### Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

1 Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V.

2 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

3 Institut für Verbrennung und Gasdynamik, Universität Duisburg-Essen

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

> vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

> > geförderten Vorhaben 15751 N

Katalytische Umsetzung von NOx mit nanoskaligen Materialien in Dünnschichtfiltern

(Bewilligungszeitraum: 01.08.2008-31.12.2010)

der AiF-Forschungsvereinigung

Bereich Industrielle Gemeinschaftsforschung am Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.

PD Dr.-Ing. F. Schmidt Duisburg. 04 Name und Unterschrift des Projektleiters an der Forschungsstelle 1 Ort. Datum Dr. rer. nat. W. Schmidt Mülheim, 04 Name und Unterschrift des Projektleiters an der Forschungsstelle 2 Ort, Datum Prof. Dr. rer. nat. M. Winterer/Prof. Dr. rer. nat. B. Atakan 15.4.M Duisburg, Namen und Unterschriften der Projektleiter an der Forschungsstelle Ort. Datum

und Unterschriften der Projektleiter an der Forschungsstelle 3

Gefördert durch:



Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

#### Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse

#### im Projekt

"Katalytische Umsetzung von NO<sub>x</sub> mit nanoskaligen Materialien in Dünnschichtfiltern"

(NOx-Dünnschichtfilter, FV-Nr. 15751 N, Bewilligungszeitraum 01.08.2008 – 31.12.2010)

Das Ziel war es, Adsorbentien durch Infiltration mit nanoskaligen Katalysatoren herzustellen, die Stickoxide bei Umgebungstemperatur umsetzen. Die Infiltration der Adsorbentien wurde über zwei verschiedene Methoden durchgeführt. Zum einen wurde das Katalysatormaterial über die Flüssigphase eingebracht, zum anderen über die Gasphase. Des Weiteren sollte die Selektivität von Aktivkohlen zur Adsorption von Stickoxiden durch Konditionierung der Aktivkohlen untersucht werden. Der Anwendungsbereich dieser Adsorbentien ist die Kfz-Innenraumfiltration.

Die Konditionierung von Aktivkohlen wurde untersucht, es konnte aber keine Steigerung der Selektivität bezüglich der Stickoxidabscheidung erzielt werden.

Die Herstellung von über die Flüssigphase mit Metalloxiden infiltrierten Adsorbentien war in vollem Umfang erfolgreich. Das Katalysatormaterial lag nach der Infiltration wie beabsichtigt nanoskalig (ca. 5 nm) in den Poren des Ausgangsadsorbens vor. Es war gleichmäßig über den Querschnitt der Adsorbenspartikel verteilt und hat die innere Oberfläche des Adsorbens nur unwesentlich eingeschränkt. Die Leistungsfähigkeit der Adsorbentien wurde wie geplant an einem Filterprüfstand getestet, der den Anforderungen nach DIN 71460, Teil 2, entspricht. Hierzu wurde eine geeignete Methode entwickelt. Die durchgeführten Tests belegen, dass mit Metalloxiden infiltrierte Aktivkohlen Stickoxide bei mehrfacher Beladung und zwischenzeitlichen Ruhephasen deutlich besser abscheiden, als die nicht modifizierten Ausgangsmaterialien. Dieses Ergebnis wird darauf zurückgeführt, dass die angestrebte katalytische Umsetzung an den infiltrierten Katalysatoren stattfand und zu einer Regeneration des Adsorbens führte.

Auch die Infiltration von Adsorbentien über die Gasphase konnte zufrieden stellend realisiert werden. Anders als bei der Infiltration über die Flüssigphase wurde hier zunächst die Methode entwickelt. Die Analyse der über die Gasphase infiltrierten Aktivkohlen ergab auch bei den über die Gasphase infiltrierten Aktivkohlen, dass die Katalysatoren homogen verteilt waren, ohne die Poren zu verstopfen oder die spezifische Oberfläche stark zu vermindern. Die Untersuchungen der Adsorbentien im Filterprüfstand und in einem Recycle-Reaktor zeigten allerdings bei Umgebungstemperatur keine messbare katalytische Aktivität. Die Ursache hierfür im Vergleich zu den über die Flüssigkeitsphase infiltrierten Adsorbentien steht noch aus.

Für die Gesamtheit der Ergebnisse wird folgende Schlussfolgerung gezogen: Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

#### - Abschlussbericht -

"Katalytische Umsetzung von NO<sub>x</sub> mit nanoskaligen Materialien in Dünnschichtfiltern" (NOx-Dünnschichtfilter, FV-Nr. 15751 N, Bewilligungszeitraum 01.08.2008 – 31.12.2010)

#### Inhaltsverzeichnis

1	Problemstellur	Problemstellung, Forschungsziel und Lösungsweg 1		
2	Bei den Arbeitsschritten erzielte Ergebnisse und Gegenüberstellung mit den Zielsetzungen			
2.1	AS 1: AS 1.1:	Konditionierung von Adsorbentien Referenzmessungen unbehandelter Kohlen und Zeolithe im	3	
	AS 1.2: AS 1.3, Teil 1: AS 1.3, Teil 2: AS 1.4:	Filterprüfstand Adsorbens-Konditionierung: Vorversuche und Auswahl Gasart Konditionierung von Aktivkohlen Konditionierung von Zeolithen Referenzmessungen unbehandelter Kohlen und Zeolithe mit	3 12 17 18	
	AS 1.5:	IGA/DIA/Recycle-Reaktor Untersuchung der konditionierten Kohle im Filterprüfstand	19 23	
2.2	AS 2: AS 2.1: AS 2.2: AS 2.3:	Infiltration von Aktivkohlen und Zeolithen über die Gasphase Aufbau der Anlage für die Infiltration über die Gasphase Infiltration von Aktivkohlen über die Gasphase Untersuchung der über die Gasphase infiltrierten Aktivkohle mit dem TGA/DTA/Recycle-Reaktor und Aufbau des Recycle-	24 24 26	
	AS 2.4:	Reaktors Untersuchung von über die Gasphase infiltrierter Aktivkohle im Filterprüfstand	29 39	
	AS 2.5: AS 2.6:	Infiltration von Zeolithen über die Gasphase Untersuchung der über die Gasphase infiltrierten Zeolithe mit	42	
	AS 2.7:	Untersuchung von über die Gasphase infiltrierten Zeolithen im Filterprüfstand	44 45	
2.3	AS 3: AS 3.1: AS 3.2: AS 3.3: AS 3.4: AS 3.5:	Infiltration von Aktivkohle und Zeolithen über die Flüssigphase Herstellung imprägnierter Aktivkohlen über die Flüssigphase Herstellung ionengetauschter Zeolithe über die Flüssigphase Herstellung von Zeolith-Aktivkohle-Kompositen Ionenaustausch an Zeolith-Aktivkohle-Kompositen Untersuchung von über die Flüssigphase infiltrierten AK/	47 48 52 54 55	
2.4 2.5	AS 5: AS 6:	2eolithen sowie Kompositematerialien im Filterprutstand Untersuchung der Querempfindlichkeiten des neuen Adsorbens Untersuchung des Einflusses der Alterung auf das neue	57 80	
3	Zusammenste	Ilung der Veröffentlichungen im Rahmen des IGF-Vorhabens	63 86	

4 Literatur

#### Abschlussbericht zum Projekt

#### "Katalytische Umsetzung von NO<sub>x</sub> mit nanoskaligen Materialien in Dünnschichtfiltern"

(NOx-Dünnschichtfilter, FV-Nr. 15751 N, Bewilligungszeitraum 01.08.2008 – 31.12.2010)

#### 1 Problemstellung, Forschungsziel und Lösungsweg

Das Ziel des Projektes war die Entwicklung eines neuartigen Adsorbens zur katalytischen Umsetzung von Stickoxiden, zur Anwendung unter anderem in der Kfz-Innenraumfiltration. Der Entwicklungsansatz bestand darin, in herkömmliche Adsorbentien, die Stickstoffdioxid adsorbieren, nanoskalige Katalysatoren zu infiltrieren. Die Wirkung des Sorbens an sich ist dabei die Zwischenspeicherung des Stickoxids, die Katalysatoren setzen diese Stickoxide dann während der Standzeiten des Kfz auch bei den vorherrschenden Umgebungstemperaturen um. Die Speicherwirkung der Sorbentien sollte durch eine zusätzliche Konditionierung des Materials optimiert werden.

Am Projekt beteiligt waren drei Forschungsstellen, das Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA), Duisburg, der Arbeitsbereich Heterogene Katalyse des Max-Planck-Institutes (MPI) für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, sowie das Institut für Verbrennung und Gasdynamik (IVG) der Universität Duisburg-Essen.

Die generelle Arbeitsteilung war folgendermaßen. Die Koordination oblag dem IUTA als Forschungsstelle 1. Weiterhin testete das IUTA die Wirksamkeit der herkömmlichen Adsorbentien und der neu entwickelten Materialien. Das MPI führte die Infiltrationen der Adsorbentien über die wässrige Phase durch. Das IVG konditionierte die Ausgangs-Adsorbentien und infiltrierte die Nanokatalysatoren über die Gasphase.

Die Abfolge der Arbeitsschritte (AS) war laut Arbeitsplan:

- AS 1 Konditionierung von Adsorbentien
- AS 1.1 Referenzmessungen unbehandelter Kohlen und Zeolithe im Filterprüfstand
- AS 1.2 Konditionierung von Aktivkohlen, Vorversuche und Auswahl Gasart
- AS 1.3 Konditionierung von Aktivkohlen
- AS 1.4 Referenzmessungen unbehandelter Kohlen und Zeolithe mit TGA/DTA/Recycle-Reaktor
- AS 1.5 Untersuchung der konditionierten Kohle im Filterprüfstand
- AS 2 Infiltration von AK/Zeolithen über die Gasphase
- AS 2.1 Aufbau der Anlage für die Infiltration über die Gasphase
- AS 2.2 Infiltration von Aktivkohlen über die Gasphase

- AS 2.3 Untersuchung der infiltrierten Kohle mit TGA/DTA/Recycle-Reaktor
- AS 2.4 Untersuchung infiltrierter Kohle im Filterprüfstand
- AS 2.5 Infiltration von Zeolithen über die Gasphase
- AS 2.6 Untersuchung der infiltrierten Zeolithe mit TGA/DTA/Recycle-Reaktor
- AS 2.7 Untersuchung infiltrierter Zeolithe im Filterprüfstand
- AS 3 Infiltration von AK/Zeolithen über die Flüssigphase
- AS 3.1 Herstellung Cu-ionengetauschter ZSM-5 Zeolithe
- AS 3.2 Herstellung Fe-ionengetauschter ZSM-5 Zeolithe
- AS 3.3 Optimierung Cu-ZSM-5, andere Zeolithe
- AS 3.4 Optimierung Fe-ZSM-5, andere Zeolithe
- AS 3.5 Herstellung Komposite Aktivkohleroute
- AS 3.6 Optimierung Komposite Aktivkohleroute
- AS 3.7 Charakterisierung der hergestellten Materialien
- AS 3.8 Untersuchung infiltrierter AK/Zeolithe im Filterprüfstand
- AS 4 Untersuchungen im Filterprüfstand, siehe 1.1, 1.5, 2.4, 2.7, 3.8
- AS 5 Untersuchung der Querempfindlichkeiten des neuen Adsorbens
- AS 6 Untersuchung des Einfluss der Alterung auf das neue Adsorbens
- AS 7 Untersuchung von Pulvermischungen aus Aktivkohle und Katalysatormaterial im Filterprüfstand

Die Arbeitsschritte 3.1 bis 3.8 wurden im Verlauf des Projektes ohne inhaltliche Änderungen anders zusammengefasst zu:

- AS 3 Infiltration von AK/Zeolithen über die Flüssigphase
- AS 3.1 Herstellung imprägnierter Aktivkohlen über die Flüssigphase
- AS 3.2 Herstellung ionengetauschter Zeolithe über die Flüssigphase
- AS 3.3 Herstellung von Zeolith-Aktivkohle-Kompositen
- AS 3.4 Ionenaustausch an Zeolith-Aktivkohle-Kompositen
- AS 3.5 Untersuchung infiltrierter AK/Zeolithe im Filterprüfstand

Die Abbildungen jeder Forschungsstelle sind durchnummeriert. Die Nummer der Forschungsstelle ist als römische Zahl vorangestellt.

#### 2 Bei den Arbeitsschritten erzielte Ergebnisse und Gegenüberstellung mit den Zielsetzungen

#### 2.1 AS 1: Konditionierung von Adsorbentien

#### AS 1.1: Referenzmessungen unbehandelter Kohlen und Zeolithe im Filterprüfstand

Die Forschungsstelle 1 hat sämtliche experimentellen Arbeiten an dem im Folgenden beschriebenen Filterprüfstand, siehe Abb. I-1, durchgeführt. Er basiert grundsätzlich auf der DIN 71460, besitzt darüber hinaus jedoch aufwendige klimatechnische Komponenten, die die Konditionierung des Volumenstromes zwischen 15 und 100 °C sowie 40 und 100 % relativer Luftfeuchte (bei 23 °C) erlauben.

Die Durchbruchskurven von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid in feuchter Luft wurden mit Hilfe des Filterprüfstandes über die Strömungsmethode ermittelt. Dazu wird Außenluft angesaugt, die durch die Laborklimatisierung vorgereinigt und erwärmt wurde. Der Luftvolumenstrom wird durch einen Aktivkohle- und einen HEPA-Filter weiter gereinigt und mit der Hilfe klimatechnischen Komponenten konditioniert. Temperatur und relative Luftfeuchte werden durch Sensoren überwacht, die Messwerte werden quasikontinuierlich aufgezeichnet. Anschließend wird an der in Abb. I-1 mit Gasdosierung bezeichneten Stelle dem Luftvolumenstrom das entsprechende Testgas, in diesem Fall Stickstoffdioxid, zugeführt. Im Rahmen des Projektes wurde das Stickstoffdioxid direkt bereitgestellt, d. h. es wurde aus einer Vorratsflasche mit Hilfe eines Massenflussreglers dosiert. Wegen des niedrigen Dampfdruckes von Stickstoffdioxid musste die Vorratsflasche beheizt werden, um den erforderlichen Massenstrom bereitstellen zu können. Die Leitungen und der Massenflussregler sind ebenfalls beheizt, um ein Auskondensieren zu verhindern. Zwei andere Methoden der Stickstoffdioxid-Dosierung wurden alternativ getestet. Die Ergebnisse werden nachfolgend separat erläutert. Der Luftvolumenstrom mit dem entsprechenden Stickstoffdioxidanteil durchströmt anschließend mit Hilfe einer externen Pumpe die Adsorbensschüttung, die in einem Bypass-Adsorber angeordnet ist. Der Volumenstrom wird mit einer Gasuhr kontrolliert. Vor und hinter der Schüttung wird ein Probevolumenstrom entnommen und den zwei Stickoxid-Analysatoren (Modell AC31M, Firma Ansyco, Karlsruhe) zugeführt. Die Messgeräte basieren auf der Nutzung der Chemilumineszenz und stammen aus der Immissionsmesstechnik mit einer Messbereichsobergrenze von 10 ppm. Ermittelt werden die Konzentrationen von NO<sub>x</sub> und NO. Die jeweilige NO<sub>2</sub>-Konzentration wird durch die Subtraktion aus den Werten von NO<sub>x</sub> und NO berechnet. Die auf dem Adsorbens abgeschiedene Adsorptivmasse wird über eine Massenbilanz berechnet.



