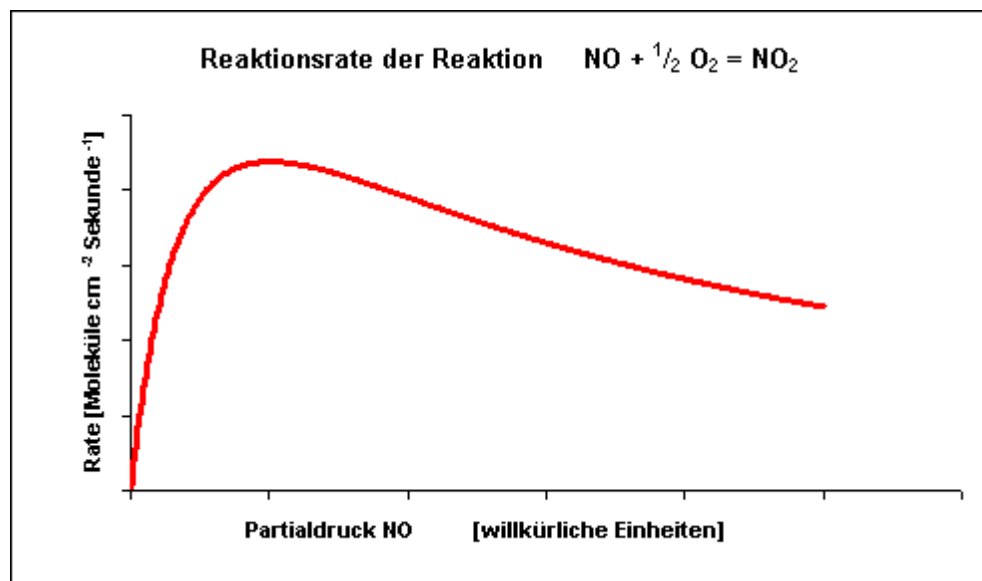


Abbildung 4.36 Reaktionsrate der NO₂-Bildung bei konstantem Sauerstoff-Partialdruck

Damit wird erklärlich, warum eine Erhöhung des Partialdrucks von NO nicht unbedingt zu einer Erhöhung der Bildungsgeschwindigkeit von NO₂ und damit zur Erhöhung der Rußoxidationsrate führen muß. Das Maximum der Kurve in Abbildung 4.36 wird in den hier durchgeführten Untersuchungen in etwa bei den erwähnten 500 ppm NO_x gefunden.

Da die Ruß-Spezies auf den Filtern nicht gleich war (siehe Seite 37), ist ein weitergehender Vergleich der Filterbeschichtungen selbst nicht angebracht.

5 Zusammenfassung

Aufgrund der weiten Verbreitung des Dieselmotors werden zwei Probleme des Dieselmotors zur Zeit aufmerksam untersucht. Das sind die Emissionen an NO_x und Partikeln. In dieser Arbeit wird nur die Verminderung der Partikel-Emissionen untersucht.

Da ein Partikelfilter nach kurzer Betriebsdauer durch die gesammelten Partikel einen hohen Abgasgedruck entwickelt, muß der Filter regeneriert werden. Verschiedene Methoden zur Regeneration von Partikelfiltern werden nach „Aktiven“ und „Passiven“ unterschieden. Die Beschichtung eines Filters mit Katalysatoren (CSF) gehört zu den passiven Strategien. Neben dem Einfluß der Beschichtung auf die Regeneration von Partikelfiltern sollte in dieser Arbeit auch der Einfluß von NO_x auf die Rußoxidation untersucht werden.

Als zentrales Ergebnis der Literaturrecherche kann betrachtet werden, daß die publizierten Ergebnisse aufgrund unterschiedlicher Zielsetzungen, Materialien und Methoden nicht vergleichbar sind.

Es lassen sich in vier Bereichen wesentliche Erkenntnisse aus den durchgeführten Versuchen gewinnen. Das betrifft zunächst die Meß-Anlage und die Auswertung der Versuche. Zum Zweiten konnten Erkenntnisse über die Verwendung von Modellruß als Ersatz für Dieselfuß gewonnen werden. Weiterhin ist der Einfluß der Beladung der Dieselfuß-Filter auf dem Motorprüfstand genauer untersucht worden. Und schließlich konnten Erkenntnisse über den Einfluß der NO_x-Konzentration und in begrenztem Maße auch über den Einfluß der Beschichtung auf die Rußoxidation gewonnen werden.

Es wurde ein funktionsfähiger Labor-Meßplatz entwickelt und aufgebaut. Mit diesem läßt sich die Rußoxidation in realen Filtern, die mit Ruß beladen wurden studieren. Zur Überprüfung der Meßanlage und Auswertemethode wurden Messungen mit Modellruß durchgeführt. Vorteile der Anlage sind insbesondere die Möglichkeit, genau definiertes Prozeßgas zu verwenden, CO und CO₂ als Indikatoren für die Rußoxidation genau und mit hoher zeitlicher Auflösung zu messen und die Temperatur genau zu bestimmen. Diese Art der Messung erlaubt eine erheblich „realitätsnähere“ Betrachtung der Rußoxidation, als beispielsweise die Thermogravimetrie. Mit Abstrichen kann die Anlage auch direkt mit Motorabgas betrieben werden.

Für die Auswertung wurde ein Modell verwendet, das von der Verbrennung kugelförmiger Partikel ausgeht. Es wird auch als „shrinking core“-Modell bezeichnet. Die Auswertung nach einem anderen Modell, in dem der Ruß als ebene Fläche betrachtet wird, die schichtweise abbrennt, brachte keine veränderten Erkenntnisse (siehe: Vergleich der Modelle 1 und 2 auf Seite 17). In dieser Arbeit wurde die Auswertung nach dem realitätsnäheren Modell sphärischer Partikel vorgenommen.

Um unterschiedliche Beschichtungen hinsichtlich ihrer Eignung für die Rußoxidation vergleichen zu können, wurden der Umsatz und die „Effektive Geschwindigkeitskonstante“ der Reaktion als Funktion der Temperatur dargestellt.

Der verwendete Flammruß muß als Modellruß für Dieselfuß als nicht geeignet angesehen werden. Die Verbrennung setzt bei Temperaturen ein, wo Dieselfuß bereits verbrannt ist. Bei den Messungen mit Modellruß wurde festgestellt, daß nur ein Teil des Rußes entsprechend den theoretischen Überlegungen (siehe Seite 17) abbrennt. Es ergeben sich zwei Bereiche im Arrhenius-Diagramm: Einer mit konstanter Temperaturabhängigkeit, für den auch eine Aktivierungsenergie bestimmbar ist. In einem weiteren Bereich ist die Reaktion temperaturunabhängig. In beiden Bereichen werden große Anteile des Rußes verbrannt: etwa 35 – 55 % im temperaturabhängigen Bereich.

Die Rußoxidation mit Sauerstoff als Oxidationsmittel verläuft mit unbeschichteten Proben am besten. Der in der Gasphase aktivierte Sauerstoff wird durch die erhöhte Oberfläche des „washcoat“ deaktiviert (Wandstöße). Eine geringe Verbesserung der Rußoxidation ergibt sich durch die Beschichtung mit Platin bzw. Platin und Cer im Vergleich zu Proben nur mit „washcoat“.

NO_x im Prozeßgas fördert die Rußoxidation, aber nur im Bereich 770 -870 K. Platinbeschichtete Proben sind kaum von Proben mit Platin und Cer zu unterscheiden, aber auf beiden verbrennt Ruß deutlich besser, als auf Proben mit „washcoat“. Außerdem verbrennt durch den NO_x-Zusatz im Prozeßgas ein höherer Anteil des Ruß im temperaturabhängigen Bereich (50 -80 %). Durch 200 ppm NO_x wird die Temperatur des Reaktionsbeginns um etwa 100 K gesenkt, die T₅₀ wird um etwa 25 K früher erreicht.

Die Beladung von je acht Proben mit Dieselruß fand in einem Beladungs-Reaktor im Abgas eines Dieselmotors statt. Die Gastemperatur lag vor Reaktor bei etwa 250-270°C. Dadurch fand während der Beladung insbesondere auf Filtern mit Platin in der Beschichtung schon Oxidation von Ruß statt. In Folge dessen ist der Ruß auf den unterschiedlich beschichteten Filtern nicht mehr der Gleiche.

Dadurch wird in dieser Arbeit bei Messungen ohne NO_x im Prozeßgas eine bessere Dieselrußoxidation bei Proben ohne Platin im Vergleich zu Proben mit Platin gemessen. Für künftige Versuche muß sichergestellt werden, daß auf allen Proben die gleiche Rußmenge und Rußart Verwendung findet. Dies kann durch eine Sammlung des Dieselrußes auf einem neutralen Filter geschehen, der dann auf die unterschiedlichen Filter verteilt wird.

Bei fast allen Versuchen mit Dieselruß wird im Arrhenius-Diagramm eine mehr oder minder „sesselförmige“ Kurve gefunden, anstatt der erwarteten Geraden. Die Berechnung einer „Aktivierungsenergie“ ist nicht sinnvoll möglich. Dies erklärt die große Zahl unterschiedlicher Werte der publizierten „scheinbaren Aktivierungsenergien“. Je nach dem in welchem Temperatur-Intervall die Berechnung durchgeführt wird, ergeben sich stark unterschiedliche Werte. Zudem ist die Dieselrußoxidation mit NO_x ein „komplexes Reaktionssystem“ mit einer Vielzahl von Reaktionen. Die unterschiedliche „Rußsorten“ und ihre Oxidation mit O₂ bzw. die Oxidation mit NO₂ haben je unterschiedliche Aktivierungsenergien, die sich überlagern.

Verglichen werden kann jedoch die „Effektive Geschwindigkeitskonstante“ unterschiedlicher Proben und der empirische „T₅₀-Wert“ (siehe Abbildung 3.6 Seite 18)

Die Beschichtung der Probe (blank, „washcoat“, „washcoat“ und Platin, „washcoat“, Platin und Cer) beeinflusst die „Effektive Geschwindigkeitskonstante“ nicht signifikant. Wenn 500 ppm NO_x im Prozeßgas vorhanden sind, wird die „Effektive Geschwindigkeitskonstante“ im Vergleich zu Versuchen ohne NO_x etwa verdoppelt bis verdreifacht. Bei festem Sauerstoff-Partialdruck (10% O₂ im Prozeßgas) ist 500 ppm der optimale NO_x-Gehalt für die Rußverbrennung.

Bei 500 ppm NO_x im Prozeßgas wird die T₅₀ um etwa 100 K abgesenkt. Platin in der Beschichtung senkt die T₅₀ um etwa 35 K. Allerdings ist der Vergleich der Proben mit Platin und der Proben ohne Platin durch den während der Beladung veränderten Ruß nur begrenzt aussagekräftig.

Eine genau definierte Versuchsführung und Auswertung wäre notwendig, um die Aussagen aus den unterschiedlichen Arbeitsgruppen tatsächlich vergleichen zu können. So ist zum Beispiel für die Messung von Partikelemissionen durch die EPA ein sehr genau definiertes Verfahren festgelegt worden. Ein möglicher Ansatz dazu ist in dieser Arbeit beschrieben.

6 Anhang

6.1 Abkürzungen

CSF	coated soot filter	beschichteter Partikelfilter
DOC	diesel oxidizing catalyst	Diesel-Oxidations Katalysator
DPF	Diesel particle filter	(unbeschichteter) Diesel-Partikelfilter
E _a	Aktivierungsenergie	
EPA	Environment Protection Agency	Umweltschutz-Behörde der USA
FT-IR	Fourier-Transformations-Infra-Rot-Spektrometer	
FTP	federal test procedure	Testverfahren der US-Bundesbehörden
IDI	indirect injection	indirekte Einspritzung
MFC	mass flow controller	Massendurchfluß-Regler
MFM	mass flow meter	Massendurchfluß-Messer
NEDC	new european driving cycle	Neuer Europäischer Test-Zyklus
Nfz	Nutzfahrzeuge	
NO _x	Stickoxide	
Pkw	Personenkraftwagen	
SAE	Society of automotive engineers	Vereinigung der Automobil-Ingenieure
T _B	Temperatur des Reaktionsbeginns	
T _E	Temperatur des Reaktionsendes	
TGA	Thermogravimetrische Analyse	
T _M	Temperatur des Reaktionsmaximums	
TPO	Temperatur-Programmierte Oxidation	
VOC	volatile organic compounds	flüchtige organische Verbindungen

6.2 Literaturverzeichnis

- 1: Neeft, J.P.A.; Makkee, M.; Moulijn, J.A., Diesel particulate emission control, Fuel Processing Technology , 47, 1-69, 1996
- 2: k.A., Future Diesel, Umweltbundesamt, UBA-I 3.2, , 2003
- 3: Fritz, A. Pitchon, V., The current state of research on automotive lean NO_x catalysis, Appl. Catalysis B: Environmental, 13, 1-25, 1997
- 4: Mauderly, J.L., Diesel exhaust, in: Lippmann, M. Environmental Toxicants., Van Nostrand-Reinhold, New York, 119-162, 1992
- 5: Dockery, D.W.; Schwartz, J.; Spengler, J.D., Air pollution and daily mortality: associations with particulates and acid aerosols, Environ. Res. , 59, 362, 1992
- 6: Oberdörster, G. Gelein, R. Ferin, J. Weiss, B. , Association of Particulate Air Pollution an Acute Mortality: Involvement of ultrafine Particles, Dept. of Environmental Medicine Univ. of Rochster, NewYork, , , 1995

- 7: Koltsakis, G.C.; Stamatelos, A.M., Modes of catalytic regeneration in Diesel particulate filters, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 4155-4165, 1997
- 8: Kallenbach, J., Entwicklung eines Partikelfilters für Nutzfahrzeug-Dieselmotoren und Untersuchung des Beladungsverhaltens unter besonderer Berücksichtigung der flüchtigen Phase der Partikel, 1996
- 9: Lepperhoff, G.; Lüders, H.; Barthe, P.; Lemaire, J., Quasi-continuous particle trap regeneration by cerium-additives, *Diesel Exhaust After-treatment SAE SP-1073*, Nr. 950369, 91, 1995
- 10: Pauli, E., Regenerationsverhalten monolithischer Partikelfilter, 1986
- 11: Tan, J.C. Opris, C.N. Baumgard, K.J. Johnson, J.H., A study of the regeneration process in Diesel particulate traps using a copper fuel additive, *SAE SP-1140*, Nr.960136, 84, 1996
- 12: Hoffmann, U.; Ma, J., Study on regeneration of diesel particulate filter using a laboratory reactor, *Chem. Eng. Technol.*, 13, 241-251, 1990
- 13: Lüders, H.; Stommel, P.; Backes, R., Applications for the regeneration of diesel particulate traps by combining different regeneration systems, *SAE SP 9704xx*, 127, 1997
- 14: Hawker, P. Hüthwohl, G. et al., Effect of a continuously regenerating Diesel particulate filter on non-regulated emissions and particle size distribution, *SAE, SP-980189*, 37, 1998
- 15: Rieckmann-Völker, T., Zur Frage der katalytischen Abgasreinigung von Dieselaggregate, *Clausthaler Umweltinstitut, CUTEC*, 1993
- 16: Jelles, S.J., Diesel exhaust aftertreatment - development of catalytic systems for diesel particulate oxidation, 1999
- 17: Koltsakis, G.C.; Stamatelos, A.M., Catalytic Automotive Exhaust aftertreatment, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 23, 1-39, 1997
- 18: Jelles, S.J.; Krul, R.R.; Makkee, M.; Moulijn, J.A., The influence of NO_x on the oxidation of metal activated diesel soot, *Catalysis Today*, 53, 623-630, 1999
- 19: Dinesen, J.; Nissen, S.S.; Christensen, H., Electrochemical Diesel particulate filter, *SAE*, 980547, 197-201, 1998
- 20: Mayer, A.; Emig, G.; Gmehling, B.; Popovska, N.; Hölemann, K.; Buck, A., Passive regeneration of catalyst coated knitted fiber diesel particulate traps, *SAE*, 960138, S. 123-131, 1996
- 21: Neeft, J.P.A.; Pruissen, O.P.v.; Makkee, M.; Moulijn, J.A., Catalytic oxidation of diesel soot: catalyst development, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 96 (Capoc III), 549, 1995
- 22: Kroon, G., Untersuchung zur Verminderung der Partikelemission im dieselmotorischen Abgas durch Partikelfilter, 1984
- 23: vanDoorn, J. Varloud, J. Meridaudeau, P. Perrichon, V.; Chevrier, M.; Gauhtier, C., Effect of support materials on the catalytic combustion of diesel soot particulates, *Appl. Catal. B: Environmental*, 1, 117-127, 1992
- 24: Cooper, B.J.; Thoss, J.E., Role of NO in Diesel particulate emission control, *SAE-SP-775*, Nr. 890404, 171-183, 1989
- 25: Cataluna, R.; Arcoya, A.; Seoane, X.L.; Martinez, A.; Coronado, J.M.; Conesa, J.C.; Soria, J.; Petrov, L.A., Effect of the CeO₂ dispersion on alumina on its reactivity for CO and NO conversion, *Catal. & Automotive Poll. Contr.*, Capoc III, *Sud. Surf. Sci. & Catal. Vol. 96*, 1995
- 26: Ahlström, A.F.; Odenbrand, C.U.I., Combustion characteristics of soot deposits from diesel engines, *Carbon*, Vol. 27 Nr. 3, 475-483, 1989
- 27: Ciambelli, P.; Corbo, P.; Parrella, P.; Scialo, M.; Vaccaro, S., Catalytic oxidation of soot from diesel exhaust gases. 1. Screening of metal oxide catalysts by TG-DTG-DTA analysis, *Thermochimica Acta*, 162, 83-89, 1990

- 28: Ciambelli, P.; Parrella, P.; Vaccaro, S., Kinetics of soot oxidation on potassium-copper-vanadium catalyst, *Stud. Surf.Sci.* 71, *Catal. & Automot. Pol. Contr.* II, 323-335, 1991
- 29: Ciambelli, P.; Corbo, P.; Gambino, M.; Palma, V.; Vaccaro, S., Catalytic combustion of carbon particulate, *Catalysis Today*, 27, 99-106, 1996
- 30: Ahlström, A.F.; Odenbrand, C.U.I., Catalytic combustion of soot deposits from diesel engines, *Applied Catalysis*, 60, 143-156, 1990
- 31: Du, Z.; Sarofim, A.F.; Longwell, J.P., Kinetic measurement and modeling of carbon oxidation, *Energy&Fuels*, 5, 214-221, 1991
- 32: Summers, J.C.; vanHoutte, S.; Psaras, D., Simultaneous control of particulate and NO_x emissions from diesel engines, *Appl.Catal.B: Environmental*, 10, 139-156, 1996
- 33: Gray, P.G.; Do, D.D., Modeling of the interaction of nitrogen dioxide with activated carbon. II. Kinetics of reaction with pore evolution, *Chem. Eng. Commun.*, Vol. 125, 109-120, 1993
- 34: Gilot, P.; Bonnefoy, F.; Marcuccilli, F.; Prado, G., Determination of kinetic data for soot oxidation. Modeling of competition between oxygen diffusion and reaction during thermogravimetric analysis, *Combustion and Flame*, 95, 87-100, 1993
- 35: Lahaye, J.; Boehm, S.; Chambrion, P.; Ehrburger, P., Influence of Cerium oxide on the formation and oxidation of soot, *Combustion and Flame*, 104, 199-207, 1996
- 36: Neeft, J.P.A.; Nijhuis, T.X.; Smakman, E.; Makkee, M.; Moulijn, J.A., Kinetics of the oxidation of diesel soot, *Fuel*, Vol. 76 Nr. 12, 1129-1136, 1997
- 37: Lur'e, B.A.; Mikhno, A.V., Interaction of NO₂ with soot, *Kinetics and Catalysis*, Vol. 38 No. 4, 490-497, 1997
- 38: Ciambelli, P.; Plama, V.; Russo, P.; Vaccaro, S., Catalytic ceramic filter for Diesel soot removal: preliminary investigations, *Catalysis and automot. poll. control IV*, *Stud. Surf. Sci. Catalysis* Vol. 116, 635-644, 1998
- 39: Zaghib, K.; Song, X.; Kinoshita, K., Thermal analysis of the oxidation of natural graphite: isothermal kinetic measurements, *Thermochimica Acta*, 371, 57-64, 2001
- 40: Ciambelli, P.; Palma, V.; Vaccaro, S., Low temperature carbon particulate oxidation on a supported Cu/V/K catalyst, *Catalysis Today*, 17, 71-78, 1993
- 41: Shangguan, W.F.; Teraoka, Y.; Kagawa, S., Kinetics of soot-O₂, soot-NO and soot-O₂-NO reactions over spinel-type CuFe₂O₄ catalyst, *Appl. Catal. B: Environmental*, 12, 237-247, 1997
- 42: Yezerets, A.; Currier, N.W.; Eadler, H.; Popuri, S.; Suresh, A., Quantitative flow-reactor study of diesel soot oxidation process, *SAE*, 2002-01-1684, 95-101, 2002
- 43: Higgins, K.J.; Jung, H.; Kittelson, D.B.; Roberts, J.T.; Zachariah, M.R., Kinetics of diesel nanoparticle oxidation, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 1949-1954, 2003
- 44: Haralampous, O.A.; Koltsakis, G.C.; Samaras, Z.C.; Vogt, C.-D.; Ohara, E.; Watanabe, Y.; Mizutani, T., Reaction and diffusion phenomena in catalyzed diesel particulate filters, *SAE*, 2004-01-0696, , 2004
- 45: Mul, G. Zhu, W. Kapteijn, F. Moulijn, J.A., The effect of No_x and CO on the rate of transition metal oxide catalyzed carbon black oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 17, 205-220, 1998
- 46: Farauto, R.J.; Heck, R.M., , *Catal. Today*, 51, 351-360, 1999
- 47: Mul, G., Catalytic Diesel Exhaust Purification – A DRIFT Spectroscopic and mechanistic study of soot oxidation, 1997
- 48: Lahaye, J.; Soulard, P.; Dentzer, J.; Ehrburger, P., Comparison between oxygen chemisorption and carbon gasification at moderate temperature, *J.Chim.Phys.*, 90, 139-149, 1993