Abb. I-1: Skizze Filterprüfstand

Zu Beginn des Projektes wurden in Referenzmessungen verschiedenste unbehandelte Aktivkohlen und Zeolithe auf ihre Abscheideleistung von Stickoxiden getestet. Dabei handelte es sich um 12 Aktivkohlen, 4 Kugelkohlen und 6 verschiedene Zeolithe. Drei der Zeolithe wurden in verschiedener Körnung eingesetzt. Zum einen wurde das pulverförmige Grundprodukt eingesetzt, dann zwei Fraktionen des verpressten, zerstoßenen und gesiebten Materials. Die Testbedingungen waren bei sämtlichen Versuchen 23 °C und 50 % relative Luftfeuchte. Das sind übliche Testbedingungen für Kfz-Innenraumfilter. Die Anströmgeschwindigkeit der Schüttung von 0,2 m/s ist in der Kfz-Innenraumfiltration ebenfalls üblich und wurde ebenfalls bei allen Versuchen angewandt. Der Volumenanteil von Stickstoffdioxid vor der Adsorbensschüttung war bei diesen Versuchen auf 5 ppm festgelegt. Immissions-Messwerte von Stickstoffdioxid an Verkehrsstationen betragen ca. 25 ppb, als Rohgasvolumenanteil bei Filtertests sind nach DIN 71460, Teil 2, 30 ppm vorgegeben. Es wurden jeweils 4 g Adsorbensmasse eingesetzt.

Die Tests mit den verschiedenen Aktivkohlen bestätigten eine bekannte Reaktion (Unseld, 1969, Richter et al., 1987, Sager und Schmidt, 2009), dass ein Teil des zudosierten NO<sub>2</sub> an Aktivkohle katalytisch zu Stickstoffmonoxid reduziert wird. An Zeolithen ist diese Reaktion nicht zu beobachten. In Abb. I-2 sind die gemessenen Verläufe der Volumenanteile von NO<sub>2</sub> und NO vor und hinter der Schüttung einer der untersuchten Aktivkohlen in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Der Volumenanteil von NO vor der Schüttung ist quasi Null. In den ersten zwei Stunden des Versuches ist der Anstieg des NO-Volumenanteils hinter der Schüttung hoch, danach flacht er ab. In Versuchen mit Aktivkohle bei höheren Eingangsvolumenanteilen zeigte sich, dass der NO Anteil hinter der Schüttung zu Versuchsbeginn einen starken Anstieg aufweist, ein Maximum durchläuft und sich dann einem konstanten, aber deutlich wahrnehmbaren Wert annähert. Dabei kommt es zu einem Schnittpunkt mit der Kurve des NO<sub>2</sub>-Anteils hinter der Schüttung. Bei dem in Abb. I-2 dargestellten geringen Volumenanteil von NO<sub>2</sub> vor der Schüttung, hat der Volumenanteil von NO<sub>2</sub> hinter der Schüttung nach fünf Stunden Versuchszeit noch nicht den Wert des Volumenanteils von NO erreicht.



**Abb. I-2:** Volumenanteile NO<sub>2</sub> und NO vor und hinter der Aktivkohleschüttung in Abhängigkeit von der Versuchszeit (c<sub>1 NO2</sub> 5 ppm, m<sub>Ads</sub> 4 g)

Abb. I-3 zeigt als Übersichtsdiagramm bei den zuvor genannten Bedingungen die Durchbruchskurven von Stickstoffdioxid, d. h. die gemessene Konzentration hinter der Schüttung  $c_2$  bezogen auf die vor dem Filter  $c_1$  in Abhängigkeit von der Zeit aller getesteten Aktivkohlen und Zeolithe. Wie erwartet, scheiden Zeolithe Stickstoffdioxid wesentlich schlechter ab als Aktivkohlen. Betrachtet man die Abscheidung der gesamten Stickoxide ist der Qualitätsunterschied zwischen Zeolithen und Aktivkohlen geringer wegen der katalytischen Reduktion von NO<sub>2</sub> zu NO an Aktivkohle, siehe Abb. I-4. Darin sind die Durchbruchskurven von NO<sub>x</sub> durch die Adsorbensschüttungen in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen.



Abb. I-3: Durchbruchskurven von Stickstoffdioxid NO<sub>2</sub> (c<sub>1 NO2</sub> 5 ppm, m<sub>Ads</sub> 4 g)



Abb. I-4: Durchbruchskurven von Stickoxid NO<sub>x</sub> (c<sub>1 NO2</sub> 5 ppm, m<sub>Ads</sub> 4 g)

#### Einfluss der Adsorbenspartikelgröße auf den Durchbruch von NOx durch Zeolithe

Drei Zeolithe wurden, wie bereits beschrieben, in unterschiedlichen Korngrößen eingesetzt. Es wurde jeweils das vorliegende Pulver als Adsorbens eingesetzt. Dann wurde das Pulver verpresst, zerstoßen und gesiebt. In weiteren Versuchen wurden die Siebfraktionen von 0,5 mm bis 1 mm und von 1 mm bis 2 mm als Adsorbens einsetzt. In Abb. I-5 sind die Durchbruchskurven von NO<sub>2</sub> durch die Schüttungen eines Zeoliths unterschiedlicher Körnung jeweils ermittelt aus Einzelversuchen über die Zeit aufgetragen. Im Rahmen der Versuchsreihe ist kein Unterschied im Durchbruchsverhalten zu erkennen. Abb. I-6 zeigt die zugehörigen Druckverlustkurven als Funktion der Zeit. Der Druckverlust verändert sich mit zunehmender Beladung wie erwartet nicht, er fällt aber mit steigender Korngröße des Adsorbens. Auch bei den anderen beiden Zeolithen waren nur geringe Unterschiede in den Durchbruchskurven zu erkennen, die bei unterschiedlicher Adsorbenskörnung aufgenommen wurden.



**Abb. I-5:** Durchbruchskurven von Stickstoffdioxid NO<sub>2</sub> durch Zeolith (NH4-MOR14) unterschiedlicher Körnung (c<sub>1 NO2</sub> 5 ppm, m<sub>Ads</sub> 4 g)



**Abb. I-6:** Druckverlustverläufe bei Aufnahme der Durchbruchskurven von NO<sub>2</sub> durch Zeolith (NH4-MOR14) unterschiedlicher Körnung (c<sub>1 NO2</sub> 5 ppm, m<sub>Ads</sub> 4 g)

#### Alternative Dosierungsmethoden von NO2 und ihr Einfluss auf Filtertests

Neben der direkten Dosierung von Stickstoffdioxid aus der Vorratsflasche wurde die Bereitstellung durch die Oxidation von Stickstoffmonoxid mit Luft oder Ozon untersucht. Die Reaktionsgleichungen bei diesen zwei indirekten Bereitstellungsmethoden lauten

 $2 \text{ NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ NO}_2$ 

und

 $\mathsf{NO} + \mathsf{O}_3 \rightarrow \mathsf{NO}_2 + \mathsf{O}_2.$ 

Zur Gasanalyse hinsichtlich Ozon wurden zwei Ozonanalysatoren (Modell MLU 400, Firma MLU Messtechnik für Luft und Umwelt GmbH, Essen, und Modell O<sub>3</sub>42M, Firma Ansyco, Karlsruhe) eingesetzt, deren Messprinzip auf der UV-Absorption bei einer Wellenlänge von 245 nm beruht. In Vorversuchen wurden Querempfindlichkeiten der NO<sub>x</sub>-Analysatoren gegenüber Ozonkonzentration bis 10.000 µg/m<sup>3</sup> ausgeschlossen.

NO wurde jeweils als reines Gas (Reinheit  $\geq$  99,5 Vol.-%) aus einer Druckgasflasche mit einem Massenflussregler dosiert.

Bei den Versuchen, in denen Luftsauerstoff zur Oxidation von NO verwendet wurde, erfolgte die Zuführung von NO auch an der mit Gasdosierung bezeichneten Stelle des Prüfstandes, siehe Abb. I-1. Bei der Oxidation mit Luft wurde nicht das gesamte bereitgestellte NO zu NO<sub>2</sub> umgesetzt, sondern nur ca. 13 %. Bei Versuchen, bei denen der bereitgestellte NO<sub>2</sub>-Volumenanteil 4 ppm betrug, lagen vor dem Filter also gleichzeitig noch ca. 27 ppm NO vor.

Bei den Versuchen mit Ozon als Oxidationsmittel wurde das Ozon-Luft-NO-Gemisch wie in Abb. I-7 dargestellt dem Filterprüfstand zugeführt.



Abb. I-7: Versuchsanordnung zur Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> mit Ozon

Die Ozonerzeugung erfolgte mit einem Ozon-Generator (Modell COM-AD-01, Firma ANSEROS, Tübingen), in dem in Hochspannungs-Corona-Entladungsröhren durch kurze Hochspannungsimpulse erzeugte Corona-Entladungen zur Umwandlung von  $O_2$  zu  $O_3$  führen. Die Höhe der Ozonerzeugung ist abhängig von der am Generator einstellbaren Pulsfrequenz (max. ca. 600 Hz). Mit der verwendeten Versuchsanordnung konnten NO<sub>2</sub>-Volumenanteile vor dem Filter von bis zu 4 ppm erzielt werden. Das vorgelegte NO wurde dabei auch nicht vollständig, sondern nur zu ca. 50 % oxidiert, das Ozon jedoch vollständig umgesetzt.

In Vorversuchen wurde die Dosierkonstanz des Stickstoffdioxides bei allen drei Bereitstellungsmethoden getestet. Bei direkter Dosierung war der Volumenanteil von NO<sub>2</sub> zufriedenstellend konstant und erfüllte die Vorgabe der DIN 71460, Teil 2, dass die Rohgaskonzentration über die Versuchszeit um nicht mehr als 3 % schwanken darf. Bei der indirekten Dosierung mit Ozon konnte die vorgeschriebene Dosierkonstanz für Filtertests annähernd erreicht werden. Bei der indirekten Dosierung mit Luft schwankte die NO<sub>2</sub>-Rohgaskonzentration erheblich und erfüllte die Vorgabe zur Dosierkonstanz von Filtertests nach DIN 41760, Teil 2, nicht. Für die Untersuchungen zum Einfluss der Dosierungsmethode von NO<sub>2</sub> auf die Testergebnisse wurde diese Tatsache zur Kenntnis genommen, aber nicht weiter verfolgt.

Zur Untersuchung des Einflusses der Bereitstellungsmethode auf den Durchbruch von NO<sub>2</sub> wurden Vergleichstests an gleichen Filtermaterialien mit allen drei Methoden durchgeführt. Der Einfluss von gleichzeitig vor dem Filter vorliegendem Ozon, war nicht relevant, da bei der Bereitstellung von NO<sub>2</sub> über die indirekte Methode mit Ozon,

wie beschrieben, das Ozon vollständig verbraucht wird. Herkömmliche Kombi-Kfz-Innenraumfilter wurden mit NO<sub>2</sub> (Volumenanteil 4 ppm) beaufschlagt und die Volumenanteile von NO<sub>2</sub>, NO und gegebenenfalls von Ozon vor und hinter dem Filter gemessen.

Abb. I-8 zeigt die hinter den Filtern gemessenen NO-Volumenanteile in Abhängigkeit von der Versuchszeit und der Dosierungsmethode. Die Versuche mit direkter Dosierung und indirekter Dosierung mit Ozon wurden doppelt durchgeführt. Die Fehlerbalken stellen die ermittelten Standardabweichungen dar. Die Kurve des Volumenanteils von NO bei indirekter Dosierung mit Luftsauerstoff stammt aus einem Einzelversuch. Bei direkter NO<sub>2</sub>-Dosierung befindet sich vor dem Filter kein NO, bei indirekter Dosierung mit Ozon beträgt der NO-Anteil ca. 4,5 ppm, bei indirekter Dosierung mit Luftsauerstoff ca. 27 ppm. Die hinter den Filtern gemessenen Volumenanteile von NO sind bei den zwei indirekten Dosierungmethoden dadurch höher als bei der direkten Dosierung, weil bereits vor dem Filter jeweils NO vorliegt. Die Kurvenverläufe sind je-doch ähnlich.





Abb. I-9 stellt die relativen Durchbruchskurven von NO<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Versuchszeit und dem Dosierkonzept dar. Die Durchbruchskurven bei direkter Dosierung und indirekter Dosierung mit Ozon zeigen zu Versuchsbeginn nur geringe Abweichungen, die im weiteren Versuchsverlauf weiter abnehmen. Der NO<sub>2</sub>-Durchbruch bei der indirekten Dosierung mit Luft ist dagegen deutlich höher. Da alle sonstigen Versuchsparameter konstant gehalten wurden, wird vermutet, dass die durch den rohgasseitigen NO-Überschuss vorliegenden NO-Moleküle auf potentielle Adsorptionsplätze für NO<sub>2</sub> in absättigender Form einwirken.