6.3 Grafische Darstellungen

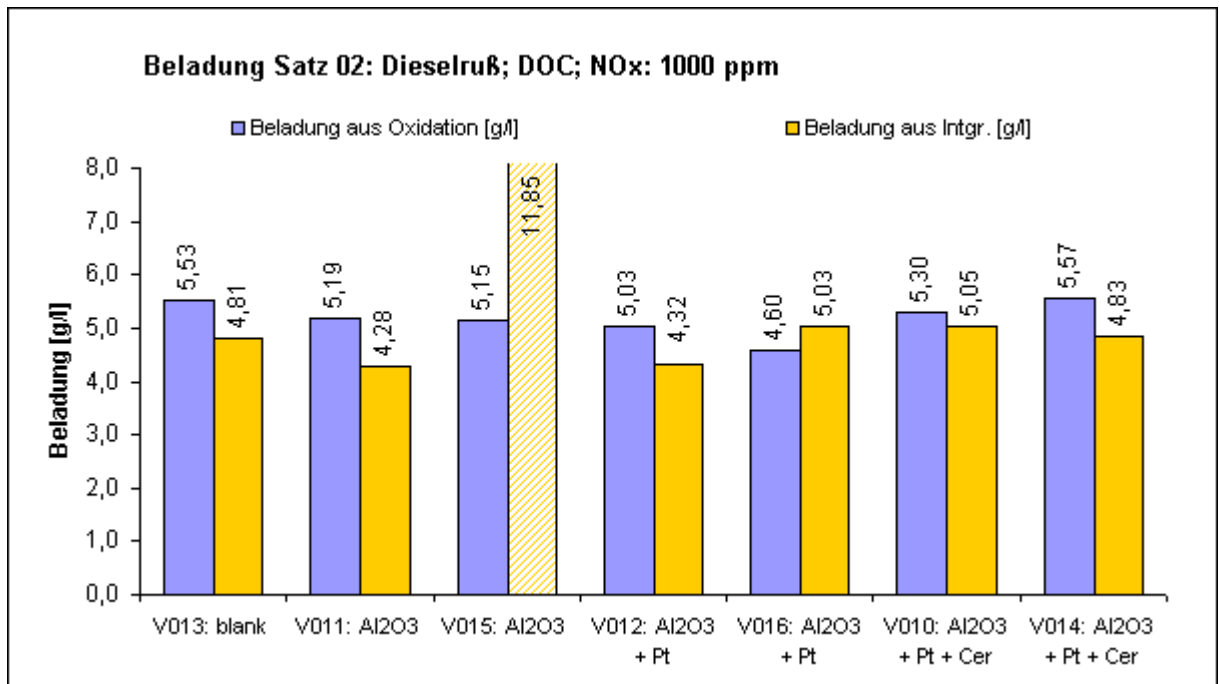


Abbildung 6.1 Beladung für die Proben im Satz 02

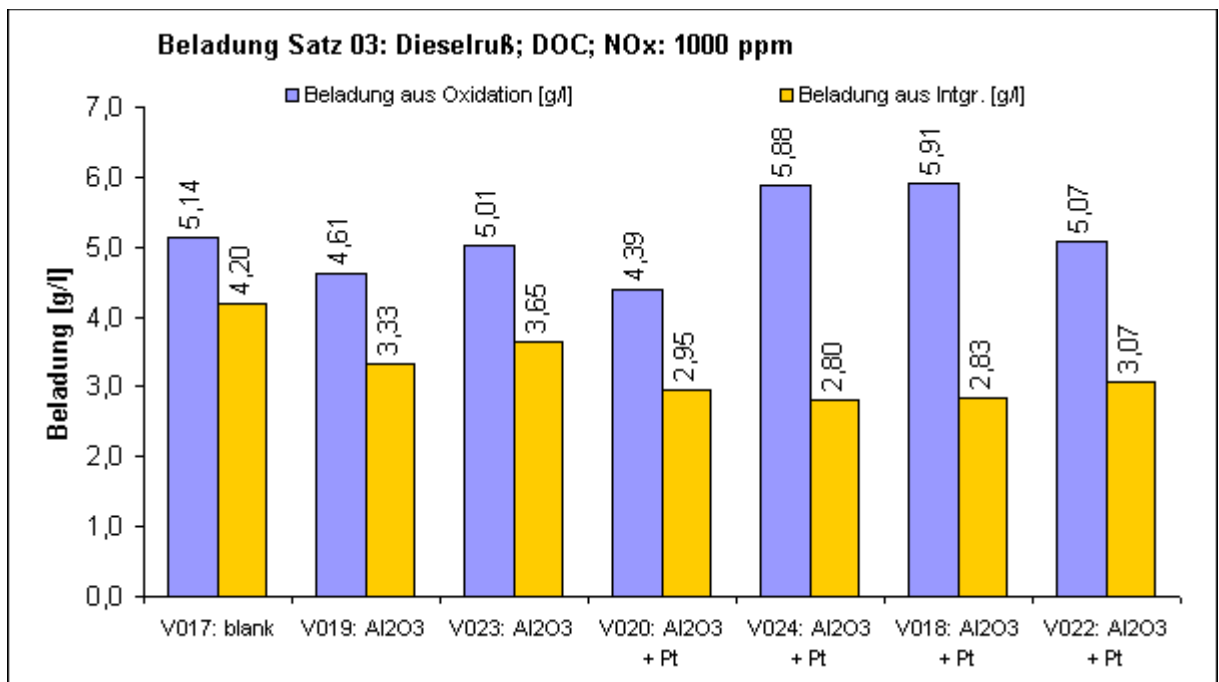


Abbildung 6.2 Beladung für die Proben im Satz 03

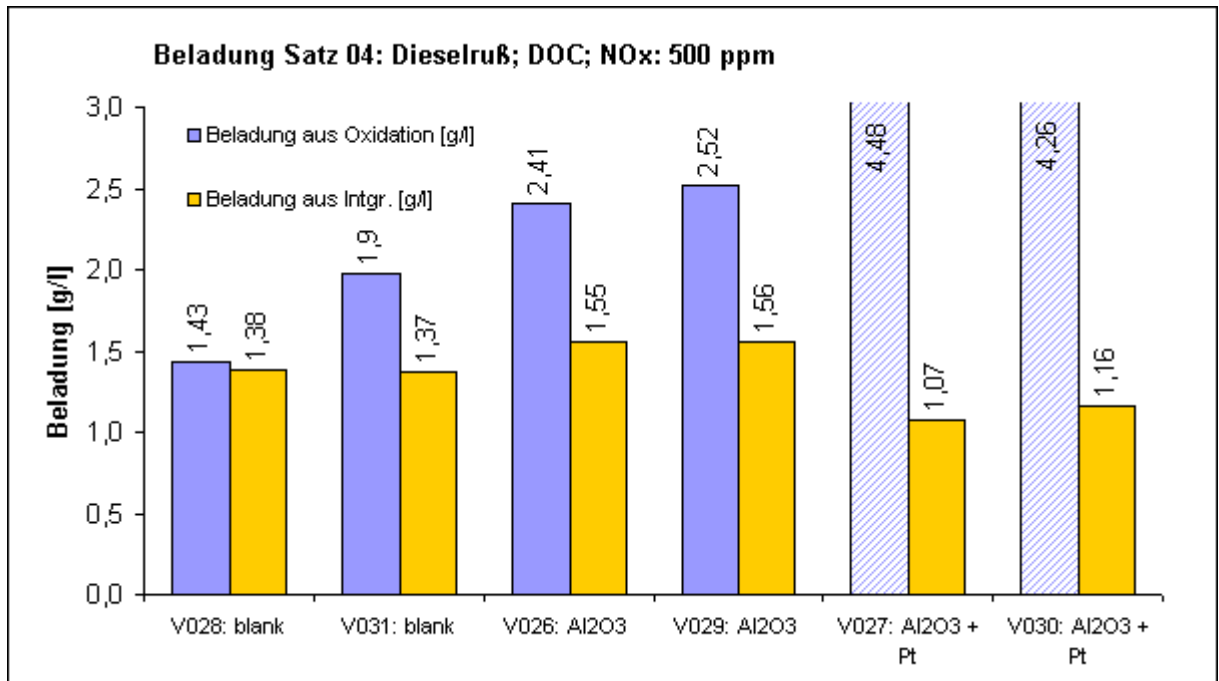


Abbildung 6.3 Beladung für die Proben im Satz 04

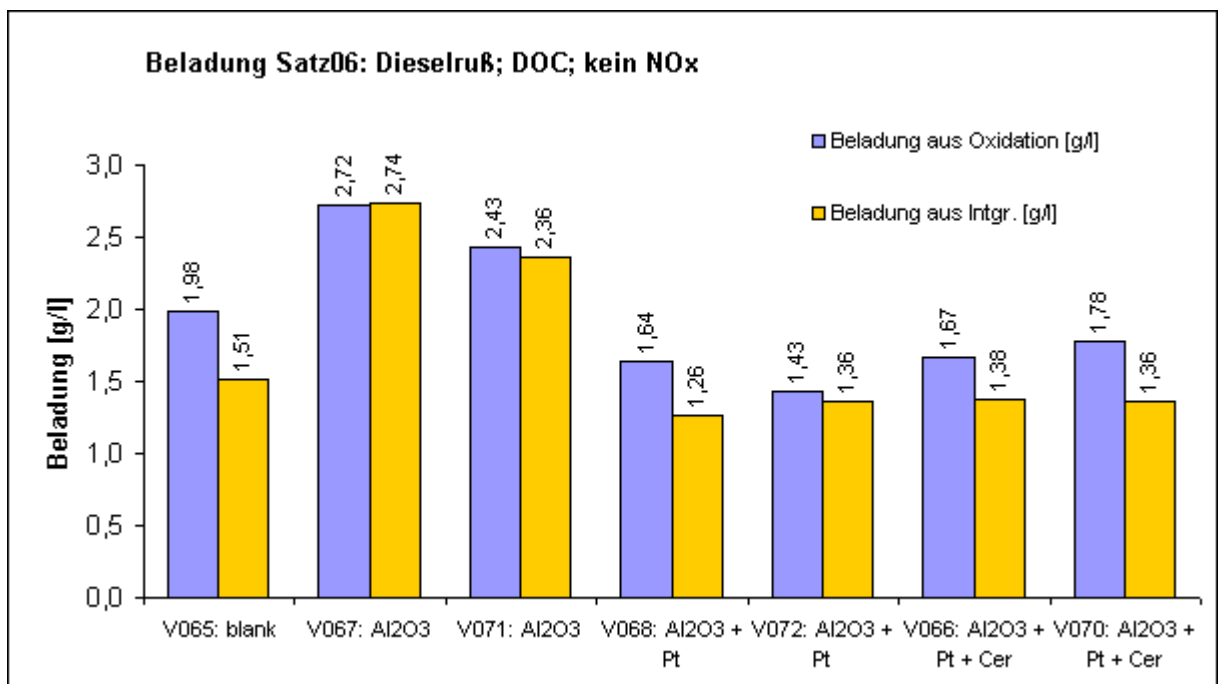


Abbildung 6.4 Beladung für die Proben im Satz 06

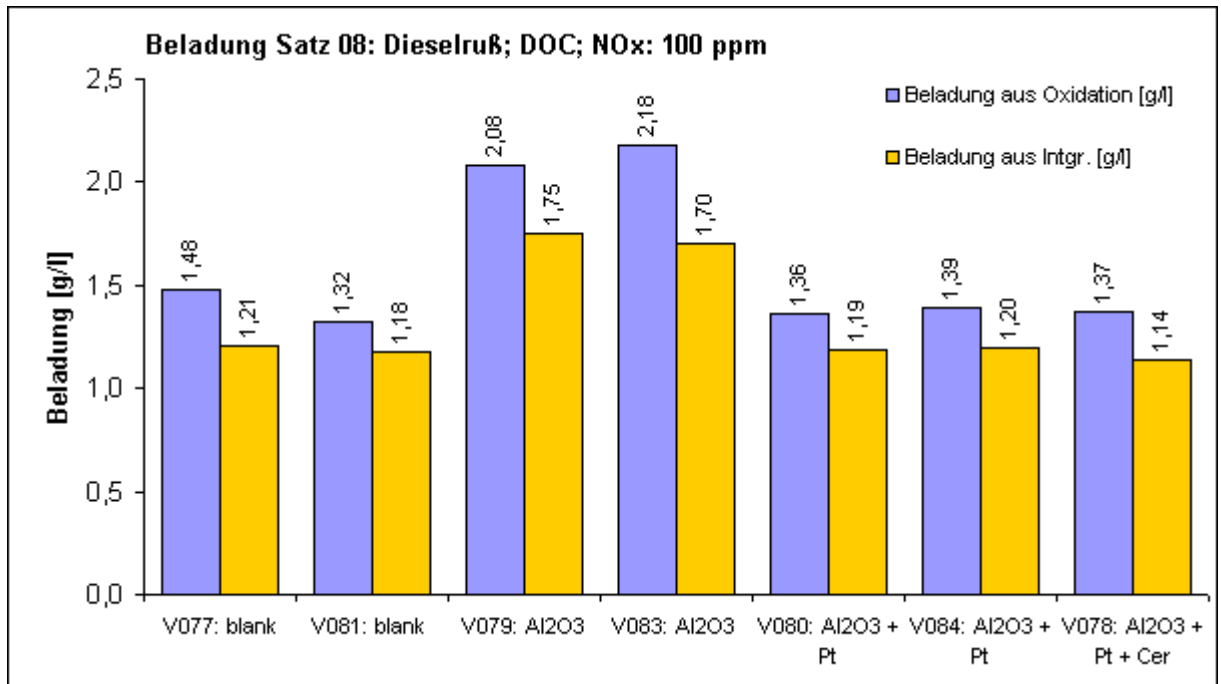


Abbildung 6.5 Beladung für die Proben im Satz 08

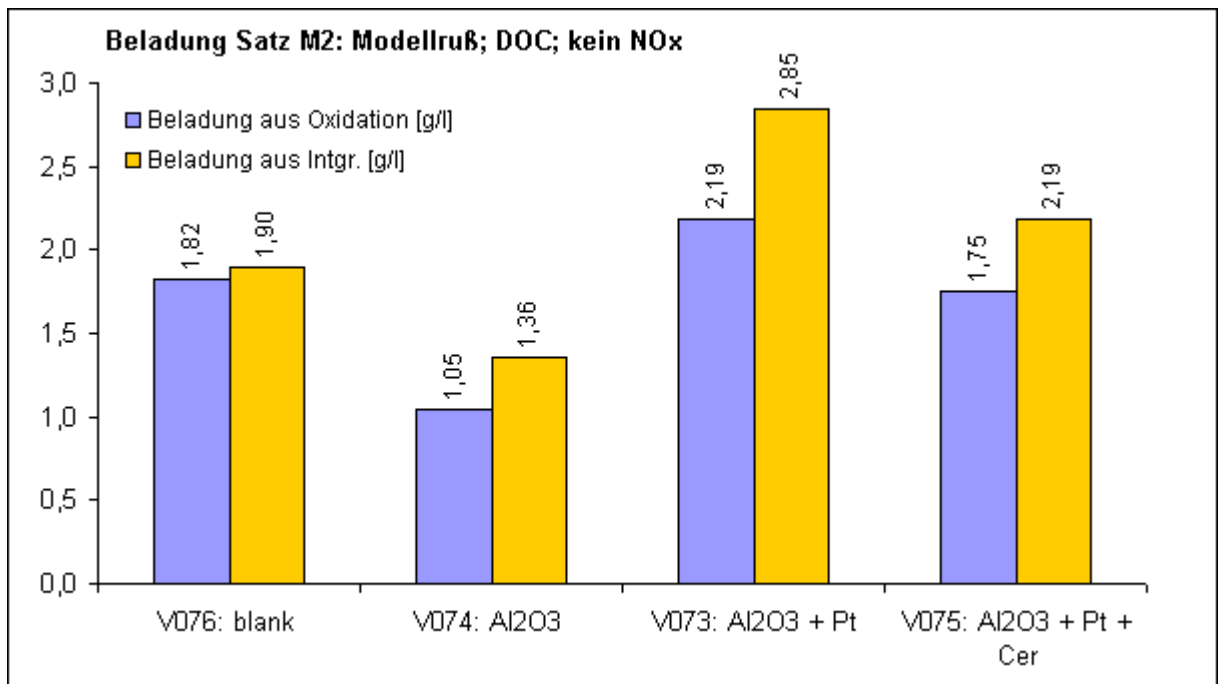


Abbildung 6.6 Beladung für die Proben im Satz Modellruß 2

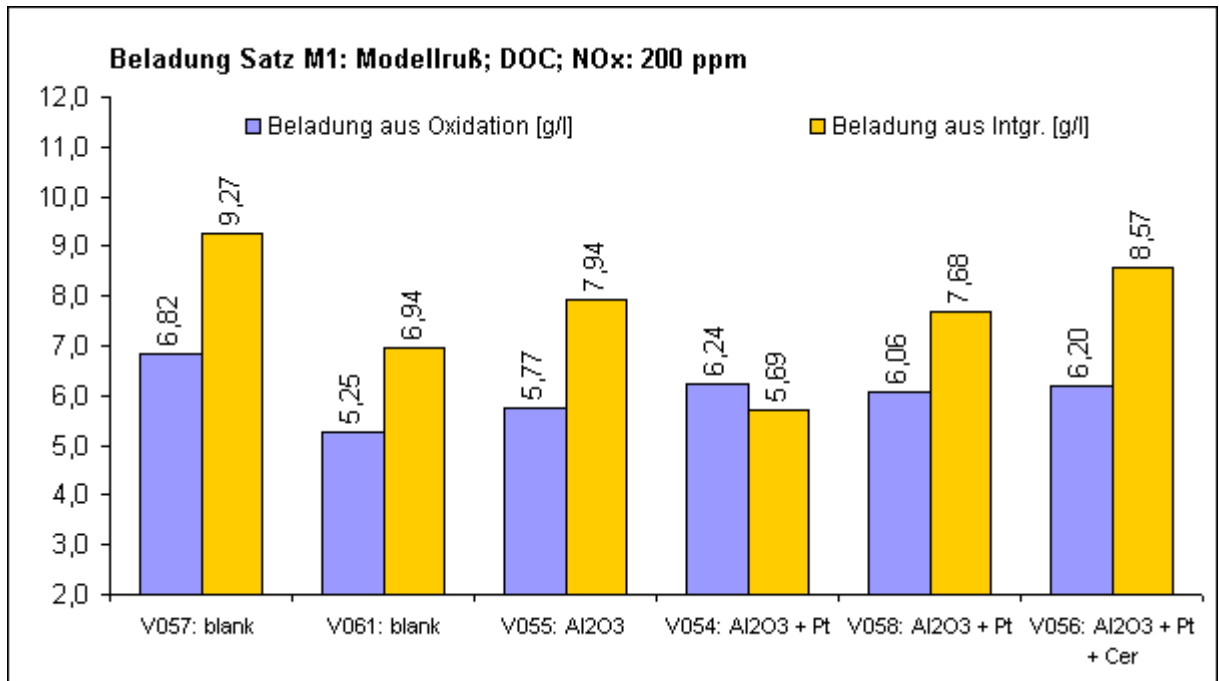


Abbildung 6.7 Beladung für die Proben im Satz Modellruß 1

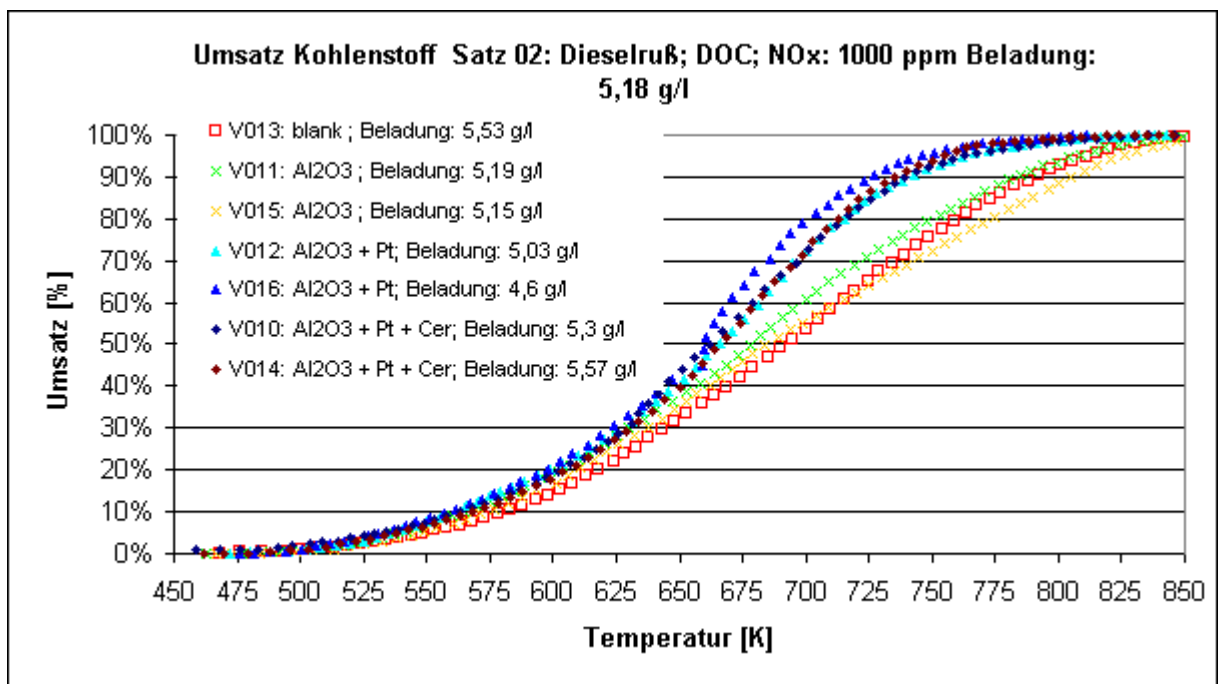


Abbildung 6.8 Umsatz als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 02)

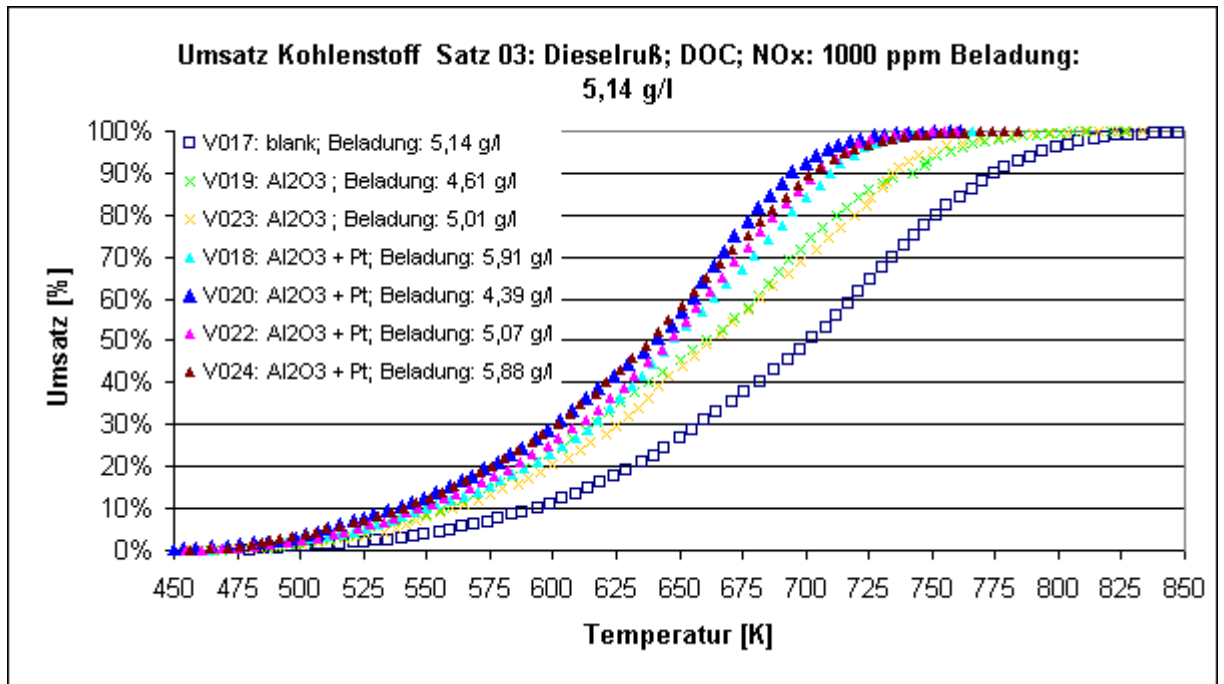


Abbildung 6.9 Umsatz als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 03)

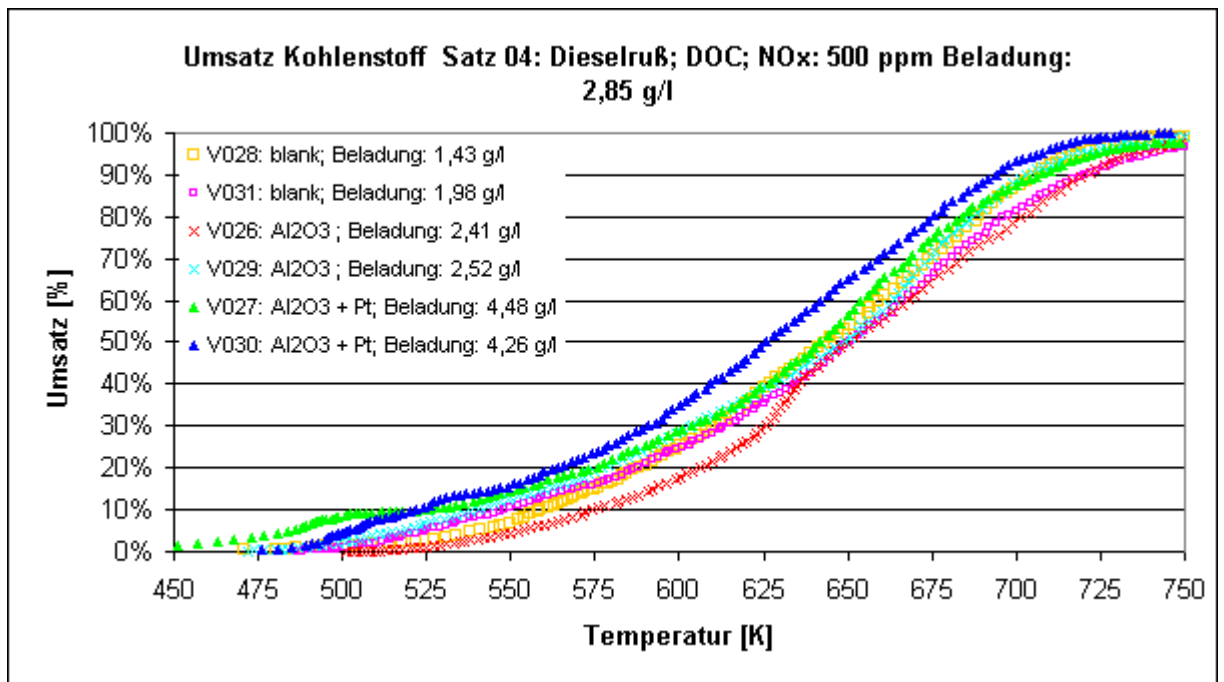


Abbildung 6.10 Umsatz als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 04)

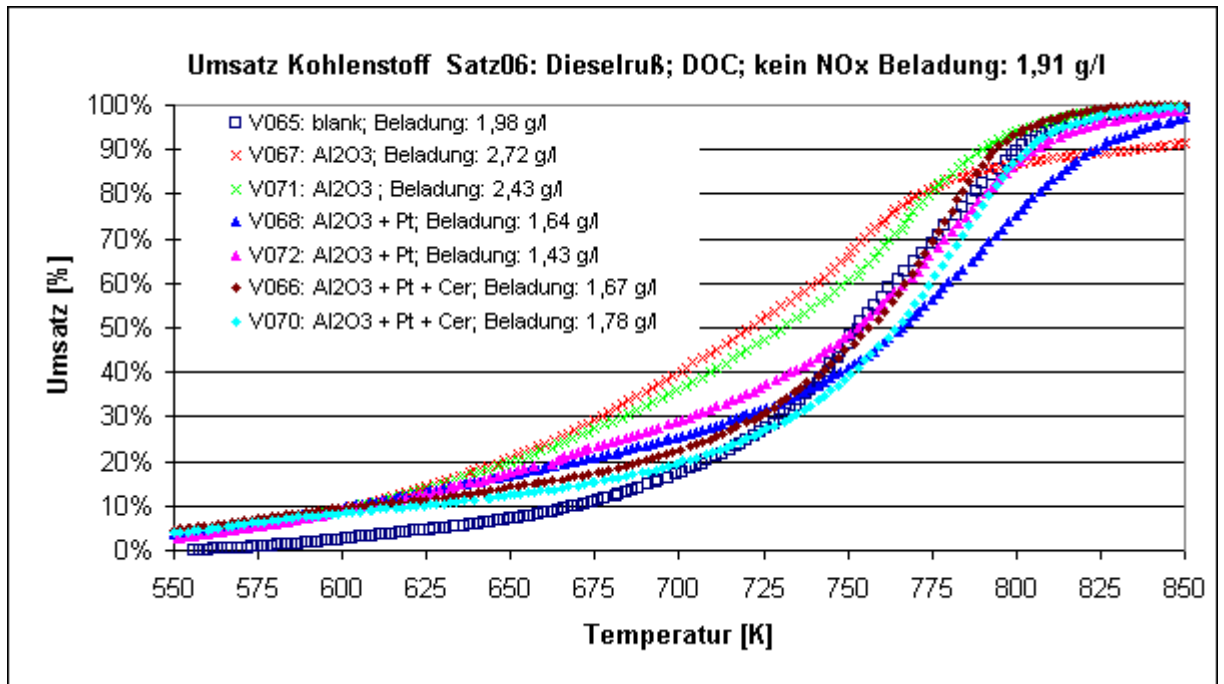


Abbildung 6.11 Umsatz als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 06)

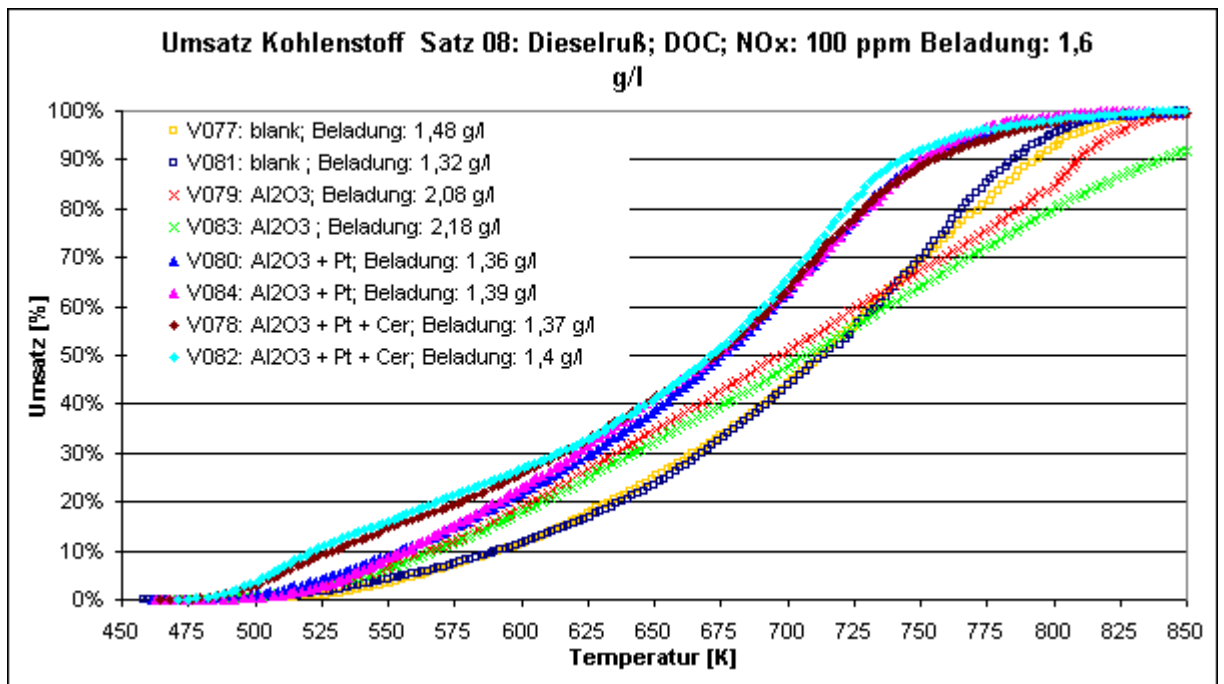


Abbildung 6.12 Umsatz als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 08)

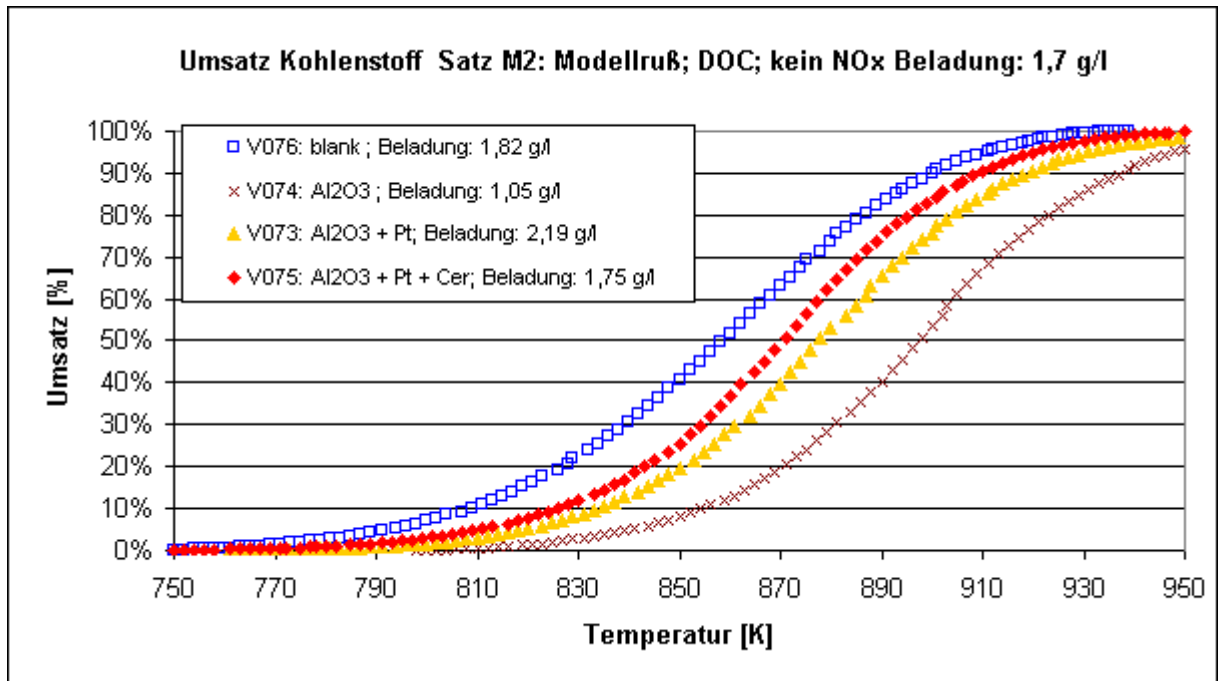


Abbildung 6.13 Umsatz als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz M2)