**Abb. I-9:** Vergleich der NO<sub>2</sub>-Durchbruchskurven bei Adsorptionstests an Filtern gleichen Typs bei verschiedener NO<sub>2</sub>-Dosierung (c<sub>1</sub> NO<sub>2</sub>= 4 ppm<sub>V</sub>)

Gleichartige Versuche an dünnen Schüttungen einer Aktivkohle (Aktivkohlemasse 2 g, Innendurchmesser des Adsorbers 50 mm) statt an konfektionierten Kfz-Innenraumfiltern führten zu identischen Ergebnissen zum Einfluss von NO auf den Durchbruch von NO<sub>2</sub>. Das Fazit der vorgestellten Untersuchung ist, dass im Rohgas befindliches NO bei Adsorptionstests mit NO<sub>2</sub> als Adsorptiv einen signifikanten Einfluss auf dessen Durchbruch hat. Die Tests der in diesem Projekt entwickelten Adsorbentien erfolgten aus diesem Grund daher mit direkt aus der Vorratsflasche dosiertem NO<sub>2</sub>. Die dargelegten Schlussfolgerungen und ihre Konsequenzen hinsichtlich Adsorptionstests gemäß DIN 71460, Teil 2, wurden von Sager et al. 2010 veröffentlicht.

#### AS 1.2: Adsorbens-Konditionierung: Vorversuche und Auswahl Gasart

Die im vorliegenden Projekt für die katalytische Umsetzung von Stickoxiden verwendeten Adsorbentien sollten über eine große innere Oberfläche verfügen, um einerseits möglichst viele katalytisch aktive Zentren auf kleinem Volumen zu erhalten und andererseits Stickoxide für den gewählten Ansatz der Umsetzung zwischenspeichern zu können. Als Adsorbentien wurden Aktivkohlen mit ungeordneter Porenstruktur und einer inneren Oberfläche von bis zu 2000 m<sup>2</sup>/g sowie Zeolithe, d.h. kristalline Alumosilikate mit einer geordneten Mikroporenstruktur und bis zu 1000 m<sup>2</sup>/g, gewählt.

Die Konditionierung der Adsorbentien diente einer Standardisierung des zu infiltrierenden Materials, um vergleichbare Bedingungen für alle synthetisierten Katalysatormaterialien zu schaffen. Zudem sollte untersucht werden, ob bestimmte Konditionierungsschritte zu verbesserten Eigenschaften des Adsorbens für die katalytische Umsetzung führen.

In einem vorläufigen Reaktor wurde in Vorversuchen untersucht, ob die Infiltration der gewählten Adsorbentien auf dem geplanten Weg prinzipiell erfolgreich ist. Prozessparameter wie Druck und Temperatur sowie der zeitliche Ablauf der Infiltration konnten dadurch zur Vorbereitung des späteren Synthesereaktors besser abgeschätzt werden.

Als vorläufiger Versuchsaufbau diente ein evakuierbarer Batch-Reaktor aus Edelstahl, der mit Heizbändern von außen erwärmt werden konnte. Die Infiltration der Adsorbentien mit metallorganischen Vorläufern (Ausgangsstoff) und die Umsetzung des Ausgangsstoffs erfolgte räumlich getrennt in einem Rohrofen, um die für eine Umsetzung notwendige Temperatur (ca. 400 °C) zu erreichen. Da Ausgangsstoff und Adsorbens in diesem vorläufigen Reaktor zu Beginn des Infiltrationsprozesses gleichzeitig eingebracht werden mussten, war eine Vorkonditionierung der Adsorbentien, d.h. Desorption von adsorbierten Gasen und Flüssigkeiten durch Ausheizen, nicht möglich.

Es konnte gezeigt werden, dass deutliche Mengen des Ausgangsstoffs in das unbehandelte Adsorbens infiltrieren. Nach der Infiltration wurde die Probe dem Batch-Reaktor entnommen und sofort in einem Rohrofen auf 300 - 500 °C an Luft erwärmt. Bei diesem Prozessschritt sollten sich die Liganden des Ausgangsstoffs vom Metallion trennen und desorbieren, während die Metallione mit Luftsauerstoff zu Eisenoxiden umgesetzt werden. Die Abscheidung von Eisenoxiden in der Aktivkohlematrix konnte mit Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden (siehe Abb. III-1).





Die Oxidation der Metallcluster in den Aktivkohlen sollte bei möglichst geringen Temperaturen ablaufen, um eine Verbrennung des Matrixmaterials zu hauptsächlich Kohlendioxid zu minimieren. Bei einer mit Ferrocen (als Ausgangsstoff für Eisenoxid) infiltrierten Aktivkohle wurde die anschließende Oxidation der Eisenkatione im Rohrofen in situ mit einem Thermoelement Typ K verfolgt. Dadurch konnte abgeschätzt werden, dass eine Aktivierungstemperatur von etwa 380 °C notwendig ist, um die exotherme Reaktion zuverlässig in Gang zu setzen. In der Folge stieg die Temperatur in der Aktivkohle noch auf etwa 500 °C ohne die Temperatur des Rohrofens weiter zu erhöhen.

Da die Oxidation an Luft erfolgreich und bei niedrigen Temperaturen nicht zu heftig verlief, wurde als Gas für die Oxidation frei zirkulierende Umgebungsluft beibehalten, statt reinen Sauerstoff einzusetzen.

Die Ausgangsstoffzufuhr erfolgte in dem endgültig realisierten Aufbau ohne einen Zwischenschritt mit Belüftung oder Druckänderung. Bei fehlerhafter Zugabe des Ausgangsstoffs kam es jedoch vor, dass der Reaktoraufbau auf Umgebungsdruck belüftet und geöffnet werden musste. Für diesen Fall wurde der vertikale Reaktoraufbau mit Argon gefüllt und auf der Oberseite geöffnet. Durch die höhere Dichte von Argon im Vergleich zur Umgebungsluft wurde weitestgehend vermieden, dass in das vorkonditionierte Adsorbens Luft oder nur langsam desorbierende Luftfeuchtigkeit eindringen konnte.

Die Auswahl eines geeigneten Ausgangsstoffs erfolgte auf der Basis von Erfahrungen mit Ausgangsstoffen für die Partikelsynthese in der Gasphase (chemical vapor synthesis – CVS) sowie mithilfe von Voruntersuchungen durch thermogravimetrische bzw.

Diffentialthermoanalyse (TGA/DTA). Hierbei wurden kleine Mengen des jeweiligen Ausgangsstoffs kontrolliert in einem Heliumstrom (200 mL/min) bei Umgebungsdruck auf 600 °C langsam (Heizrate: 1 K/min) erhitzt und sowohl die Massenveränderung als auch Enthalpieänderungen zeit- und temperaturabhängig erfasst. Damit konnte ermittelt werden, bei welcher Temperatur der Ausgangsstoff schmilzt, sublimiert und gegebenenfalls zersetzt.

Untersucht wurden folgende Ausgangsstoffe:

- Ferrocen, Fe(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>
- Eisen-II-acetylacetonat, Fe(acac)<sub>2</sub>
- Eisen-III-acetylacetonat, Fe(acac)<sub>3</sub>
- Kupfer-II-acetylacetonat, Cu(acac)<sub>2</sub>
- Mangan-III-acetylacetonat, Mn(acac)<sub>3</sub>





**Abb. III-3:** (rechts) TGA (rot)/DTA (blau) von Fe(acac)<sub>3</sub> bei konstanter Erwärmung (25 - 575 °C)



Abb. III-4: TGA (rot)/DTA (blau) von Ferrocen bei konstanter Erwärmung (25 - 575 °C)



Abb. III-5: (links) TGA (rot)/DTA (blau) von Mn(acac)<sub>3</sub> bei konstanter Erwärmung (25 - 575 °C)

Abb. III-6: (rechts) TGA (rot)/DTA (blau) von Cu(acac)<sub>2</sub> bei konstanter Erwärmung (25 - 575 °C)

Die Eisenacetylacetonate verdampften beide zu einem Anteil von etwa 70 - 80 % der eingewogenen Masse (siehe Abb. III-2 und III-3). Eisen-II-acetylacetonat verdampfte dabei bei etwas niedrigerer Temperatur (bei etwa 165 °C) und nicht so abrupt wie Eisen-III-acetylacetonat (etwa 180 °C). Die endotherme Zersetzung des Ausgangsstoffs setzte bei Eisen-II-acetylacetonat bei etwa 220 °C ein. Eisen-III-acetylacetonat wurde bei etwa 240 °C zersetzt. In beiden Ausgangsstoffen überlagerte die Zersetzung die Verdampfung, so dass ein Teil des zersetzten Ausgangsstoffs – wahrscheinlich metallisches Eisen – im Messtiegel auch bei 600 °C verblieb. Ferrocen verdampfte dagegen bei etwa 160 °C vollständig ohne eine Zersetzung zu zeigen (Abb. III-4). Diesem Eisen-Ausgangsstoff ist daher für die Infiltrationsexperimente zunächst der Vorzug gegeben worden.

Das Mangan-III-acetylacetonat zeigte zunächst eine Massenabnahme bei etwa 180 °C und eine weitere Massenabnahme bei etwa 250 °C (siehe Abb. III-5). Circa 70 % der eingewogenen Masse verdampften während der Messdauer. Die beiden sichtbaren endothermen Verdampfungspunkte deuten daraufhin, dass bei 180 °C zunächst eine Teilzersetzung des Ausgangsstoffs als Reduktion zu einem Mangan-II-acetylacetonat unter Freisetzung einer Acetylacetonat-Gruppe stattfindet. Bei 250 °C verdampft schließlich das Mangan-III-acetylacetonat, wird aber fast gleichzeitig von einer vollständigen Zersetzung (exotherm) bis circa 500 °C überlagert.TGA (rot)/DTA (blau) von Mn(acac)3 bei konstanter Erwärmung (25 - 575 °C)

Abb. III-6 zeigt die vollständige Verdampfung des Kupfer-Ausgangsstoffs Kupfer-IIacetylacetonat bei etwa 260 °C. Eine Zersetzung wird hier nicht beobachtet.

#### AS 1.3, Teil 1: Konditionierung von Aktivkohlen

Alle verwendeten Adsorbentien wurden nach Einbringen in den Synthesereaktor zunächst im Vakuum ausgeheizt, um im Material adsorbierte Gase und Flüssigkeiten (v.a. Wasser) zu entfernen. Dabei wurde grundsätzlich zunächst evakuiert und erst im zweiten Schritt ausgeheizt. Eine Beschädigung der Porenstruktur der Adsorbentien durch zu heftige Wasserverdampfung sollte somit vermieden werden.

Bei der Verwendung von Aktivkohlen als Adsorbens betrug die nach Voruntersuchungen mit thermogravimetrischer Analyse ermittelte optimale Ausheiztemperatur 300 °C. Bei dieser Temperatur wurden verwendete Aktivkohlen im Vakuum unmittelbar vor der Infiltration von Ausgangsstoffen für mindestens zwei Stunden ausgeheizt.

In zusätzlichen Konditionierungsexperimenten wurde die in allen Vergleichsexperimenten verwendete R1407-Kugelkohle in einem Rohrofen einmal mit Wasserstoff und einmal mit Propen durchströmt. Ziel war es zu untersuchen, ob sich durch die Konditionierung in einer reduzierenden Atmosphäre oder durch Absorption reaktiver Kohlenwasserstoffe Veränderungen im Sorptionsverhalten von Stickoxiden oder in der katalytischen Aktivität der Kohle ergeben.

Die Konditionierung erfolgte in beiden Fällen durch Überströmen der Kugelkohleschüttung für drei Stunden mit einem Gemisch von 1 Vol.-% des jeweiligen Gases in Stickstoff bei Raumtemperatur. Das im Projektantrag angegebene Ethen wurde gegen Propen ersetzt, da dies reaktiver ist. Die präparierten Kohlen wurden beide im Filterprüfstand in FS1 untersucht.

#### AS 1.3, Teil 2: Konditionierung von Zeolithen

Im Rahmen des Projektes wurden drei verschiedene Zeolithe (MFI-27, MOR-14, BEA-35), die sich in ihrer Hohlraumstruktur unterscheiden, als Adsorbens getestet. Bei der Konditionierung konnten nach Vorversuchen nicht die gleichen Druck- und Temperatur-Parameter zur Desorption adsorbierter Stoffe wie bei den Aktivkohlen verwendet werden. Darüber hinaus bleibt die Porenstruktur von Zeolithen tendenziell bei höheren Temperaturen stabil als bei Aktivkohlen. In den Vorversuchen hatte sich gezeigt, dass ein zu schnelles Evakuieren genauso wie ein zu schnelles Aufheizen jeweils zu einer Zerstäubung der Zeolithschüttung im gesamten Reaktorraum führte.

Daher musste ein sehr behutsames Evakuieren eingeleitet werden mit einer Rate von etwa 40 mbar/min, gefolgt von einem stufenweisen Aufheizen des Zeoliths mit Heizraten von 2 K/min. Die Aufheizstufen wurden bei 80 °C, 100 °C, 120 °C, 200 °C und 350 °C festgelegt. Jedes dieser Temperaturniveaus wurde für 30 Minuten gehalten, nur das letzte Temperaturniveau bei 350 °C wurde für mindestens zwei Stunden konstant gehalten. Zusätzlich wurden Zeolithe nur noch nach Vortrocknung in einem auf 100 °C geheizten Trockenschrank für mindestens zwölf Stunden für die Synthese verwendet.

**Zusammenfassung AS 1.3:** Die Experimente zur Konditionierung sind vollständig abgeschlossen worden. Eine Konditionierung der verwendeten Adsorbentien findet standardmäßig unmittelbar vor der Infiltration mit Ausgangsstoffen durch ein mehrstündiges Druck-Temperatur-Programm statt. Das Programm unterscheidet sich für Aktivkohlen und Zeolithe, da die Zeolithe sehr viel leichter bei Wasserverdampfung im Syntheseaufbau zerstäuben. Ein unterschiedliches Sorptionsverhalten von Stickoxiden in den mit Wasserstoff konditionierten Aktivkohlen konnte gegenüber unbehandelten Aktivkohlen, im Gegensatz zur Literatur, nicht nachgewiesen werden. Die mit Propen konditionierten Aktivkohlen zeigten eine etwas geringere Adsorption von NO<sub>x</sub>, die in FS1 untersucht wurde.

#### AS 1.4: Referenzmessungen unbehandelter Kohlen und Zeolithe mit TGA/DTA/Recycle-Reaktor

An allen im vorliegenden Projekt verwendeten Ausgangs-Adsorbentien wurden Referenzmessungen durchgeführt mit thermogravimetrischer Analyse, Stickstoffadsorption, Röntgenpulverbeugung und Testgaskatalyse.