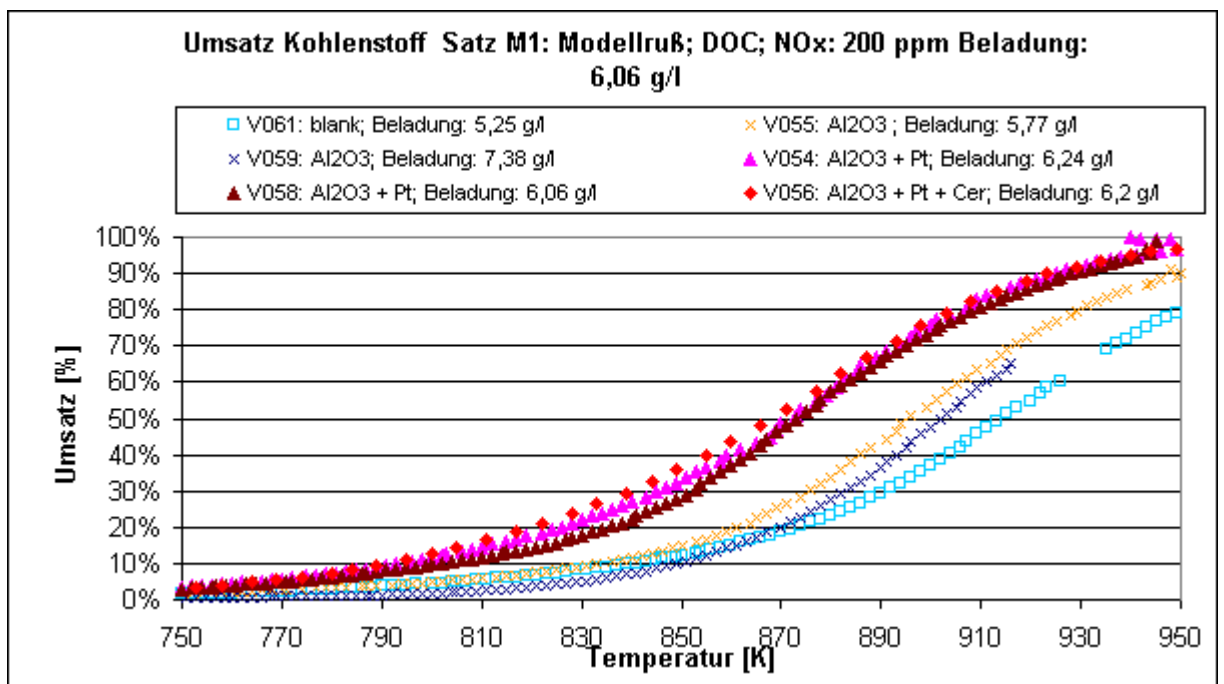


Abbildung 6.14 Umsatz als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz M1)

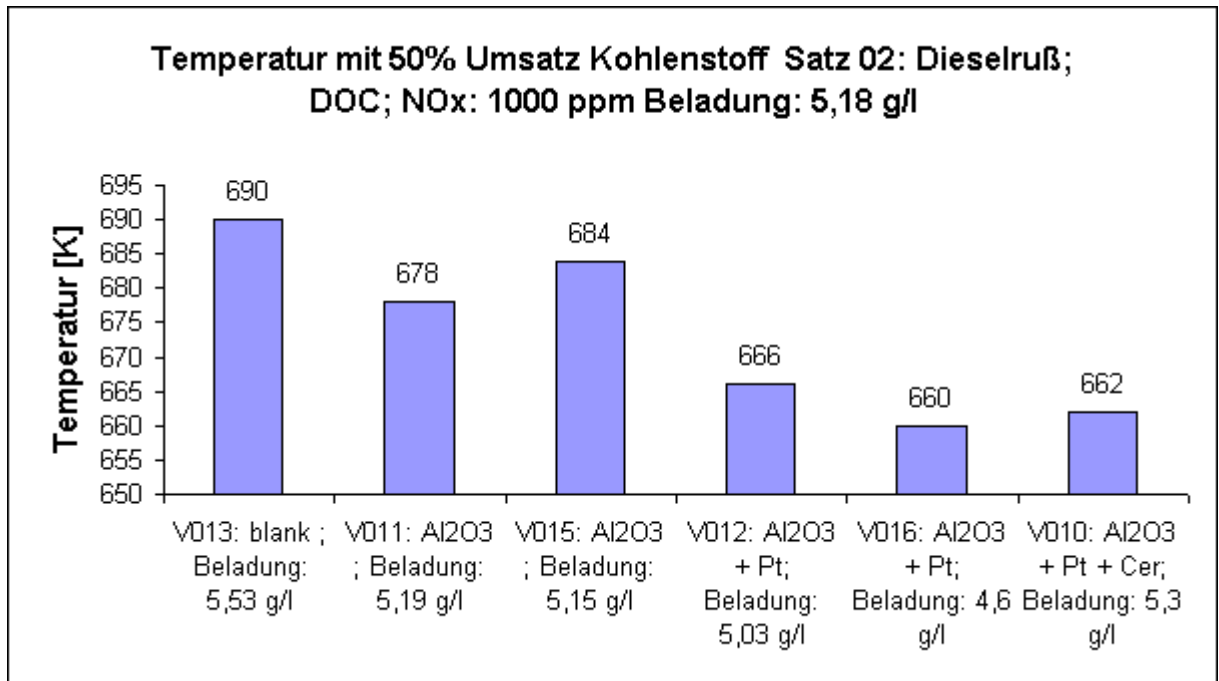


Abbildung 6.15 T_{50} (Versuche im Satz 02)

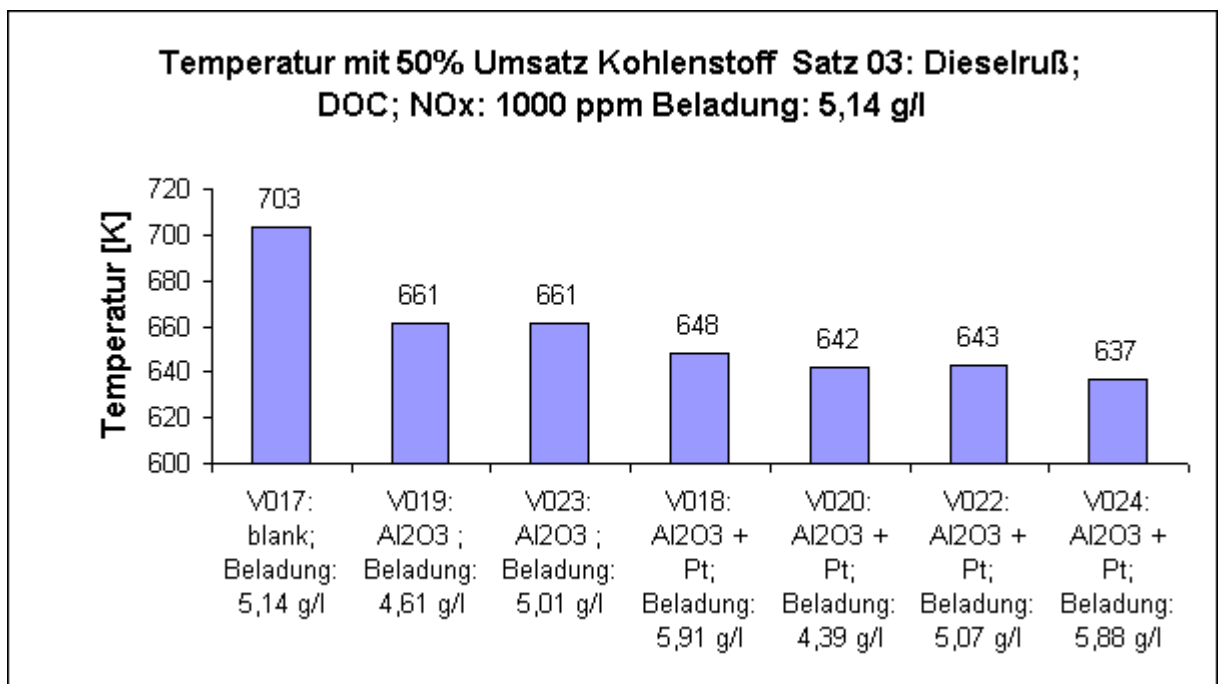


Abbildung 6.16 T_{50} (Versuche im Satz 03)

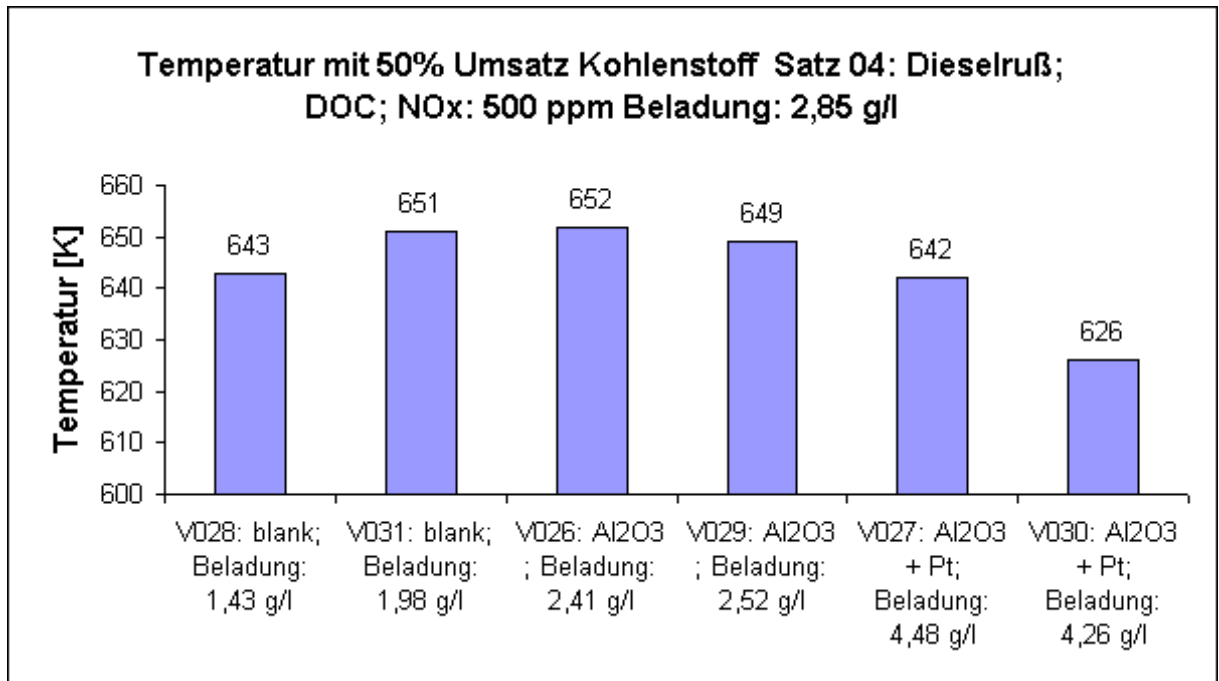


Abbildung 6.17 T_{50} (Versuche im Satz 04)

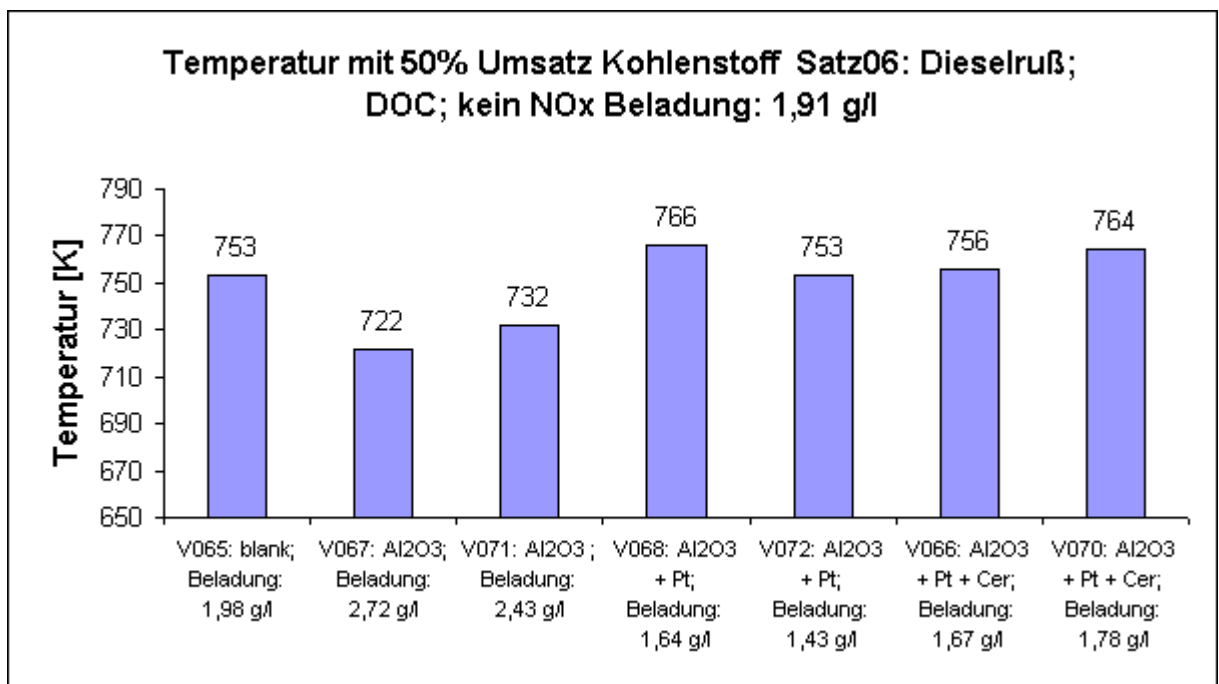


Abbildung 6.18 T_{50} (Versuche im Satz 06)

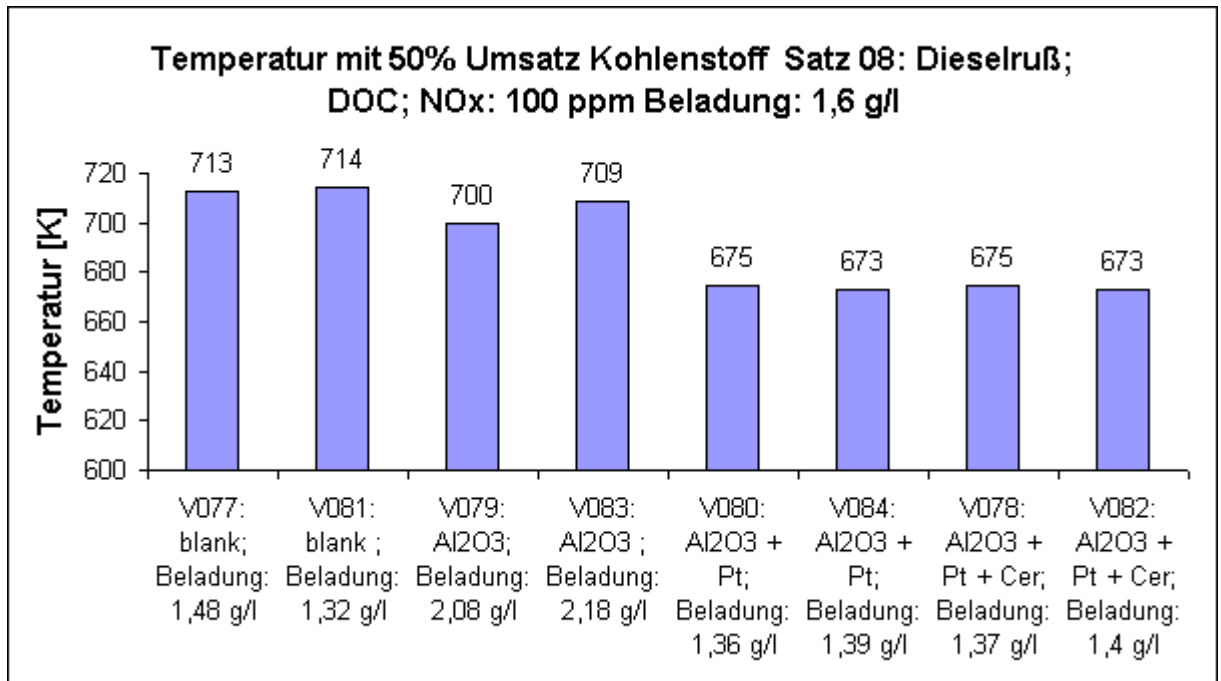


Abbildung 6.19 T_{50} (Versuche im Satz 08)