Abb. III-7 zeigt die Porengrößenverteilung der unbehandelten R1407-Kugelkohle, gemessen mit Stickstoffadsorption nach BJH-Methode. Nach dieser von Barrett, Joyner und Halenda entwickelten Methode werden zunächst alle Poren mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Anschließend wird der Druck stufenweise gesenkt und die Poren entleeren sich dann entsprechend ihres Durchmessers.

Der weit überwiegende Anteil der Poren liegt im Mikroporenbereich, also unter 2 nm. Für diesen Bereich gilt die BJH-Methode allerdings nicht mehr genau. Ein gewisser Porenanteil ist im Mesoporenbereich zu finden, kaum aber Poren über 20 nm Durchmesser.

Die spezifische Oberfläche wurde mit Stickstoffadsorption nach dem Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode) bestimmt. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich auf der Probenoberfläche eine monomolekulare Schicht des Adsorptivs (z.B. Stickstoff) bildet und sich die spezifische Oberfläche der Probe aus der adsorbierten Gasmenge berechnen lässt.

Die ermittelte spezifische Oberfläche der unbehandelten R1407-Kugelkohle betrug 1505 m<sup>2</sup>/g. Mit dieser großen spezifischen Oberfläche eignet sich die Kohle potentiell sehr gut für die Speicherung von Adsorptiven und für die Abscheidung möglichst vieler Metall- oder Metalloxidcluster. Falls die Porenzugänge bei der Katalysatorsynthese allerdings verstopfen, könnte dies den Stofftransport in der späteren Anwendung als Katalysator behindern.



Abb. III-7: Stickstoffadsorptionsmessung zur Porengrößenverteilung in der unbehandelten R1407-Kugelkohle (BJH-Methode)

Die Ergebnisse der TGA/DTA einer unbehandelten Referenz der R1407-Kugelkohle ist in Abb. III-8 dargestellt. Die eingewogene Masse von 11,1 mg wurde mit konstanter Heizrate (1 K/min) bis auf 575 °C in einem Heliumstrom erwärmt.

Die fast lineare Massenzunahme um insgesamt 0,8 mg über die gesamte Messdauer ist nicht durch Massenzunahme der Kohle zu interpretieren, sondern ist eine Folge der temperaturabhängigen relativen Dichteänderung zwischen Helium und Messarm, Messtiegel und Probe. Das DTA-Signal ab etwa 200 °C nimmt zunächst allmählich, ab 400 °C stärker ab, ohne ein lokales Minimum zu zeigen. Es findet keine Phasenwand-lung, sondern nur eine Erwärmung des Feststoffs statt.



Abb. III-8:TGA (rot)/DTA (blau) einer unbehandelten Referenzprobe der<br/>R1407-Kugelkohle bei konstanter Erwärmung bis 575 °C

In Abb. III-9 ist die Untersuchung einer unbehandelten R1407-Kugelkohle im Recycle-Reaktor gezeigt. 0,5 g der Kugelkohle wurden dazu in die Messzelle als Schüttung eingebracht und auf eine Temperatur von 250 °C im Vakuum (< 1 mbar Restgasdruck) erwärmt. Dann wurde die Standard-Testgasmischung (89 % He, 10 % Ar und 1 % NO<sub>2</sub>) bis zum Erreichen von Umgebungsdruck eingefüllt und im Kreis gepumpt. In der zeitabhängigen Aufzeichnung verschiedener Gasspezies zeigt sich, dass das Stickstoffdioxid anfänglich sehr schnell an der Aktivkohle adsorbiert (erste 30 Minuten vergrößert in Abb. III-10, man beachte die logarithmische Skala). In den folgenden Minuten erfolgt dann eine Reduktion des Stickstoffdioxid zu Stickstoffmonoxid unter Bildung von molekularem Sauerstoff.

Im weiteren zeitlichen Verlauf erfolgt eine weitere nahezu lineare Konzentrationszunahme von Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid. Neben der langsamen Verbrennung von Aktivkohle zu Kohlendioxid bzw. Kohlenmonoxid, ist auch die Bildung oder Eindiffusion von molekularem Stickstoff zu beobachten, denn auch die N<sup>+</sup>-Konzentration steigt. Ein Eindringen von Umgebungsluft ist möglich, wenn der darin enthaltene Sauerstoff recht schnell bei der Oxidation verbraucht wird, da die Sauerstoffkonzentration auf konstantem Niveau bleibt. Die Konzentration von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid im Testgas bleibt ebenfalls auf konstantem Niveau, wobei die Stickstoffdioxidkonzentration nahe der Messgrenze liegt.



Abb. III-9: Zeitabhängige Veränderung der Gasmischung einer unbehandelten R1407-Kugelkohle bei 250 °C



**Abb. III-10:** Erste 30 Minuten ab Messbeginn der in Abb. III-9 gezeigten unbehandelten R1407-Kugelkohle

Die Messung von Referenzproben der verwendeten Zeolithe (MFI-27, MOR-14, BEA-35) mit TGA/DTA ist in Abb. III-11 dargestellt. Jeweils 10,8 mg der Proben wurden analog zur Messung der Aktivkohle mit konstanter Heizrate (1 K/min) bis auf 575 °C in einem Heliumstrom erwärmt. Die Ergebnisse de TGA zeigen, dass die Proben ohne Phasenumwandlung zunächst adsorbierte Stoffe wie Wasser desorbieren und anschließend sich weiter erwärmen. Während aber der MOR-14-Zeolith nur wenig adsorbiertes Wasser aufweist, zeigen MFI-27 und vor allem BEA-35 deutlich größere Mengen. In BEA-35 und MOR-14 scheint adsorbiertes Wasser bei 120 °C vollständig desorbiert zu sein. In MFI-27 setzt sich der Desorptionsvorgang bis etwa 210 °C fort.





Für den Zeolith MFI-27 wurde mit der BET-Methode eine spezifische Oberfläche von 336 m<sup>2</sup>/g ermittelt. Die Porengrößenverteilung der BJH-Methode zeigt ein deutliches Maximum bei einem Porendurchmesser von 3,9 nm (siehe Abb. III-12). Darüber hinaus ist eine Häufung im Mikroporenbereich unter 2 nm zu beobachten. Wie beschrieben, ist die BJH-Methode aber für diesen Bereich nicht genau. Die für den MFI-27-Zeolith typischen Porenkanäle mit einem Durchmesser von 0,55 nm liegen außerhalb des Messebereichs des Messgeräts.





#### AS 1.5: Untersuchung der konditionierten Kohle im Filterprüfstand

Die Forschungsstelle 3 hat Aktivkohle mit Wasserstoff und Propen vorbehandelt, mit dem Ziel die Selektivität der Adsorbentien bzgl. NO<sub>x</sub> zu erhöhen. Bei der Aktivkohle handelte es sich um eine Kugelkohle auf Polymerbasis. Sie wurde wegen der chargenunabhängigen, reproduzierbaren Eigenschaften als Referenzadsorbens ausgewählt, obwohl sie gegenüber herkömmlichen Aktivkohlen nicht die größte Kapazität bezüglich NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> aufweist. Die Proben der konditionierten Kugelkohle und des nicht konditionieren Referenzmaterials wurden von der Forschungsstelle 1 getestet.

Hierzu wurden, wie in Kap. 2.1, AS 1.1, beschrieben, Durchbruchskurven von NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> aufgenommen. Die Versuchsbedingungen waren 23 °C, 50 % relative Luftfeuchte und 0,2 m/s Anströmgeschwindigkeit. Der Eingangsvolumenanteil des NO<sub>2</sub> betrug bei diesen Versuchen 4 ppm, die eingesetzte Adsorbensmasse 2 g.

In Abb. I-10 sind die Mittelwerte der Durchbruchskurven von  $NO_x$  und  $NO_2$  durch die nicht behandelte sowie die mit Wasserstoff und Propen konditionierte Kugelkohle dargestellt. Die Versuche wurden mehrfach, bis zu sechsmal, durchgeführt. Die Fehlerbalken geben die ermittelte Standardabweichung an.

Die Konditionierung der Kugelkohle führte nicht zu einer erhöhten Kapazität bezüglich der Stickoxide. Die Durchbruchskurven von NO<sub>x</sub> sind nahezu gleich. Der Durchbruch von NO<sub>2</sub> durch das mit Propen behandelte Adsorbens ist sogar etwas höher als der durch das Referenzmaterial und die mit Wasserstoff konditionierte Probe. Erwartungsgemäß wird die Kapazität der Aktivkohle durch die Vorbeladung mit Propen gesenkt.



**Abb. I-10:** Vergleich der  $NO_x$ - und  $NO_2$ -Durchbruchskurven bei Adsorptionstests an Kugelkohle sowie mit  $H_2$  und  $C_3H_6$  konditionierter Kugelkohle

#### 2.2 AS 2: Infiltration von Aktivkohle und Zeolithen über die Gasphase

Die Synthese von katalytisch aktiven Materialien aus der Gasphase erfolgte mittels Infiltration von porösen Adsorbentien mit metallorganischen Ausgangsstoffen und anschließend chemisch-thermische Umsetzung (chemical vapor infiltration – CVI). Das Verfahren ist eng verwandt mit einer mehrstufigen chemischen Gasphasenabscheidung (CVD). Da der Infiltrationsprozess eine prinzipielle experimentelle Abschätzung von Prozessparametern erforderte, wurde zunächst ein vorläufiger Infiltrationsaufbau realisiert, um anschließend den Synthesereaktor zu konstruieren.

#### AS 2.1: Aufbau der Anlage für die Infiltration über die Gasphase

Der auf Basis der Vorexperimente konstruierte Synthesereaktor umfasste einen Rohrofen mit Probenhalter, Gaszuleitungen und Vakuumpumpensystem (siehe Abb. III-13).



#### Abb. III-13: Reaktor zur Synthese der Nanokatalysatoren

Bis zu 10 g des unbehandelten Adsorbens wurden zu Beginn eines Syntheseprozesses in einem etwa ein Meter langen Quarzglasrohr mit mittig eingeschmolzener Fritte eingebracht. Das Glasrohr befand sich in einem Zwei-Zonen-Rohrofen und wurde eingangsseitig an eine vakuumdichte Zufuhrschleuse für den Ausgangsstoff sowie an Prozess- und Spülgaszuleitungen angeschlossen. Ausgangsseitig konnte das Glasrohr über eine Kühlfalle und ein Pumpensystem mit Membranvorpumpe und Turbomolekularpumpe evakuiert werden.

Der Rohrofen kann in einem Temperaturbereich von 25 - 1250 °C betrieben werden. Das Vakuumsystem erreichte nach Ausheizen einen Minimaldruck von 4·10<sup>-4</sup> mbar.

Es erwies es sich als zweckmäßig, den zunächst horizontal gelagerten Rohrofen in eine vertikale Anordnung umzubauen, da das als Schüttung eingebrachte Matrixmaterial sich bei horizontaler Lagerung viel schwieriger einbringen ließ und zu einem

großen Teil durch elektrostatische Aufladung an den Rohrwänden haften blieb. Die vertikale Anordnung ermöglichte auch eine deutlich erleichterte Zufuhr des Ausgangsstoffs nach der Vorkonditionierung des Matrixmaterials. Der in einem kleinen Glasröhrchen vorbereitete Ausgangsstoff fiel über eine Vakuumschleuse direkt von oben auf die Schüttung des Matrixmaterials. Damit wurde ein Zwischenschritt mit größeren Druckänderungen zwischen Vorkonditionierung und Infiltration vermieden. Ausgangsseitig sollte durch eine Kühlfalle verhindert werden, dass aus dem Matrixmaterial desorbierende Flüssigkeiten und Reste des Ausgangsstoffs das Vakuumpumpensystem verunreinigen oder beschädigen.

Die Lagerung des Adsorbens erfolgte in einem durch den Rohrofen geführten Quarzglasrohr (25 x 1100 mm). Mittig im Glasrohr war eine Quarzglasfritte (90 – 150 µm Porengröße) eingeschmolzen. In der vertikalen Anordnung des Reaktors lag das Adsorbens als Schüttung auf der Quarzglasfritte. Die Entnahme der infiltrierten Probe erfolgte durch Ausbau des Rohres, Entfernen des zuvor eingebrachten Gläschens für den vollständig sublimierten Ausgangsstoff und Ausschütten des synthetisierten Katalysatormaterials. Eine gewisse Menge Katalysatormaterial verblieb dabei regelmäßig im Reaktorrohr. Schätzungsweise lag diese Menge unter 100 mg infiltrierter Aktivkohle.

**Zusammenfassung AS 2.1:** Mit der Realisierung eines vorläufigen Synthesereaktors konnten Prozessparameter besser abgeschätzt werden. Der anschließend aufgebaute Synthesereaktor wurde zunächst in horizontaler Lagerung in Betrieb genommen und dann in vertikale Lagerung umgebaut. Dieser Arbeitsschritt ist damit erfolgreich abgeschlossen.

#### AS 2.2: Infiltration von Aktivkohlen über die Gasphase

Der Syntheseprozess der katalytisch aktiven Materialien begann unmittelbar nach der Konditionierung der Adsorbentien. Dazu wurden diese zunächst nach dem Ausheizen abgekühlt bis weit unter die Verdampfungstemperatur des vorgesehenen Ausgangsfeststoffs. Dieser befand sich während des Ausheizens der Probe bereits in einem Gläschen in der ebenfalls evakuierten Zufuhrschleuse bei Raumtemperatur.

Bei dem Öffnen des Schieberventils der Schleuse konnte ein Gläschen mit Ausgangsstoff direkt in das vertikal angebrachte Quarzrohr auf die Aktivkohleschüttung fallen. Gleichzeitig befand es sich damit innerhalb des durch den Rohrofen beheizbaren Bereichs. Aufheizen des Quarzrohres bis zu einer Temperatur über der Verdampfungstemperatur des Ausgangsstoffs, jedoch unter seiner Zersetzungstemperatur, ließ den Ausgangsstoff verdampfen. Da das Ausgangsstoffgläschen auf der Unterseite mit einer eingeschmolzenen Glasfritte nur porös verschlossen war, auf der Oberseite jedoch von einem Glasstopfen verschlossen, verdampfte der Ausgangsstoff in eine Vorzugsrichtung nach unten, also direkt in die Aktivkohleschüttung.