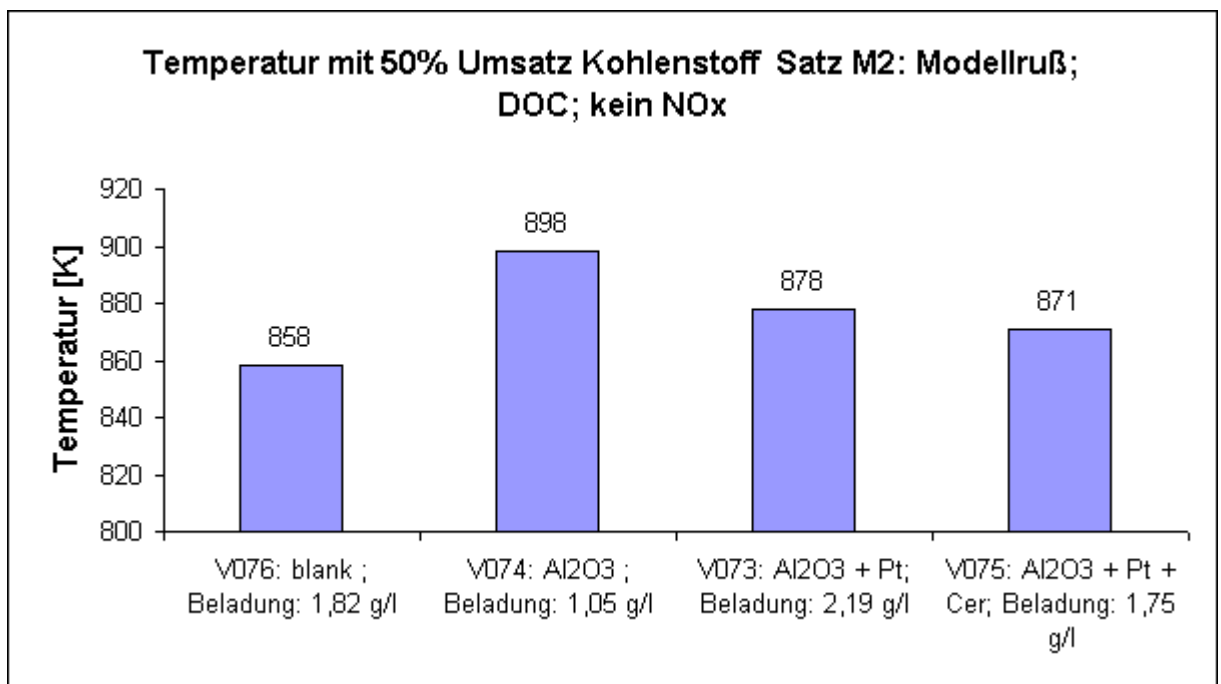


Abbildung 6.20 T_{50} (Versuche im Satz M2)

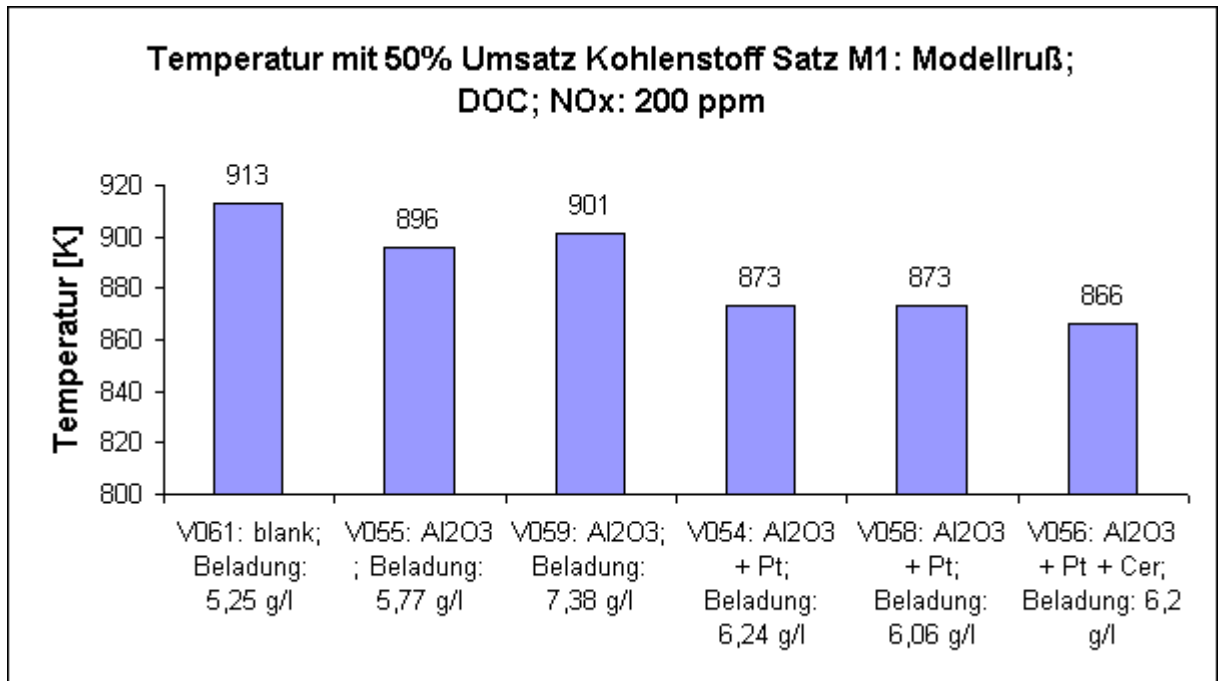


Abbildung 6.21 T_{50} (Versuche im Satz M1)

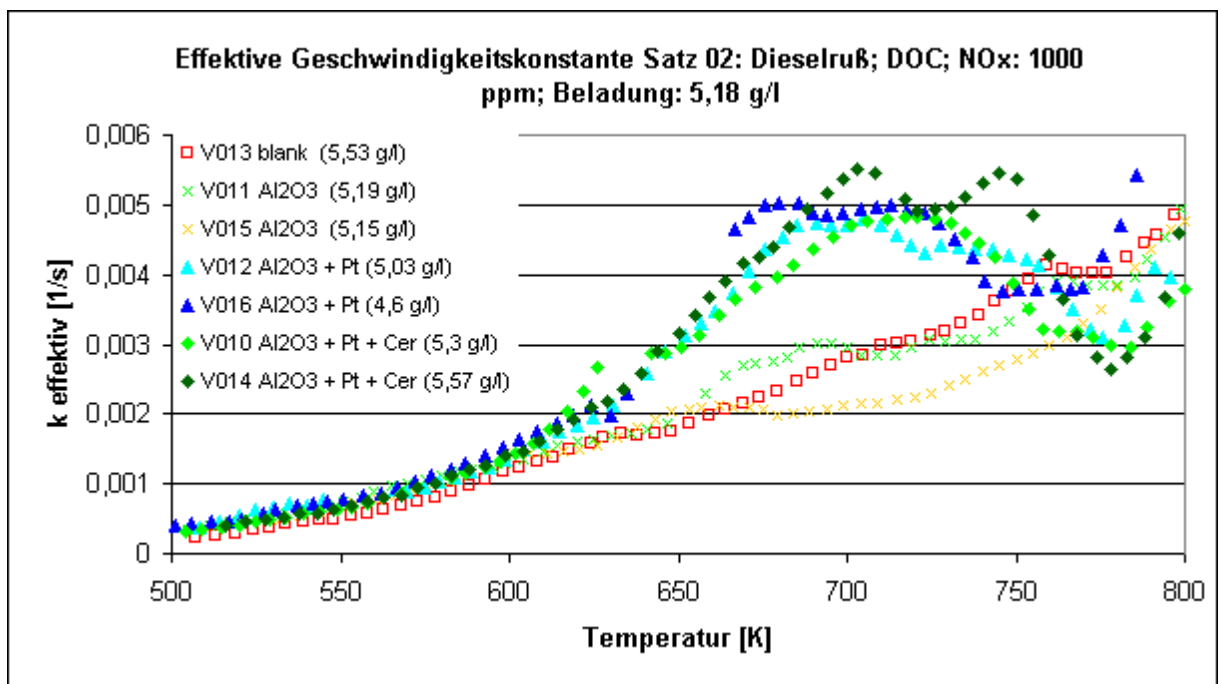


Abbildung 6.22 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 0)

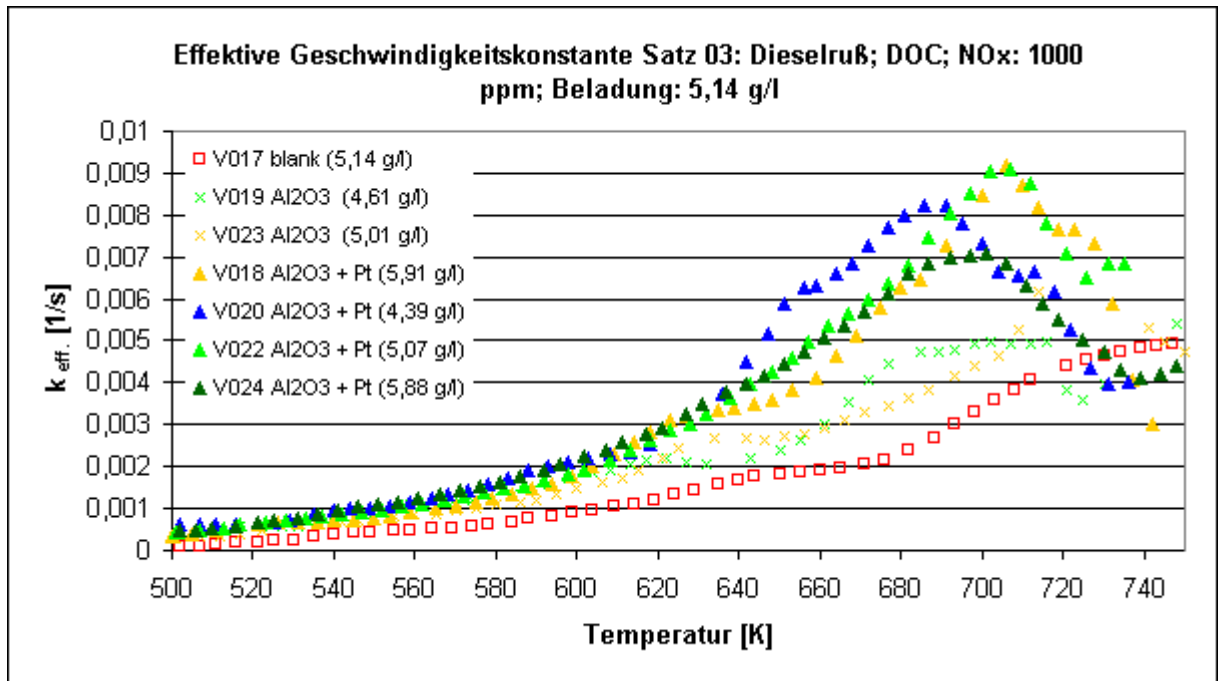


Abbildung 6.23 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 03)

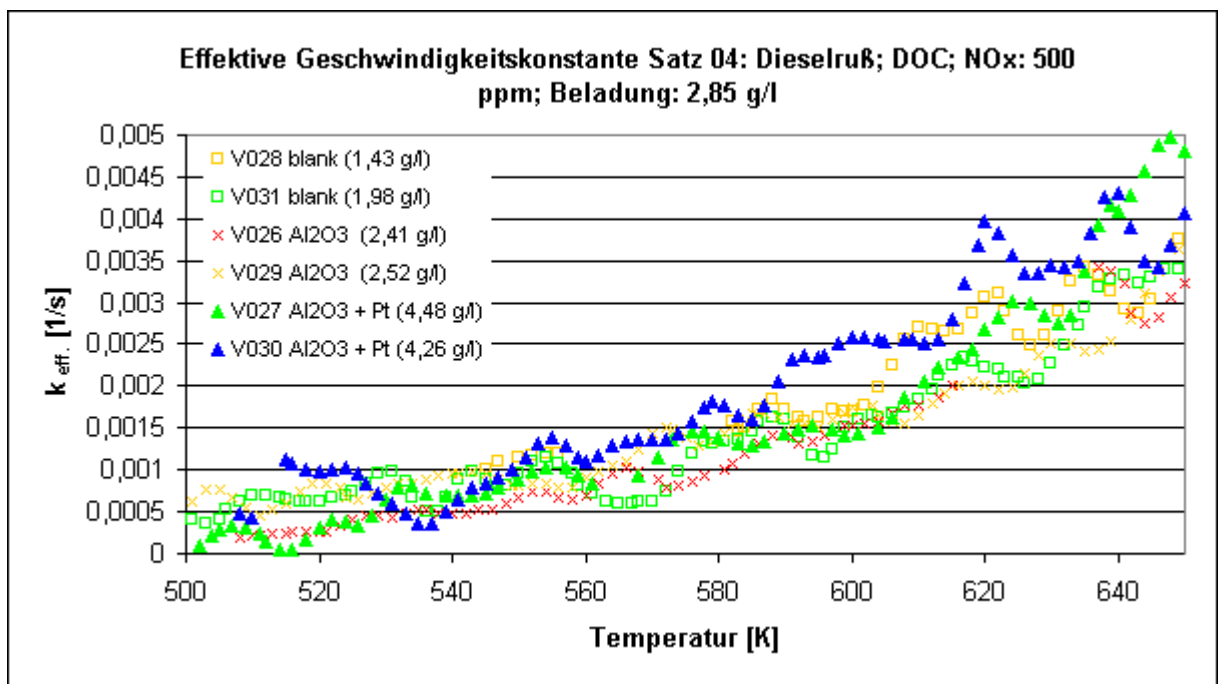


Abbildung 6.24 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 04)

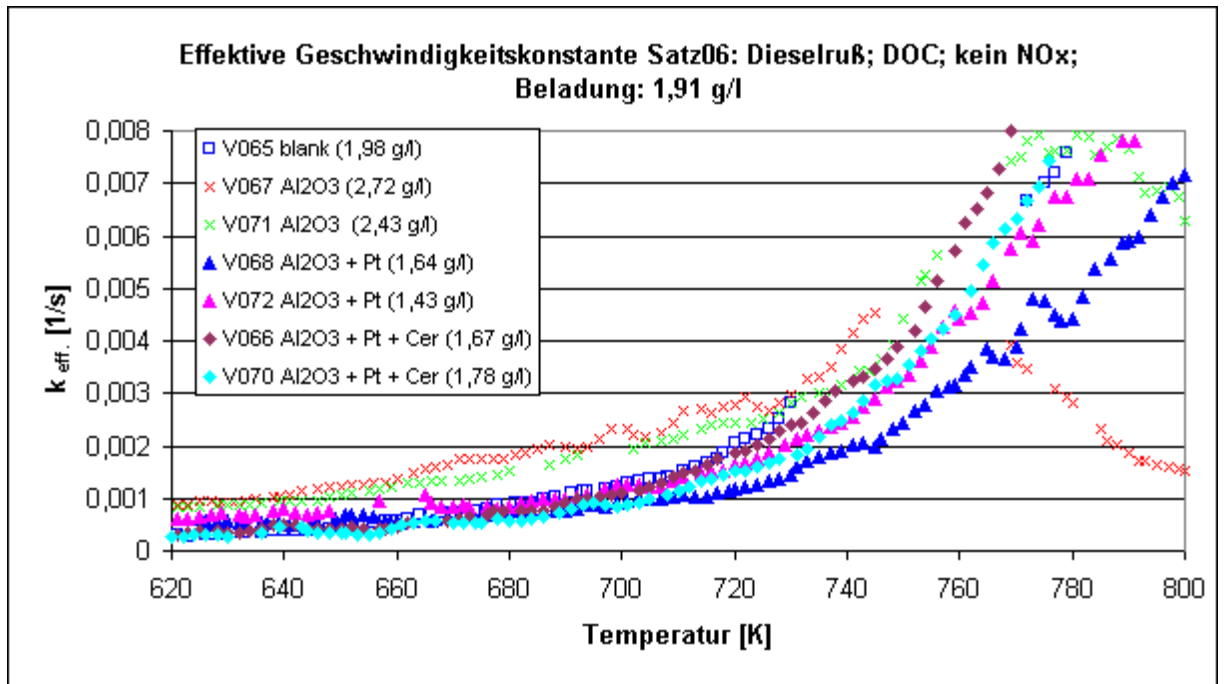


Abbildung 6.25 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 06)

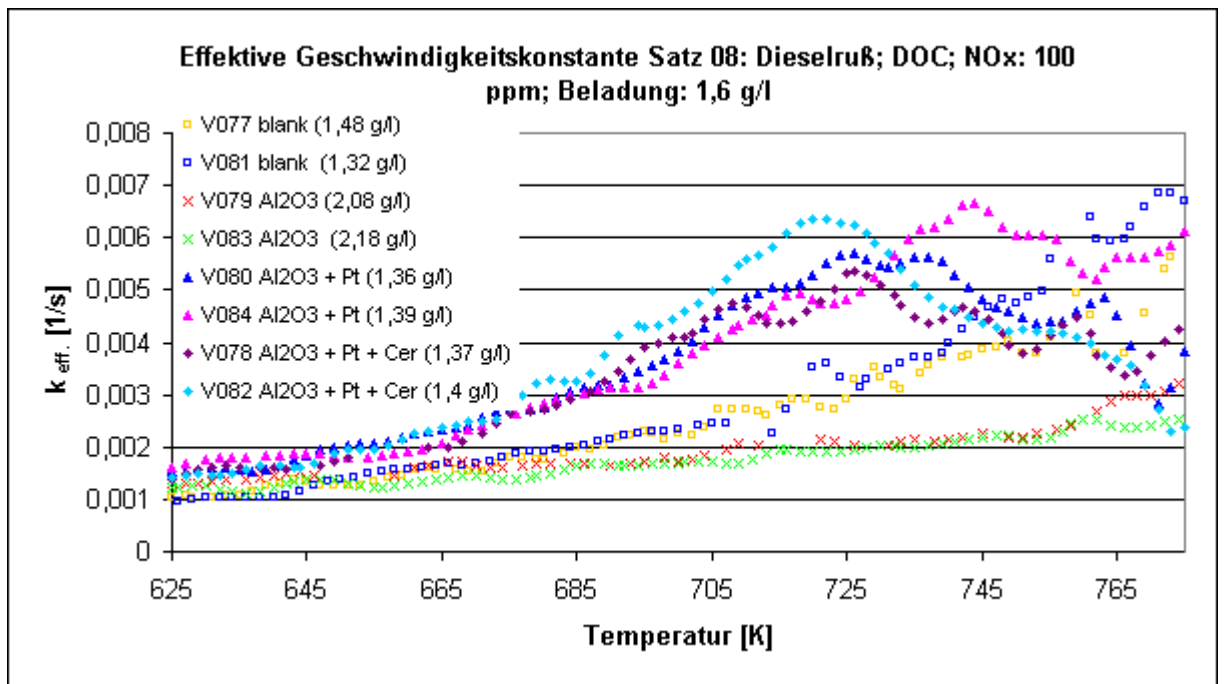


Abbildung 6.26 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz 08)

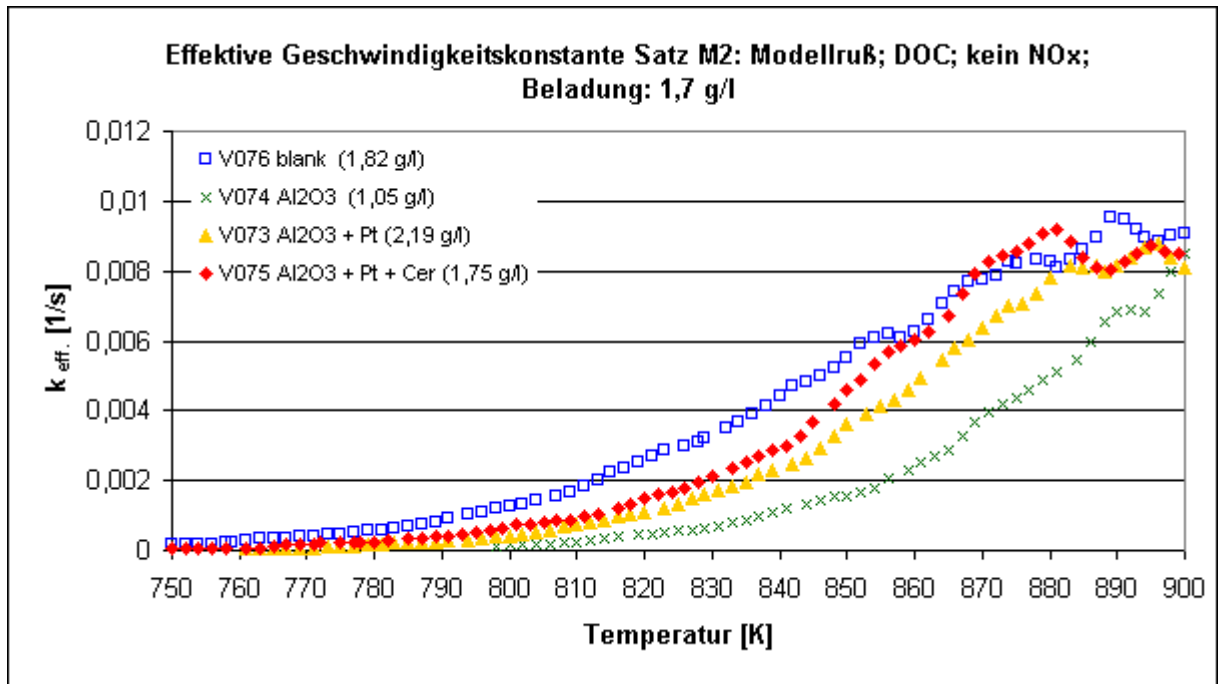


Abbildung 6.27 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz M2)

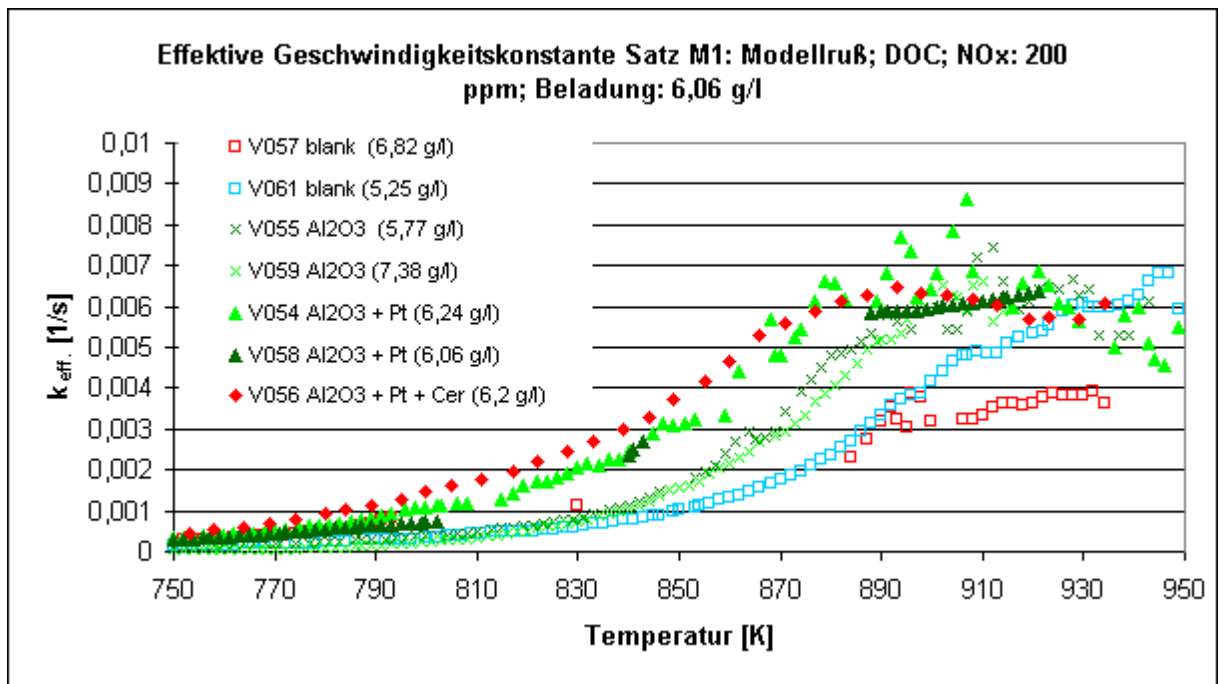


Abbildung 6.28 Effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur (Versuche im Satz M1)

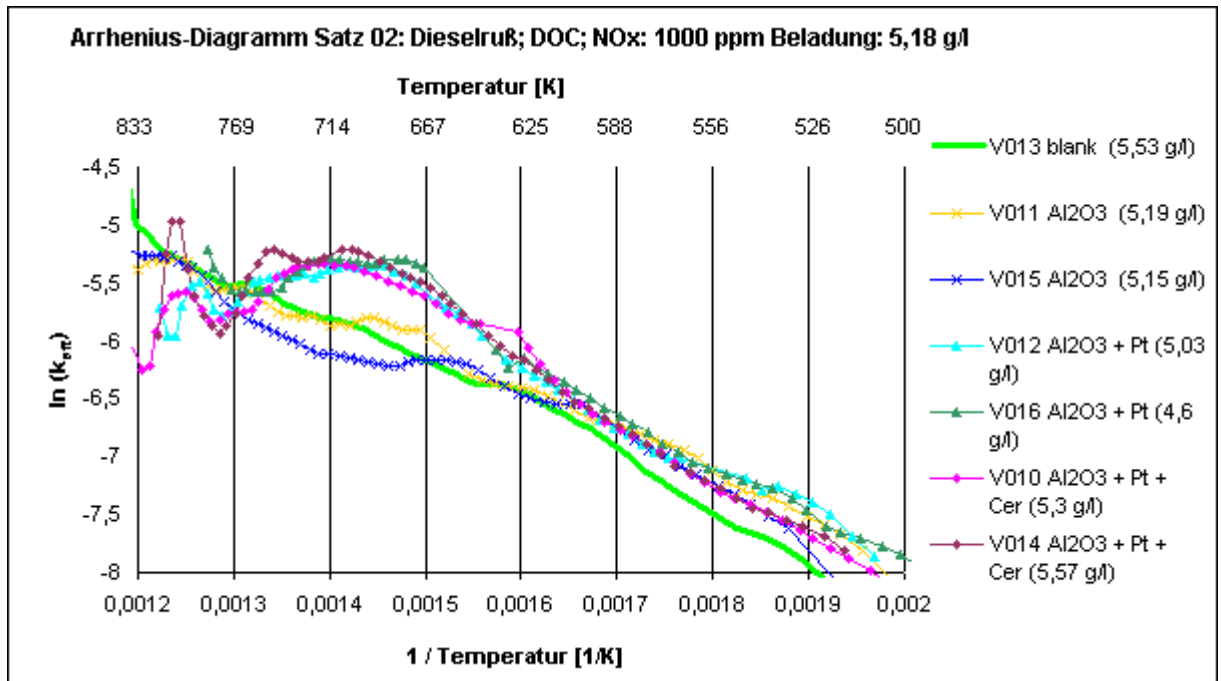


Abbildung 6.29 Arrhenius-Diagramm (Versuche im Satz 02)

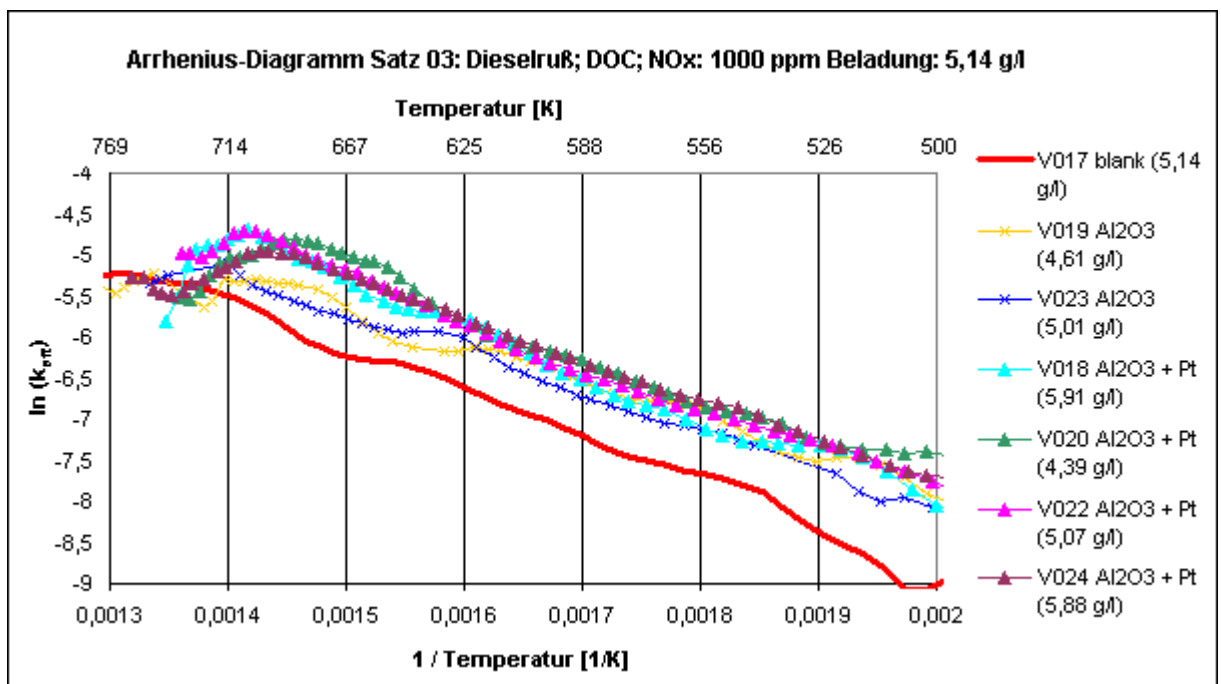


Abbildung 6.30 Arrhenius-Diagramm (Versuche im Satz 03)