Nach dem möglichst vollständigen Verdampfen des Ausgangsstoffs wurde die eingestellte Temperatur noch mindestens eine Stunde länger konstant gehalten, um eine möglichst tiefe Diffusion und homogene Verteilung des Ausgangsstoffs in der Aktivkohleschüttung zu fördern. Trotzdem waren innerhalb der Schüttung bei hohen Ausgangsstoffbeladungen nach Ende des Syntheseprozesses unterschiedliche Graustufen sichtbar. Daher muss diffusionsbedingt eine begrenzte Eindringtiefe des Ausgangsstoffs in das Adsorbens angenommen werden. Diese Inhomogenität lässt sich eventuell durch Rühren der Schüttung während der Infiltration verringern.

Sobald die Infiltrationsphase beendet war, wurde das Absorptiv auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend langsam mit Umgebungsluft belüftet. Bei Erreichen des Umgebungsdrucks im Reaktor wurde die Oxidation gestartet, indem bei Aktivkohlen auf eine Temperatur von 380 °C (Heizrate 10 K/min) für 30 Minuten geheizt wurde. Dabei wurde der im Substrat adsorbierte Ausgangsstoff pyrolytisch zersetzt und die zurückbleibenden Metallcluster mit Luftsauerstoff zu Eisenoxid umgesetzt. Wichtig war dabei, erst zu belüften, wenn das System gut abgekühlt war, da ansonsten die Oxidation recht heftig, z.B. mit Flammenbildung, ablief.

Nach der Oxidation wurde, noch während das System auf über 200 °C erwärmt war, erneut evakuiert um die überschüssigen Komponenten des Ausgangsstoffs zu entfernen. Nach mindestens zwei Stunden Evakuierung konnte belüftet und das so synthetisierte Katalysatormaterial entnommen werden.

Je mehr Ausgangsstoff in der Infiltration zugegeben wurde, desto stärker war auch die nach der Synthese ermittelte Massenzunahme des Adsorbens (siehe Abb. III-14). Wie Abb. III-15 zeigt, nahm jedoch die spezifische Oberfläche der unbehandelten Kugelkohle deutlich ab sobald hohe Mengen Ausgangsstoff in der Matrix umgesetzt wurden. Bei geringer Infiltration, also im Bereich einer Massenzunahme des Adsorptivs von weniger als 10 %, verringert sich die spezifische Oberfläche - unabhängig vom verwendeten Ausgangsstoff - kaum. Die angegebenen Fehlerbalken zeigen in beiden Abbildungen die maximalen apparativen Fehler. Die experimentelle Streuung war offenbar sehr viel größer als die apparativen Fehler.



# Abb. III-14: Massenzunahme des Adsorbens bei unterschiedlich großen Mengen des Ausgangsstoffs



# Abb. III-15 Veränderung der spezifischen Oberfläche des Matrixmaterials Aktivkohle (R1407-Kugelkohle) nach dem Syntheseprozess (CVI)

Auch die Porengrößenverteilung der verwendeten Aktivkohle ändert sich während der Synthese. Während im Mikroporenbereich das adsorbierbare Volumen erst bei höheren Belegungen abzunehmen scheint, werden die in der unbehandelten Matrix vorhandenen Mesoporen offenbar bereits bei kleinen Infiltrationsmengen reduziert (siehe Abb. III-16). Dieser Effekt könnte aber eventuell auch durch die thermische Belastung der Proben während des Konditionierens bedingt sein.



Abb. III-16: Porengrößenverteilung von drei Aktivkohleproben mit unterschiedlicher Massenzunahme nach der Synthese im Vergleich mit der unbehandelten Kugelkohle

Die zunehmende Abscheidung von Eisenoxid lässt sich auch im Röntgendiffraktogramm erkennen (siehe Abb. III-17). Dabei werden die für Magnetit charakteristischen Reflexe (insbesondere bei 35,4° und 62,5° 20) bei immer deutlicher, je größer der Massenzuwachs der Probe nach der Synthese war.



**Abb. III-17:** Röntgendiffraktogramme von drei mit Eisenoxid (Magnetit) belegten R1407-Kugelkohlen im Vergleich mit der unbehandelten Kugelkohle

## AS 2.3: Untersuchung der über die Gasphase infiltrierten Aktivkohle mit dem TGA/DTA/Recycle-Reaktor und Aufbau des Recycle-Reaktors

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität der hergestellten Materialien wurde ein Recycle-Reaktor konstruiert. In dem Reaktor wird eine Testgasmischung über das Katalysatormaterial geleitet und die chemische Zusammensetzung der Mischung zeitabhängig mit einem Massenspektrometer aufgezeichnet. Im Unterschied zu einem Strömungsreaktor wird während der gesamten Messung keine frische Testgasmischung zugeführt, sondern die anfangs in den Reaktor eingeleitete Mischung wird im Kreislauf gepumpt. Dadurch können auch sehr langsam ablaufende Reaktionen im Testgas besser analysiert werden, bei denen sonst der geringe Umsatz schwer nachweisbar ist. Allerdings steigen bei diesem Reaktortyp auch Anforderungen an Reaktorleckraten und an das inerte Verhalten der Reaktorkomponenten, die mit der Testgasmischung in Berührung kommen.

Untersuchungen mit TGA/DTA wurden mit den hergestellten Materialien durchgeführt, um eventuelle Desorption von adsorbierten Stoffen und mögliche Phasenumwandlungen temperaturabhängig zu ermitteln.

#### Aufbau des Recycle-Reaktors

Der Recycle-Reaktor wurde zunächst in einer Anordnung gemäß Abb. III-18 realisiert. Der Probenhalter bestand aus einer Borsilikat-Glaszelle mit mittig eingeschmolzener Glasfritte (90-150 µm Porengröße). Die Zelle wurde mit einem bündig anliegenden Kupferrohrmantel und dann mit einer Heizmanschette ummantelt. Die Heizmanschette konnte bis 450 °C Solltemperatur geheizt werden. Durch den Kupfermantel als Wärmeleiter sollte eine ortshomogenere Wärmeübertragung an die Glaszellwand gewährleistet werden.



**Abb. III-18:** Recycle-Flow-Reaktor zur Untersuchung der katalytischen Aktivität; Edelstahlgasleitungen im inneren Kreislauf In die Glaszelle ist eingangsseitig ein Thermoelement Typ K eingebracht. Bei Einstellung einer Solltemperatur von 400 °C an der Heizmanschette konnte nach etwa einer Stunde bei mit Aktivkohle gefüllter Zelle eine kaum noch ansteigende Temperatur von 370 °C in situ gemessen werden. Dies stellte gleichzeitig den für Experimente hier maximal erreichbaren und vollkommen ausreichenden Wert dar.

Die Testgasmischung wurde mit einer nicht regelbaren Membranpumpe (KNF, Modell N022AN, maximale Druckdifferenz zwischen Ein- und Ausgang etwa 0,1 bar) im Reaktor umgewälzt. Eine Begrenzung des Gasvolumenflusses erfolgte durch einen Gasflussregler in einem Bereich von 10-100 ml/min bei Standardbedingungen. Der Gasflussregler (MKS Modell 1179B) war mit Kalrez-Dichtungen (statt Viton-Dichtungen) versehen, um eine Korrosion der Dichtungen durch Stickoxide zu vermeiden.

Nach Passieren der Glaszelle erfolgte die kontinuierliche Probenahme kleiner Volumina der Testgasmischung über eine Metallkapillare in den Rezipienten eines Quadrupol-Massenspektrometers. Mithilfe des Massenspektrometers (Pfeiffer Vakuum, Prisma QMS200, Elektronenstoßionisierung) wurden Veränderungen der Testgasmischung zeitabhängig gemessen.

Die letztlich verwendeten Parameter des Massenspektrometers wurden in Vorversuchen ermittelt. Hierbei war das Ziel eine optimale Signalerfassung für das charakteristische Masse-zu-Ladungs-Verhältnis 46 für Stickstoffdioxid. Die wichtigsten verwendeten Parameter sind in Tab. III-1 dargestellt.

Parameter	Parameterwert
Massenspektrometer	Pfeiffer Vacuum Prisma QMS200
Filamentmaterial	Wolfram
Messmodus	Channeltron
Emissionsstrom	1,00 mA
Ionenreferenzpotential	150 V
Kathodenspannung (= Ionisierungsspannung)	100 eV
Focus	10 V
Field Axis	8 V
Extraction	35 V
Messdauer pro Messpunkt	15
Restgasdruck im Rezipienten	ca. 4x10e-8 mbar
Betriebsdruck im Rezipienten	ca. 1x10e-6 mbar

Tab. III-1:Wichtigste Parameter f
ür die Analysemessungen mit dem Quadrupol-<br/>Massenspektrometer

Die Glaszelle war im Aufbau vertikal angebracht und konnte mit zwei Drei-Wege-Hähnen jeweils ein- und ausgangsseitig über einen Bypass umgangen werden. Die Gaszuleitung erfolgte über ein Dosierventil, die Evakuierung des Systems erfolgte mit einer Drehschieberpumpe (AEG AD71N4).

Alle Gasleitungen des beschriebenen Recycle-Reaktors wurden aus korrosionsbeständigem Edelstahl (Typ 1.4404) mit 6 mm Außendurchmesser und Swagelok-Schraubverbindungen realisiert. Die Testgasmischung wurde hergestellt, indem in das zuvor evakuierte System (Restgasdruck < 1 mbar) langsam Argon bis zu einem Partialdruck von etwa 100 mbar eingeleitet wurde. Anschließend wurde ein Vorgemisch von 1 % Stickstoffdioxid in Helium bis zu einem Gesamtdruck von etwa 1000 mbar in das System eingelassen. Damit ergab sich standardmäßig eine Testgasmischung von etwa 89 % Helium, 10 % Argon und 1 % Stickstoffdioxid sowie ein Druck von etwa 1000 mbar im Reaktorsystem.

Die ersten Versuche einer Messung im Bypasskreislauf, also ohne katalytisch aktive Probe, zeigten, dass der verwendete Aufbau offenbar nicht ausreichend inert war. Das gemessene Signal zur Messung von Stickstoffdioxid (m/e = 46) verkleinerte sich reproduzierbar nach Einleitung der Testgasmischung und bei Raumtemperatur (siehe Abb. III-19). Durch abschnittsweisen Austausch der Stahlleitungen durch Teflonleitungen mit gleichem Innenvolumen konnte festgestellt werden, dass der verwendete Stahl offenbar zu dieser Veränderung der Testgasmischung führte. Eine zuverlässige Messung von katalytischen Reaktionen durch eine eingebrachte Probe war daher bei Verwendung dieses Edelstahls nicht möglich.



#### Abb. III-19: Veränderung der Testgasmischung im Recycle-Reaktor (mit Stahlleitungen) ohne Probe bei 25 °C

Daher wurde der gesamte Reaktoraufbau überarbeitet und vorrangig aus Borsilikatglasleitungen (Außendurchmesser 9 mm mit Teflon-gedichteten Schott-Schraubverbindungen) erstellt (siehe Abb. III-20). Zudem wurden soweit möglich sämtliche Komponenten mit Stahlteilen vermieden bzw. ersetzt. Der Massenflussregler entfiel, stattdessen wurde die Membranpumpe durch eine stufenlos regelbare Tef-Ion-Kolbenpumpe (Bühler Analysenpumpe P2.3 SP, maximale Druckdifferenz zwischen Ein- und Ausgang etwa 0,2 bar) ersetzt. Auch auf die Metallkapillare zur Gasentnahme am Massenspektrometer wurde verzichtet. An der Einleitung zum Massenspektrometer war noch ein etwa 5 cm langes Edelstahlrohr als Glas-Stahl-Übergangsstück kontinuierlich der Testgasmischung ausgesetzt. Stahlteile an Druckaufnehmer, Gaszuleitungen und Vakuumpumpe waren während der Messung durch Teflonventile von der Testgasmischung getrennt. Bei Evakuierung konnte aber weiterhin ein Restgasdruck von unter 1 mbar erreicht werden.



# **Abb. III-20:** Modifizierter Recycle-Flow-Reaktor zur Untersuchung der katalytischen Aktivität; Glasleitungen im inneren Kreislauf

Erste Messergebnisse mit dem neuen Reaktoraufbau zeigten, dass der gemessene lonenstrom des Stickstoffdioxids im Probelauf ohne katalytisch aktives Material erheblich stabiler lief als vorigen Stahlaufbau. Allerdings waren Undichtigkeiten und Mischungseffekte bis eine Stunde nach sequentiellem Einfüllen der Testgasmischung zu erkennen (siehe Abb. III-21). Die gemessenen Intensitäten von NO<sup>+</sup> und NO<sub>2</sub><sup>+</sup> nahmen in der ersten Stunde zu, nivellierten sich aber dann. Luft (N<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, CO<sub>2</sub><sup>+</sup>) drang über die gesamte Messdauer in den Reaktor ein.

Daher wurde zusätzlich ein 10-Liter-Vormischbehälter aus Borsilikatglas in den Aufbau integriert, in dem die Gasmischung bereits einige Minuten vor dem Einlassen des Testgases in den Reaktorkreislauf vorbereitet wurde. Der vorher gemessene Mischungseffekt verschwand nach Verwendung des Vormischvolumens (siehe Abb. III-22). Weitere Dichtungsmaßnahmen konnten auch das Eindringen von Luft etwas reduzieren. Zudem wurde jede Messung mit einer Nullgasmessung bei geschlossenem Massenspektrometerrezipienten eingeleitet, um mögliche Verunreinigungsspuren durch den Rezipienten im Messsignal zu minimieren.



Abb. III-21: Veränderung der Testgasmischung im Recycle-Reaktor (mit Glasleitungen) ohne Probe bei 25 °C


**Abb. III-22:** Veränderung der Testgasmischung im Recycle-Reaktor (mit Glasleitungen) ohne Probe bei 350 °C mit Gasvormischung

Zusammenfassung AS 2.3 (Aufbau Recycle-Reaktor): Die temperatur- und zeitabhängige Messung der katalytischen Aktivität der hergestellten Materialien erfolgte mit einem beheizbaren Recycle-Flow-Reaktor mit angeschlossenem Quadrupol-Massenspektrometer. Nach anfänglichen Schwierigkeiten durch Reaktion der Gasmischung an der Reaktorwand bei Verwendung von Edelstahl wurde der Aufbau umgebaut und mit teflongedichteten Borsilikatglasleitungen realisiert. Zudem wurde ein Vormischbehälter integriert. Nach dem erforderlichen Umbau genügte der Aufbau den zur Messung der katalytischen Aktivität notwendigen Bedingungen.

## Untersuchung der infiltrierten Kohle mit TGA/DTA/Recycle-Reaktor

Eine Untersuchung der infiltrierten Proben mit TGA/DTA sollte die thermische Stabilität und mögliche Phasenänderungen der hergestellten Materialien zeigen. Dazu wurden etwa 11 mg der gewonnen Proben mit konstanter Heizrate (1 K/min) bis 575 °C erwärmt und Massen- sowie Enthalpieänderungen aufgezeichnet.

Beispielhaft wurden drei unterschiedlich stark mit Ferrocen infiltrierte R1407-Kugelkohlen untersucht. Die Massenzunahme der Proben nach Synthese lag bei -1 %, +10 % und +14 % des eingewogenen unbehandelten Adsorbens. Dabei ist auch die Probe mit 1 % Massenverlust infiltriert worden, wobei die infiltrierte Masse offenbar geringer ist als die während der Konditionierung desorbierte Wassermasse.



**Abb. III-23:** TGA/DTA von drei mit Ferrocen infiltrierten R1407-Kugelkohlen bei konstanter Erwärmung bis 575 °C

Wie die DTA-Graphen in Abb. III-23 zeigen, finden bei den untersuchten Proben keine Phasenänderungen statt. Die um eine Referenzprobemessung korrigierten Verläufe der TGA zeigen, dass die Proben mit -1 % und +14 % Massenzuwachs keinen Massenverlust während des Erhitzens aufweisen. In der Probe mit +10 % Massenzuwachs sind offenbar noch Spuren von Zersetzungsprodukten des Ausgangsstoffs zu finden, die bei etwa 200 °C desorbieren. Infiltrierte Materialien wurden daher in späteren Syntheseexperimenten nach der Synthese regelmäßig im Vakuum ausgeheizt.

Die Testgas-Messung mit einer mit Eisen-III-acetylacetonat infiltrierten R-1407-Kugelkohle im Recycle-Reaktor über zwei Stunden ist in Abb. III-24 dargestellt. Der Massenzuwachs der Probe nach Synthese lag bei 3 % gegenüber dem eingewogenen Adsorbens. Etwa 0,5 g der Probe wurden als Schüttung in die Glasmesszelle des Recycle-Reaktors eingebracht. Der Reaktor wurde vor der Messung evakuiert (Restgasdruck < 1 mbar) und dann mit der Testgasmischung (89 % He, 10 % Ar, 1 % NO<sub>2</sub>) bis Umgebungsdruck gefüllt. Die Temperatur während der Messung lag bei konstant 25 °C.

Die zeitlichen Verläufe der gemessenen Testgasspezies zeigen, dass alle Gase anfangs schnell adsorbiert werden. Während die Stickoxide in der ersten Stunde langsam desorbieren und ihre Konzentration dann konstant bleibt, nimmt die Konzentration von Stickstoff und Sauerstoff bis zum Anfangsniveau kontinuierlich zu. Eindiffundierende Luft kann hier als Ursache nicht ausgeschlossen werden. Kohlenstoffhaltige Spezies werden offenbar aber nicht gebildet. Eine Messung infiltrierter Kohlen bei höheren Temperaturen steht mit dem Recycle-Reaktor noch aus, dies ist jedoch für die beabsichtigte Anwendung von geringerer Relevanz.





Eine mit Ferrocen infiltrierte R1407-Kugelkohle wurde auch mit einem hochauflösendem Rasterelektronenmikroskop (HRSEM, bei 15 kV) untersucht. Die mittig gebrochene, halbkugelförmige Probe zeigt im Querschnitt eine unebene Bruchfläche mit deutlich sichtbaren Makroporen (dunkle Punkte, siehe Abb. III-25).

In Abb. III-26 zeigt ein Falschfarbenbild des gleichen Probenausschnitts mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), dass das eingebrachte Eisenoxid weitgehend homogen über die gesamte Probenfläche verteilt ist.

Bei stärkerer Vergrößerung ließen sich in dieser Probe auch größere Eisenoxid-Cluster erkennen (siehe Abb. III-27).





- Abb. III-25: (links) HRSEM-Aufnahme einer mit Ferrocen infiltrierten R1407-Kugelkohle
- **Abb. III-26:** (rechts) EDX-Falschfarben-Scan des gezeigten Ausschnitts einer mit Ferrocen infiltrierten R1407-Kugelkohle



Abb. III-27: HRSEM-Aufnahme einer mit Ferrocen infiltrierten R1407-Kugelkohle; helle Partikel zeigen in der infiltrierten Aktivkohlematrix immobilisierte Eisenoxidcluster Auch ein EDX-Scan entlang der in Abb. III-28 dargestellten Strecke von 200 µm durch den Querschnitt der mit Ferrocen infiltrierten R1407-Kugelkohle zeigt die homogene Verteilung des Eisens in der Probe. Die Eisen-Kα-Intensität fluktuiert zwar stark. Die im Diagramm dargestellten Atom-% von Eisen und Kohlenstoff zeigen aber deutlich eine Antikorrelation. Eisen-Intensität wird in den Gebieten mit hoher Kohlenstoff-Intensität wahrscheinlich durch hohe Kohlenstoff-Agglomerationen abgeschattet.



Abb. III-28: EDX-Linienscan des über dem Diagramm gezeigten Ausschnitts einer mit Ferrocen infiltrierten R1407-Kugelkohle

# AS 2.4: Untersuchung von über die Gasphase infiltrierter Aktivkohle im Filterprüfstand

Die von Forschungsstelle 3 über die Gasphase infiltrierten Aktivkohlen wurden hinsichtlich ihrer Eigenschaften zur Stickoxidabscheidung an dem in Kap. 2.1, AS 1.1, beschriebenen Filterprüfstand getestet. Eine Übersicht über die getesteten Adsorbentien sowie die verwendeten Metallprekursoren gibt Tab. I-1. Die Adsorbentien wurden Intervalltests unterzogen. Diese Testmethode war bei der Untersuchung der über die Flüssigphase infiltrierten Aktivkohlen entwickelt worden. Der Versuchsablauf ist dabei folgender: das zu prüfende Material wird mehrfach mit Stickstoffdioxid beladen, es werden wiederholt Durchbruchskurven aufgenommen. Dabei wird das Material jeweils 90 Minuten lang mit Stickstoffdioxid durchströmt. Wie bei einfachen Durchbruchstests werden vor und hinter der Schüttung die Konzentrationen von NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> guasikontinuierlich bestimmt und die jeweiligen Durchbruchskurven ermittelt. Zwischen den Beladungen wird das Material jedoch ohne Durchströmung gelagert. Die Ruhephasen werden von 2 Stunden bis zu mehreren Monaten variiert. Zum Teil erfolgte die Lagerung im temperierten Kanal, zum Teil in verschlossenen Behältern bei den Umgebungsbedingungen des Labors. Die Durchbruchskurven wurden bei folgenden Bedingungen aufgenommen: 23 °C, 50 % relative Luftfeuchte, 2 g Adsorbens, Eingangs volumenanteil NO<sub>2</sub> 4 ppm.

Bei den über die Gasphase infiltrierten Aktivkohlen blieb die Anzahl der Mehrfach-Beladungen auf drei beschränkt, da die Ergebnisse hinter den Erwartungen zurückblieben.

Grundmaterial	Prekursor
KK Adsor-Tech	Ferrocen
KK Rütgers R1407	Ferrocen
KK Rütgers R1407	Fe(II)acetylacetonat
KK Rütgers R1407	Fe(III)acetylacetonat
KK Rütgers R1407	Cu(II)acetylacetonat
KK Rütgers R1407	Mn(III)acetylacetonat

Tab. I-1: Zusammenstellung der über die Gasphase infiltrierten Adsorbentien

In den Abbn. I-11 bis I-13 sind die Durchbruchskurven einiger ausgewählter Materialien dargestellt. Aufgetragen sind in den drei Diagrammen jeweils die Durchbruchskurven von  $NO_x$  und  $NO_2$  bei den jeweiligen drei Beladungen. Die Durchbrüche sowohl von  $NO_x$  als auch die von  $NO_2$  sind durch die modifizierten Materialien bei allen drei Beladungen höher. Ein Vorteil der modifizierten Kohle ist nicht erkennbar.



**Abb. I-11:** Durchbruchskurven von NO<sub>x</sub> und NO<sub>2</sub> durch über die Gasphase modifizierte Aktivkohle und das Referenzmaterial bei der 1. Beladung



**Abb. I-12:** Durchbruchskurven von NO<sub>x</sub> und NO<sub>2</sub> durch über die Gasphase modifizierte Aktivkohle und das Referenzmaterial bei der 2. Beladung



**Abb. I-13:** Durchbruchskurven von NO<sub>x</sub> und NO<sub>2</sub> durch über die Gasphase modifizierte Aktivkohle und das Referenzmaterial bei der 3. Beladung

Eine Ursache des im Vergleich zur unbehandelten Kugelkohle höheren Durchbruchs der infiltrierten Kohlen liegt vermutlich in einer Verkleinerung der spezifischen Oberfläche der Kugelkohlen nach Infiltration. Dieser Oberflächeneffekt ist in AS 2.2 mit Stickstoffadsorptionsmessungen untersucht worden. Damit verringern sich auch gleichzeitig mögliche Adsorptionsplätze für Stickoxide.

# AS 2.5: Infiltration von Zeolithen über die Gasphase

Die Synthese von Zeolith-basierten Katalysatormaterialien verlief in weiten Teilen ähnlich wie die bereits bei AS 2.2 beschriebene Synthese mit Aktivkohlen. Allerdings war es bei den Zeolithen deutlich wichtiger, sehr langsame Heiz- und Evakuierungsraten anzuwenden, da die Zeolithschüttung andernfalls sehr leicht zerstäubte und im Reaktoraufbau verteilte.

Abschattungseffekte aufgrund der Diffusion bei der Infiltration wie sie bei den Aktivkohlen vermutet werden konnten, fielen bei den Zeolithen nicht auf. Hier war die Schüttung nach Infiltration mit Ausgangsstoff und Oxidation gleichmäßig grau-braun. Als Ausgangsstoffe wurden verschiedene Metallvorläufer (Ferrocen, Fe(acac)<sub>2</sub>, Cu(acac)<sub>2</sub>, Mn(acac)<sub>3</sub>) verwendet, die jeweils unterschiedliche Verdampfungstemperaturen erforderten.

Da die Zeolithe als Pulver deutlich stärkere Adhäsion an der Synthesereaktorglaswand aufwiesen als die Aktivkohlen, bleiben die dargestellten Massenzuwächse nach Synthese (letzte Spalte in der Tabelle) deutlich unter den realen Werten. Ein angepasster und verbesserter Infiltrationsprozess, der die Materialausbeute erhöhen soll, ist zwar entwickelt worden, konnte bisher aber noch nicht eingesetzt werden. In jedem Fall sollten die an Luft gelagerten Zeolithe vor Einbringen in den Reaktor getrocknet werden um zu heftige starke Wasserverdampfung zu vermeiden.

Die spezifische Oberfläche eines mit Eisen-III-acetylacetonat infiltrierten MFI-27-Zeoliths ist nach der Synthese deutlich gesunken von 336 m²/g auf 231 m²/g. Die Porengrößenverteilung blieb nach der Infiltration weitgehend unverändert (siehe Abb. III-29). Die Messung zeigt zwar eine Zunahme im Mikroporenbereich, allerdings ist die BJH-Methode im Mikroporenbereich ungenau. Die für diesen Zeolith typischen Porenkanäle mit einem Durchmesser von 0,55 nm lagen unterhalb der Messgrenze des Stickstoffadsorptionsmessgeräts. Bei 3,9 nm Porendurchmesser ist ein deutliches Maximum der Porenverteilung gemessen worden.





**Zusammenfassung (AS 2.2 Infiltrationsprozess über die Gasphase):** Die Infiltration von Aktivkohlen mit verschiedenen Ausgangsstoffen wurde erfolgreich durchgeführt. Prozessparameter für eine zuverlässige Synthese der für die Katalyse zu verwendenden Materialen sind ermittelt worden. Die Höhe der Beladung ließ sich durch geeignete Parameterwahl einstellen. Die Synthese von Zeolith-basierten Katalysematerialien mit unterschiedlichen Ausgangsstoffen konnte ebenfalls durchgeführt werden.

## AS 2.6: Untersuchung der über die Gasphase infiltrierten Zeolithe mit dem TGA/DTA/Recycle-Reaktor

Eine Untersuchung infiltrierter Zeolithe im Recycle-Reaktor oder mit TGA/DTA konnte aufgrund der Verzögerungen in der Synthese dieser Materialien noch nicht durchgeführt werden. Die Untersuchung soll zeitnah nach der Synthese und analog zu den Untersuchungen mit infiltrierten Aktivkohlen erfolgen.

Zusammenfassung Untersuchungen in AS 2.3, AS 2.5 und AS 2.6: Die Synthese von Nanokatalysatoren mit Aktivkohlen oder Zeolithen als Adsorbens durch Infiltration über die Gasphase mit Eisen-, Kupfer- und Mangan-Ausgangsstoffen ist erfolgreich verlaufen. Eine homogene Verteilung der Adsorbate im Matrixmaterial ohne Verstopfung der Poren konnte durch Stickstoffadsorptionsmessungen und EDX nachgewiesen werden. Infiltrierte Aktivkohlen zeigten bei Raumtemperatur gute Gasabsorptionseigenschaften, aber bei Raumtemperatur keine katalytische Umsetzung von Stickoxiden in einer Testgasmischung. Die Untersuchung katalytischer Aktivität bei höheren Temperaturen sowie eine genaue Untersuchung von infiltrierten Zeolithen ist noch erforderlich.

## AS 2.7: Untersuchung von über die Gasphase infiltrierten Zeolithen im Filterprüfstand

Es wurden der Zeolith MFI-27 sowie drei seiner Modifikationen hinsichtlich der NO<sub>2</sub>und der NO<sub>x</sub>-Abscheidung im Filterprüfstand der Forschungsstelle 1 getestet. Das modifizierte Material war mit Ferrocen, Mangan(III)-acetylacetonat und Eisen(III)- acetylacetonat wie bereits beschrieben über die Gasphase infiltriert worden.