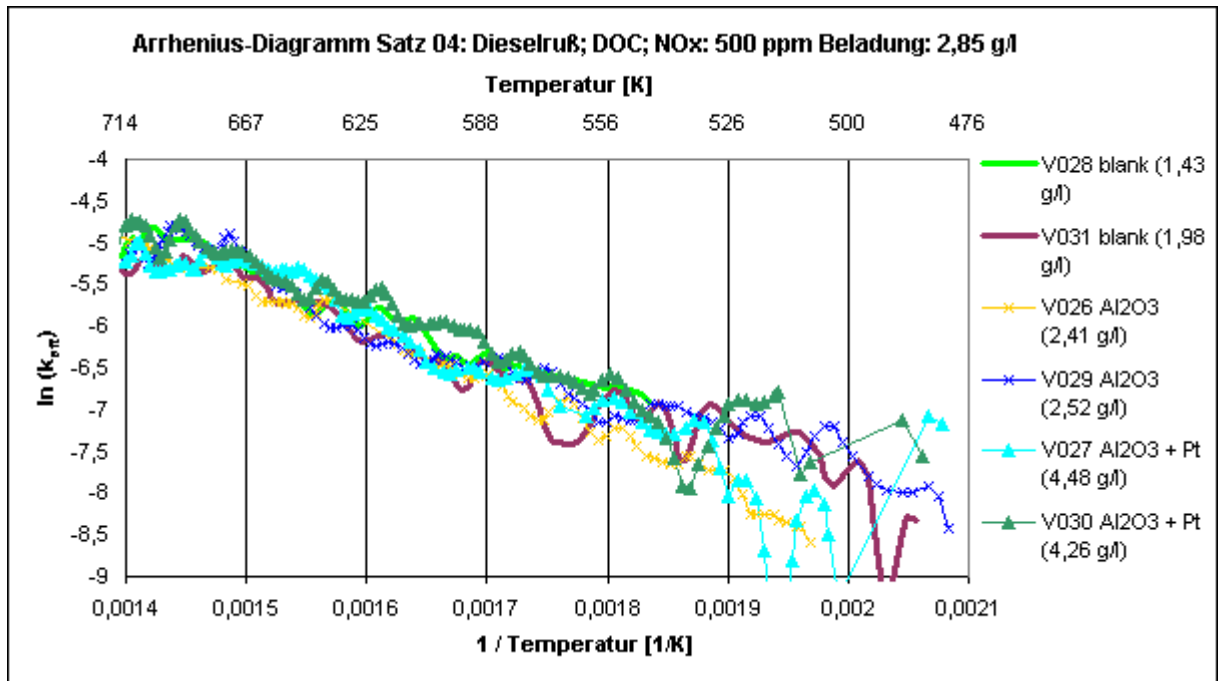


Abbildung 6.31 Arrhenius-Diagramm (Versuche im Satz 04)

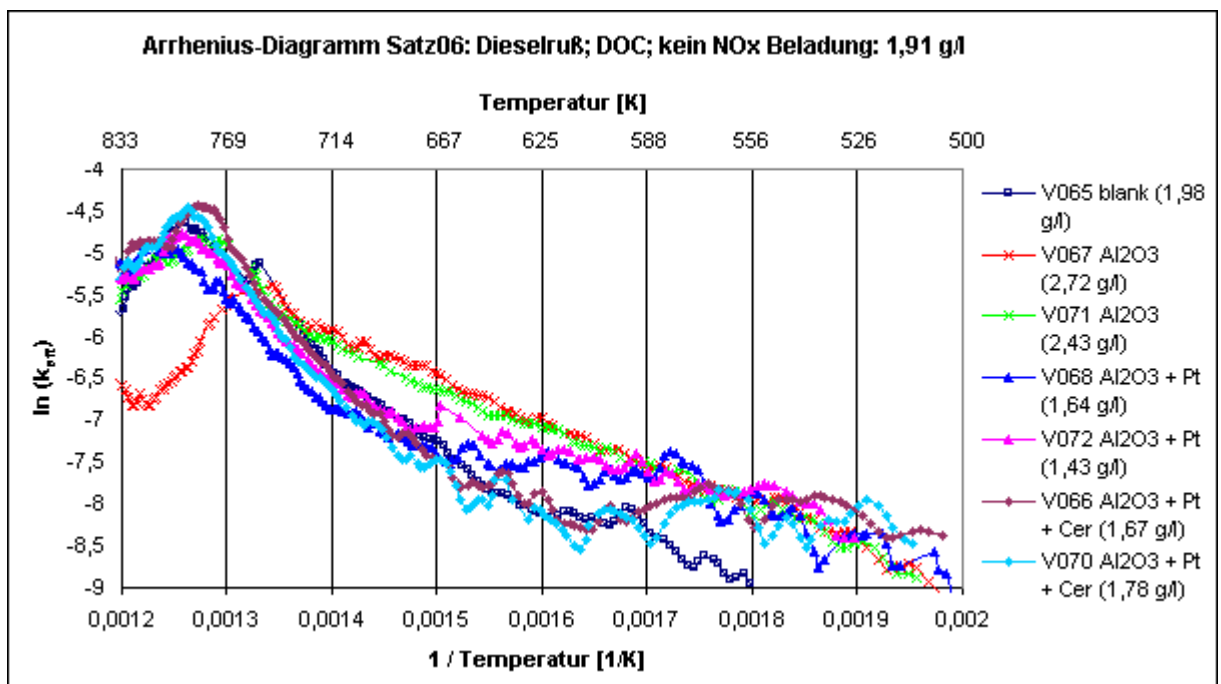


Abbildung 6.32 Arrhenius-Diagramm (Versuche im Satz 06)

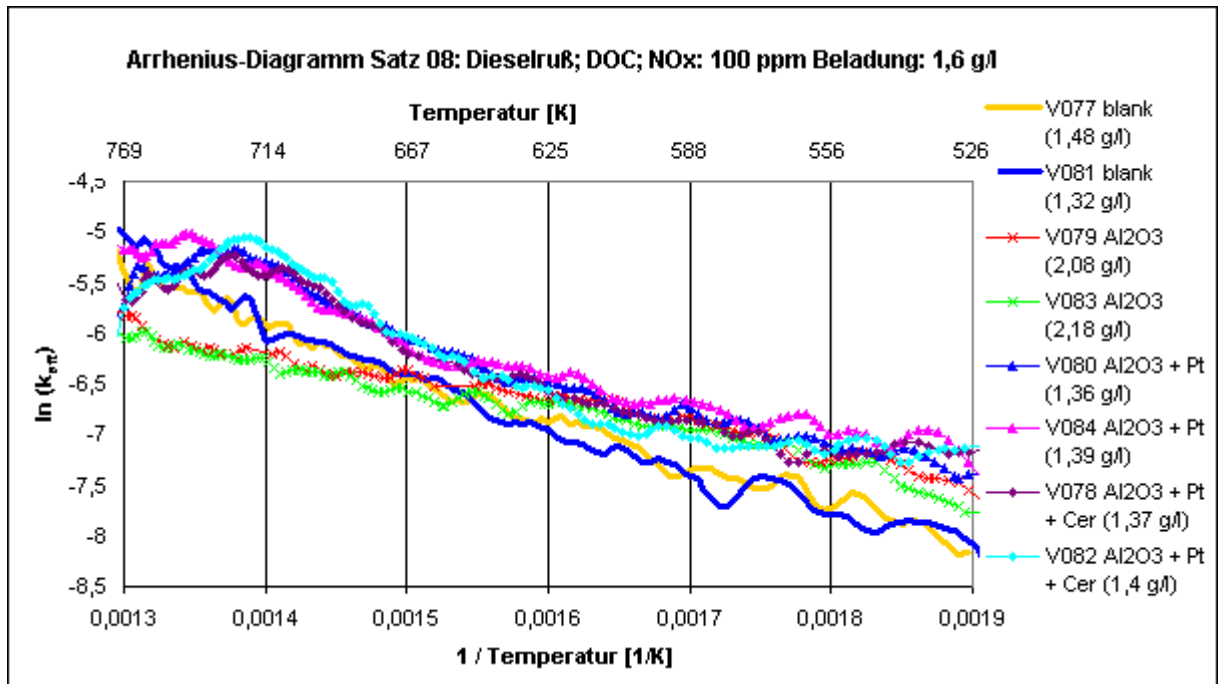


Abbildung 6.33 Arrhenius-Diagramm (Versuche im Satz 08)

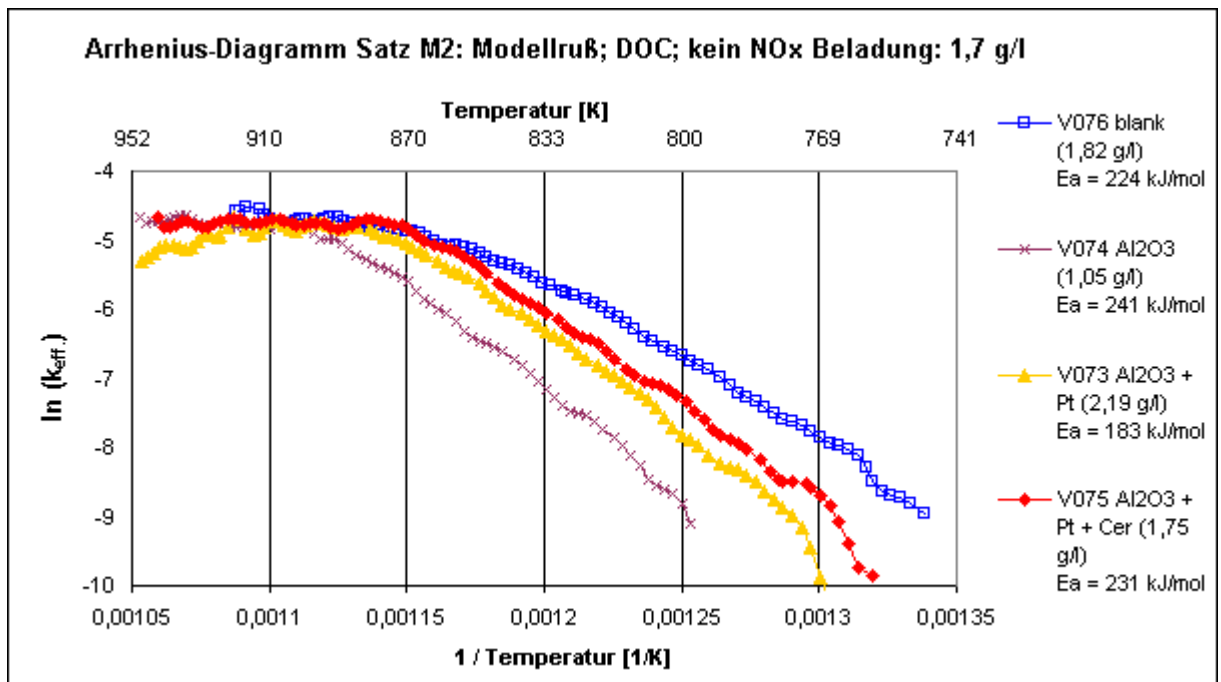


Abbildung 6.34 Arrhenius-Diagramm (Versuche im Satz M2)

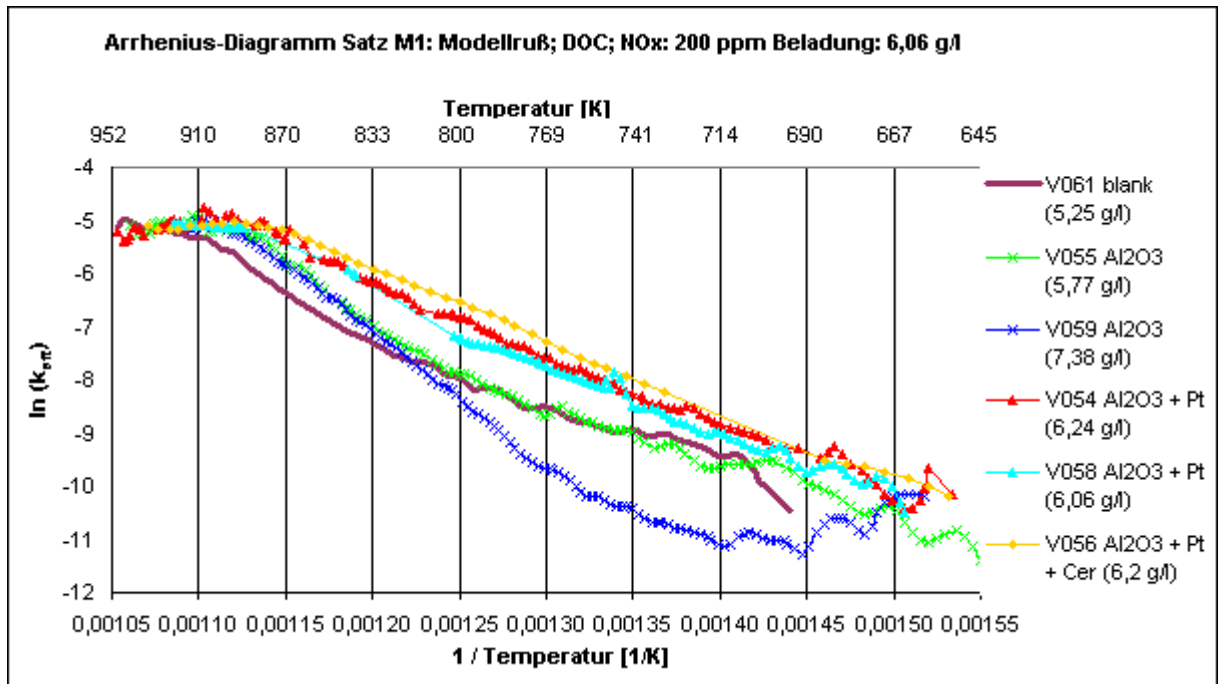


Abbildung 6.35 Arrhenius-Diagramm (Versuche im Satz M1)