Die Tests bestanden in der Aufnahme von einfachen Durchbruchskurven von NO<sub>2</sub> und der NO<sub>x</sub> bei den folgenden Versuchsbedingungen: 23 °C, 50 % relative Luftfeuchte, NO<sub>2</sub>-Eingangsvolumenanteil 4 ppm, Adsorbensmenge 2 g, Anströmgeschwindigkeit 0,19 m/s. Wegen der begrenzt vorliegenden Mengen des Materials wurde das pulverförmige Adsorbens getestet und kein Granulat daraus hergestellt. Das Pulver wurde als Schüttung auf einem herkömmlichen Filtervlies zur Partikelfiltration auf dem Tragegitter der Schüttschicht platziert. Vor Versuchsbeginn wurden die Zeolithe ca. 24 Stunden bei 120 °C ausgeheizt, dann eine Viertelstunde im Prüfkanal mit konditionierter Luft ohne Stickstoffdioxid konditioniert.

In der Abb. I-14 sind die Durchbruchskurven von NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> durch den Zeolith MFI-27 und seine drei Modifikationen dargestellt. Zunächst wird festgestellt, dass bei der Durchströmung des Referenzmaterials MFI-27 und des mit Ferrocen modifizierten Materials kein NO gebildet wird. Die Durchbruchskurven von NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> stimmen quasi überein. Durch die Infiltration mit Ferrocen wird die Kapazität für Stickoxide etwas verschlechtert, die Durchbrüche sind ca. 10 % höher gegenüber dem Referenzmaterial. Die Durchbrüche von NO<sub>x</sub> durch die mit Mangan(III)- und Eisen(III)- acetylacetonat modifizierten Zeolithe sind ungefähr gleich groß. An den Modifikationen mit Mangan(III)- und Eisen(III)- acetylacetonat tritt jedoch eine deutlich wahrnehmbare Reduktion des NO<sub>2</sub> zu NO auf.



**Abb. I-14:** Vergleich der Durchbruchskurven von NO<sub>x</sub> und NO<sub>2</sub> durch den Zeolithen MFI-27 und drei Modifikationen über die Gasphase

# 2.3 AS 3: Infiltration von Aktivkohle und Zeolithen über die Flüssigphase

An der Forschungsstelle 2 wurden potentielle Aktivkomponenten über die wässrige Phase in Aktivkohlen und Zeolithe eingebracht. Die Imprägnierung der Aktivkohlen erfolgte dabei über die Kapillarimmersions-Technik (Incipient Wetness Methode) während Übergangsmetall-Kationen in Zeolithe über Ionenaustausch eingebracht wurden. Das Arbeiten mit wässrigen Lösungen erlaubt es, eine Vielzahl von Aktivkomponenten (hier Übergangsmetalloxide) in Aktivkohlen einzubringen.

Bei der Kapillarimmersions-Technik werden die Poren von Trägermaterialien vollständig mit konzentrierten Lösungen der Aktivkomponenten (Metalloxid-nanopartikel) oder deren Präcursoren (Vorläuferstufen) befüllt. Treibende Kraft bei der Füllung der Poren sind Kapillarkräfte. Nach der Befüllung der Poren sollte die äußere Oberfläche der Trägerpartikel nicht mehr mit der Immersionslösung benetzt sein. Es wird daher nur soviel Lösung eingesetzt, wie vom Porensystem aufgenommen werden kann. So wird erreicht, dass die Aktivkomponente nach der Entfernung des Lösemittels (hier Wasser) nur in den Poren und nicht auf der externen Oberfläche des Trägermaterials abgeschieden wird. Günstigerweise werden nur solche Präcursoren verwendet, die sich rückstandsfrei in die gewünschte Aktivkomponente umwandeln lassen. Da die Entfernung des Lösemittels Wasser und die Umwandlung der Präcursoren in die Aktivkomponente thermisch induziert werden, bietet es sich an, mit Präcursoren zu arbeiten, die sich bei thermischer Behandlung direkt in die Aktivkomponente umwandeln. Im vorliegenden Fall wurde vorzugsweise mit Übergangsmetallnitraten gearbeitet, da diese sich typischerweise bei Temperaturen von 200 – 250 °C unter Freisetzung von gasförmigen Stickoxiden zu den entsprechenden Oxiden umwandeln. Die Kristallisation der Präcursoren und die Umwandlung zu den Metalloxiden erfolgt im vorliegenden Fall im Porensystem der Aktivkohlen, wodurch die Größe der gebildeten Partikel durch die Porengröße begrenzt wird. Bei Verwendung nanoporöser Aktivkohlen werden daher nanoskopische Partikel in den Poren erzeugt.

Der Austausch von Kationen in Zeolithen aus wässrigen Lösungen ist eine klassische Methode, um in Zeolithen bestimmte Kationen einzubringen. Die Substitution von Silicium durch Aluminium in der Gerüststruktur von Zeolithen erzeugt negative Gerüstladungen, die von Kationen in den Mikroporen der Zeolithe kompensiert werden. Diese Kationen sind nicht fest in der Struktur verankert und können daher ausgetauscht werden. In Kontakt mit Lösungen, die andere Kationen enthalten, erfolgt der Austausch spontan, wenn die auszutauschenden Kationen klein genug sind, um in die Mikroporen der Zeolithe einwandern zu können.

Die Arbeiten zu den wässrigen Imprägnierungen bzw. Kationenaustausch werden im Folgenden beschrieben.

## AS 3.1: Herstellung imprägnierter Aktivkohlen über die Flüssigphase

Für die Beladungen mit Metalloxid-Nanopartikeln wurde eine Kugelkohle von Rütgers/CarboTech (R1407) mit einer spezifischen Oberfläche von 1656 m<sup>2</sup>/g und einem Porenvolumen von 0,78 cm<sup>3</sup>/g verwendet. Diese Kugelkohle weist fast ausschließlich Mikroporen und kleine Mesoporen mit Porendurchmessern < 3 nm auf. Bei der Umwandlung der Nitrate in Oxide kann ein kleiner Teil der Kohle zu CO<sub>2</sub> umgewandelt werden, wodurch die Poren lokal ein wenig aufgeweitet werden, so dass Oxidpartikel entstehen können, die größer als die Durchmesser der ursprünglichen Mikro- und Mesoporen sind. Die Existenz solcher Nanopartikel in der Aktivkohle kann durch Pulver-Röntgendiffraktometrie bestätigt werden. Abb. II-1 zeigt Pulverdiffraktogramme von entsprechenden Metalloxid-imprägnierten Aktivkohlen. Die Aktivkohle wurde jeweils mit 5 Gew-% der entsprechenden Oxide beladen. Die Diffraktogramme zeigen neben den breiten Signalen der Aktivkohle Reflexe der Oxide Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und des Mischoxides Hopcalit auf. Letzteres besteht aus einer Mischung aus Mangan-, Kupfer-, Kobalt- und Silberoxiden. Aus den Reflexbreiten lassen sich die Domänengrößen (Partikelgröße) der einzelnen Oxide abschätzen. Die Reflexe des Eisenoxids Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind sehr stark verbreitert, so dass sie sich kaum vom Untergrund abheben. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass Partikel unter 2 nm vorliegen. Für die anderen Metalloxide kann die Partikelgröße aus den Reflexbreiten über die Scherrer-Gleichung bestimmt werden. Es zeigt sich, dass für Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sowie das Mischoxid ca. 5 nm große Partikel und für CuO etwa 14 nm große Partikel vorliegen.



**Abb. II-1:** Pulver-Röntgendiffraktogramme von Kugelkohle (1656 m<sup>2</sup>/g) von Rütgers/ CarboTech, die mit je 5 Gew-% des entsprechenden Oxids beladen ist

Eine zusätzliche Dotierung mit Siliciumoxid führt zu noch kleineren Partikeln, wie Abb. II-2 zeigt. Hierzu wurde die Aktivkohle vor der Imprägnierung mit den entsprechenden Metallnitraten zunächst mit einem Siliciumdioxid-Präcursor (Tetraethoxysilan) imprägniert. Durch thermische Zersetzung dieses Kieselsäureesters entsteht fein verteiltes SiO<sub>2</sub> in der Aktivkohle. Letzteres verhindert ein schnelles Sintern der Metalloxidpartikel, wodurch kleinere Partikel stabilisiert werden. Die Partikelgrößen, die aus den Reflexbreiten der Röntgendiffraktogramme berechnet werden, sind wiederum < 2 nm für Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, < 2 nm für Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und ca. 10 nm für CuO. Thermische Untersuchungen haben gezeigt, dass die mit SiO<sub>2</sub> dotierten Oxide in der Tat weniger leicht sintern und so eine signifikant verbesserte thermische Stabilität bezüglich ihrer Partikelgröße aufweisen. Letzteres ist für heterogen katalysierte Reaktionen von großer Wichtigkeit, da kleinere Partikel ein wesentlich höheres Verhältnis von äußerer Oberfläche zu Volumen aufweisen. Da die katalytische Reaktion an der Partikeloberfläche stattfindet, ist es daher von Vorteil, wenn die spezifische Oberfläche der Partikel sehr hoch ist, d. h. wenn die Partikel sehr klein sind.

Die Ergebnisse zeigen, dass in den Aktivkohlen Übergangsmetalloxide nasschemisch als Nanopartikel eingelagert werden können. Die Einlagerung von 5 Gew-% der Aktivkomponente führt zu keiner wesentlichen Verringerung des spezifischen Porenvolumens, wie die Angaben letzter in den Abbn. II-1 und II-2 zeigen.



**Abb. II-2:** Pulver-Röntgendiffraktogramme von Kugelkohle (1656 m<sup>2</sup>/g) von Rütgers/ CarboTech, die mit je 5 Gew-% des entsprechenden Oxids und zusätzlich mit SiO<sub>2</sub> beladen ist

Da sich die Dotierung mit SiO<sub>2</sub> als vorteilhaft erwiesen hat, wurde bei der Herstellung von gemischten Oxiden ebenfalls entsprechend dotiert. Die Röntgendiffraktogramme der Proben die aus 1:1 Mischungen unterschiedlicher Oxide bestehen, werden in

Abb. II-3 gezeigt. Da sich Kupferoxid als viel versprechendes Imprägnierungs-Material erwiesen hat, wurde es jeweils als eine der Komponenten verwendet.



**Abb. II-3:** Pulver-Röntgendiffraktogramme von Kugelkohle (1656 m<sup>2</sup>/g) von Rütgers/ CarboTech, die mit je 5 Gew% der entsprechenden SiO<sub>2</sub>-dotierten Mischoxide beladen ist

Die Oxidpartikel der Proben, die mit Chrom- und Kupferoxid sowie mit Eisen- und Kupferoxid imprägniert wurden, weisen wieder extrem kleine Partikel (< 2 nm) auf, so dass sich die Röntgenreflexe kaum vom Untergrund abheben. Für die übrigen Oxide werden wiederum Partikel im gleichen Größenbereich wie bei den Einzeloxiden festgestellt.

Spätestens bei der Herstellung solcher gemischten Oxide in einer Aktivkohlematrix stellt sich die Frage nach der Elementverteilung über die Aktivkohlepartikel. Abb. II-4 zeigt die farbcodierte Verteilung der einzelnen Elemente über die Kugeln am Beispiel einer Probe, die in diesem Beispiel mit einem SiO<sub>2</sub>-dotiertem Gemisch aus Kupferoxid und Zinkoxid imprägniert wurde. Für diese Untersuchungen wurden die imprägnierten Aktivkohlen in Kunstharz eingebettet. Nach dem Aushärten des Harzes wurden Schnitte angefertigt, durch die die Kohlekugeln im Harz angeschnitten wurden. Durch die mechanische Belastung beim Schnitt wurden die Kugeln teilweise fragmentiert, in den Aufnahmen ist die ursprüngliche Form jedoch noch zu erkennen. Die Elementverteilung wurde dann mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) in einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Elementverteilungen sind farblich codiert und zeigen eine homogene Verteilung der jeweiligen Elemente über die Kugeln. Es konnten keine Anreicherungen einzelnen Elemente in Teilen der Kugeln festgestellt werden. Entsprechende Untersuchungen zeigen, dass auch für andere Zusammensetzungen die einzelnen Oxide in der Regel sehr homogen über die Aktivkohlekugeln verteilt vorliegen. Es konnten somit die im Antrag beschriebenen mit Metalloxid-Nanopartikeln beladenen Aktivkohlen für katalytische Filter-Tests zur Verfügung gestellt werden.



**Abb. II-4:** EDX-Analyse von Kugelkohle (5 Gew-% CuO/ZnO + SiO<sub>2</sub> Dotierung); oben links: REM-Aufnahme der eingebetteten und geschnittenen Kugeln, oben rechts: Si-Verteilung, unten links Cu-Verteilung, unten rechts Zn-Verteilung

# AS 3.2: Herstellung ionengetauschter Zeolithe über die Flüssigphase

Zeolithe sind mikroporöse Alumosilikate, die je nach Strukturtyp unterschiedliche Porensysteme aufweisen, wie in Abb. II-5 gezeigt wird. Die Poren unterscheiden sich sowohl bezüglich der Porenverknüpfung als auch bezüglich der Porengeometrie und der Porendurchmesser. Weiterhin unterscheiden sich Zeolithe in ihrem Si/Al-Verhältnis. Bei den im Forschungsprojekt verwendeten Zeolithen handelt es sich um kommerzielle Materialien der Firma Südchemie.



Abb. II-5: Strukturen und Porensysteme unterschiedlicher Zeolithe

Für den Ionenaustausch wurden unterschiedliche Zeolithe in wässrigen einmolaren Lösungen von Kupfernitrat bzw. Eisennitrat für 30 Minuten gerührt. Danach wurden die Zeolithe abfiltriert und noch zweimal der gleichen Prozedur unterworfen, um einen möglichst hohen Austauschgrad zu erzielen. Beim Ionenaustausch werden Natriumkationen, die in den Ausgangs-Zeolithen vorlagen, gegen Eisen- bzw. Kupferkationen ausgetauscht.

Es zeigte sich, dass Zeolithe mit einem höheren Si/Al-Verhältnis geeigneter sind, um mit den genannten Metallsalzlösungen behandelt zu werden. Niedrigsilikatische Zeolithe X (Si/Al = 1) und Y (Si/Al = 2,7), beide vom Faujasit-Typ, erlitten in den leicht sauren Metallsalzlösungen (pH = 3,5 - 5) bereits signifikante Dealuminierung. Aluminium wurde dabei aus den Gerüststrukturen entfernt, was teilweise zu erheblicher struktureller Destabilisierung führte. Eine anschließende thermische Behandlung der imprägnierten Zeolithe zur Entfernung von Wasser aus den Poren führte in einigen Fällen zur vollständigen Amorphisierung der Zeolithstrukturen. Entsprechende Materialien vom Faujasit-Typ wurden daher nicht zu katalytischen Tests verwendet. Im Weiteren wurden Zeolithe mit einem höheren Si/Al-Verhältnis verwendet. Neben ZSM-5 (MFI-27, Si/Al = 13) wurden auch Zeolithe vom Typ Beta (BEA-35, Si/Al = 18) und Mordenit

(MOR-14, Si/Al = 7) verwendet. Die Imprägnierung mit den jeweiligen Metallkationen erfolgte, wie oben beschrieben, nasschemisch aus wässrigen Lösungen. Die röntgenografische Charakterisierung dieser Materialien zeigte, dass die Gerüststrukturen dieser Zeolithe durch den Ionenaustausch nicht signifikant beeinträchtigt werden. Die drei Zeolithe weisen unterschiedliche Porengrößen auf. ZSM-5 hat einen maximalen Porendurchmesser von 0,55 nm, Zeolith Beta von 0,67 nm und Mordenit von 0,70 nm. Entsprechende Eisen- bzw. Kupfer-getauschte Zeolithe wurden der Forschungsstelle 1 für katalytische Filtertests zur Verfügung gestellt.

# AS 3.3: Herstellung von Zeolith-Aktivkohle-Kompositen

Bei den Arbeiten zu AS 3.3 wurde zunächst versucht ZSM-5 als Zeolith in den Poren von Kugelkohlen zu kristallisieren. Hierzu wurden kommerzielle Kugelkohlen von Rüttgers/CarboTech verwendet, die durch zusätzliche Wasserdampfbehandlung bei 800 – 900 °C aufaktiviert wurden, um aufgeweitete Poren bereitzustellen. Die Poren dieser Aktivkohle wurden mit typischen Syntheselösungen für eine ZSM-5 – Kristallisation befüllt. Die so imprägnierten Kohlen wurden sodann einer hydrothermalen Behandlung in einer Wasserdampfatmosphäre in einem Autoklaven bei 180 °C unterzogen. In den so behandelten Aktivkohlen konnte keine kristalline Zeolith-Phase nachgewiesen werden, so dass davon ausgegangen werden muss, dass eine Kristallausbildung in den Poren der Kugelkohle unter den gewählten Bedingungen nicht möglich war.

Da die direkte Synthese von ZSM-5 in Aktivkohle nicht erfolgreich war, wurde ein alternativer Weg zur Herstellung Zeolith-haltiger Aktivkohlen beschritten. Hierzu wurden Aktivkohlen als Kohlenstoff-Xerogele an der Forschungsstelle 2 hergestellt. Die bei der Herstellung dieser Xerogele aus Resorcinol und Formaldehyd als Intermediate synthetisierten porösen Polymere wurden mit Syntheselösungen zur Herstellung des Zeoliths imprägniert. Die so imprägnierten Polymere wurden wiederum hydrothermal behandelt. Imprägnierung und hydrothermale Synthese wurden anschließend noch einmal wiederholt, um eine möglichst hohe Beladung der Kohle mit dem Zeolith zu erreichen. Nach der Kristallisation des Zeoliths wurde das Polymer unter Schutzgas pyrolisiert. Durch diesen Schritt konnte ein Komposit aus einem porösen Kohlenstoff mit eingelagertem Zeolith ZSM-5 erzeugt werden. TGA/DTA-Untersuchungen zeigten, dass der Zeolith 40 Gew-% der Gesamtmasse des Komposits ausmacht.

Abb. II-6 zeigt Pulver-Röntgendiffraktogramme des Zeoliths ZSM-5 im Zeolith-Aktivkohle-Komposit (schwarz) und des reinen ZSM-5 nach Abbrand der Kohle (rot). Die Reflexlagen und -intensitäten sind charakteristisch für ZSM-5. Ein breites Untergrund-Signal deutet auf die Präsenz sehr kleiner ZSM-5-Partikel und/oder eines gewissen Anteils an amorpher Silikat-Phase hin.





# AS 3.4: Ionenaustausch an Zeolith-Aktivkohle-Kompositen

Für die katalytischen Filtertests sollte ein Zeolith-Aktivkohle-Komposit hergestellt werden, das Kupfer als metallische Komponente enthalten sollte. Das Kupfer sollte über einen Kationentausch in die Mikroporen des Zeoliths eingebracht werden. Zunächst erschien dabei die Verwendung eines strukturdirigierenden Templats (Tetrapropylammoniumbromid) als problematisch, das bei der Synthese von ZSM-5 üblicherweise zugegeben wird, um die Kristallisation dieses Zeoliths zu begünstigen. Das Tetrapropylammonium-Kation liegt nach der Synthese in den Poren des Zeoliths vor und blockiert das Porensystem des Zeoliths vollständig. Üblicherweise wird es durch Kalzinierung bei 500 – 600 °C an Luft entfernt. Dieser Schritt konnte jedoch nicht durchgeführt werden, ohne den Kohlenstoff des Zeolith-Aktivkohle-Komposits ebenfalls zu verbrennen. Alternativ wurde daher versucht, den Zeolith ohne Templatzugabe zu kristallisieren. Dies gelang zwar in kohlefreien Reaktionsmischungen, jedoch nicht in den Poren von Kohlenstoff-Xerogelen oder Aktivkohlen (Kugelkohlen).

Es wurde daher noch einmal auf templathaltige ZSM-5-Kohlenstoff – Komposite zurückgegriffen. Weiterführende Untersuchungen an diesen Materialien zeigten nämlich, dass durch die thermische Behandlung unter Schutzgasatmosphäre bei der Pyrolyse des Polymers ein signifikanter Teil des Templats aus den Poren des Zeoliths entfernt wurde. Das Tetraalkylammonium-Moleküle wird dabei thermisch zersetzt (Hofmann-Abbau). Da die Reaktion nicht unter oxidativen Bedingungen durchgeführt wurde, bilden sich zwar Kohlenstoffablagerung in den Poren des Zeoliths, aber es zeigte sich, dass ein nicht unerheblicher Teil des Porensystems des Zeoliths für Adsorption und/oder weitere Reaktionen zur Verfügung stand, wie die Stickstoffadsorptionsisotherme in Abb II-7 zeigt. Das Mikroporenvolumen solcher Proben betrug typischerweise 0,11 cm<sup>3</sup>/g, das Gesamtporenvolumen 0,34 cm<sup>3</sup>/g, die BET-äquivalente spezifische Oberfläche 390 m<sup>2</sup>/g. So erhaltene Zeolith-Kohlenstoff-Komposite wurden anschließend einem Kupfer-Austausch in Kupfer(II)acetat-Lösung unterzogen. Das Material mit dem in Abb. II-6 gezeigten Diffraktogramm hatte ein Si/Cu – Verhältnis von 65 (EDX) und eine spezifische Oberfläche von 357 m<sup>2</sup>/g. Das Mikroporenvolumen betrug  $0.09 \text{ cm}^3/\text{g}$ , das Gesamtporenvolumen  $0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Entsprechende Komposit-Materialien wurden der Forschungsstelle 1 für katalytische Filtertests zur Verfügung gestellt.



**Abb. II-7:** Stickstoff-Sorptionsisothermen von ZSM-5-Aktivkohle-Komposit vor (rot) und nach Cu<sup>2+</sup>-Ionenaustausch (schwarz) bei 77 K

# AS 3.5: Untersuchung von über die Flüssigphase infiltrierten AK/Zeolithen sowie Kompositematerialien im Filterprüfstand

#### Testreihe 1 mit über die Flüssigphase infiltrierter Kugelkohle

In der ersten Testreihe mit über die Flüssigphase infiltrierter Aktivkohle wurde Kugelkohle getestet, die wie in AS 3.1 beschrieben mit Metalloxiden und deren Mischungen sowie zusätzlich mit Siliziumdioxid infiltriert worden war. Die untersuchten Adsorbentien sind in Tab. I-2 aufgeführt.

Tab. I-2:	Modifikationen	der	Kugelkohle	durch	Infiltration	von	Metalloxid	über	die
	Flüssigphase								

Grundmaterial	Infiltriertes Metalloxid
Kugelkohle R1407	Eisenoxid
	Eisenoxid + SiO <sub>2</sub>
	Kupferoxid
	Kupferoxid + SiO <sub>2</sub>
	Cobaltoxid
	Cobaltoxid + SiO <sub>2</sub>
	Hopcalite
	Hopcalite + SiO <sub>2</sub>

Die ersten Tests, denen die modifizierten Kugelkohlen unterworfen wurden, waren gewöhnliche Adsorptionstests, d. h. einfache Durchbruchstests, bei 23 °C, 50 % r. F. und einer Anströmgeschwindigkeit von 0,2 m/s. Der Eingangsvolumenanteil von NO<sub>2</sub> war 4 ppm, die Adsorbensmasse jeweils 2 g. Die Durchbruchskurven von Stickstoffdioxid NO<sub>2</sub> und den gesamten Stickoxiden NO<sub>x</sub>, die aus den Adsorptiontests gewonnen wurden, zeigen die Abbn. I-15 bis I-18 jeweils im Vergleich mit den Durchbruchskurven durch die unbehandelte Kugelkohle. Alle Durchbruchskurven wurden jeweils aus Einzelversuchen ermittelt.

Abb. I-15 zeigt die Durchbruchskurven durch die mit Eisenoxid und zusätzlich mit Siliziumdioxid infiltrierte Kugelkohle. Bezüglich NO<sub>2</sub> ergibt sich durch die Infiltration ein tendenziell leicht verbessertes Abscheideverhalten. Bei der Bewertung ist jedoch zu berücksichtigen, dass es sich bei den Versuchen um Einzelmessungen handelt. Wird die Abscheidung von den gesamten Stickoxiden betrachtet weist die infiltrierte Kohle eine etwas schlechtere Abscheidecharakteristik als die unbehandelte Kohle auf.



**Abb. I-15:** Durchbruchskurven NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> durch eine Schüttung unbehandelte und mit Eisenoxid sowie Eisenoxid und SiO<sub>2</sub> modifizierte Kugelkohle (c<sub>1 NO2</sub> 4 ppm,  $m_{Ads}$  2 g)

Abb. I-16 zeigt die Durchbruchskurven durch die mit Kupferoxid und zusätzlich mit Siliziumdioxid infiltrierte Kugelkohle. Sowohl für  $NO_2$  als auch für  $NO_x$  ergibt sich durch die Infiltration mit Kupferoxid ein verbessertes Abscheideverhalten, das durch die zusätzliche Infiltration mit Siliziumdioxid noch gesteigert wird.



**Abb. I-16:** Durchbruchskurven NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> durch eine Schüttung unbehandelte und mit Kupferoxid sowie Kupferoxid und SiO<sub>2</sub> modifizierte Kugelkohle (c<sub>1 NO2</sub> 4 ppm,  $m_{Ads}$  2 g)

Die Infiltration der Kugelkohle mit Cobaltoxid führt auch zu einer Kapazitätssteigerung bezüglich NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub>, die ebenso durch zusätzlich eingebrachtes Siliziumdioxid noch leicht erhöht wird, siehe Abb. I-17.

Hopcalit und Hopcalit/Siliziumdioxid als infiltriertes Katalysatormaterial wirkt sich erst nach einer Stunde Versuchszeit positiv auf die NO<sub>2</sub>- und die NO<sub>x</sub>-Abscheidung aus, siehe Abb. I-18.



Abb. I-17: Durchbruchskurven NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> durch eine Schüttung unbehandelte und mit Cobaltoxid sowie Cobaltoxid und SiO<sub>2</sub> modifizierte Kugelkohle (c<sub>1 NO2</sub> 4 ppm, m<sub>Ads</sub> 2 g)



**Abb. I-18:** Durchbruchskurven NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> durch eine Schüttung unbehandelte und mit Hopcalite sowie Hopcalite und SiO<sub>2</sub> modifizierte Kugelkohle (c<sub>1 NO2</sub> 4 ppm,  $m_{Ads}$  2 g)

Das Resümee der Versuchsreihe war, dass durch die Infiltration von Aktivkohlen mit Metalloxiden grundsätzlich Verbesserungen im Abscheidverhalten erzielt werden konnten. Nur Eisenoxid als Infiltrat erfüllte diese Anforderungen nicht. Die jeweils zusätzliche Infiltration mit Siliziumdioxid führte bei den erfolgreichen Metalloxiden jeweils zu einer weiteren Kapazitätssteigerung. Da diese jedoch verglichen mit dem zusätzlichen Aufwand der Infiltration nicht wirtschaftlich erschien, wurde im weiteren Verlauf des Projektes auf Siliziumdioxid als Zusatzinfiltrat verzichtet. Weiterhin wurde der einfache Adsorptionstest an infiltrierten Aktivkohlen als unzureichend erkannt, um eine katalytische Wirkung mit längeren Verweilzeiten zu diagnostizieren. Als geeignete Methode wurde die mehrfache Durchführung von Adsorptionstests mit unterschiedlich langen zwischenzeitlichen Ruhezeiten der Sorbensschüttung (nicht durchströmter Zustand) entwickelt. Sie wurde Intervalltest genannt und bereits in Kap. 2.2, AS 2.4, beschrieben.

# Exkurs 1: Tests zur Stickoxid-Adsorption an reinem Katalysatormaterial

Um die Adsorptionskapazität des reinen Katalysatormaterials zu testen, wurden an ausgewählten Materialien, siehe Tab. I-3, einfache Adsorptionstests unter gleichen Bedingungen wie unter Testreihe 1 beschrieben durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Abb. I-19. Darin sind die relativen Durchbrüche von NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> durch die zwei Katalysatormischungen dargestellt. Die Durchbruchszeiten der Stickoxide sind äußerst gering unter Berücksichtigung der geringen Eingangskonzentration von NO<sub>2</sub>. Das reine Katalysatormaterial besitzt, wie zu erwarten, quasi keine Adsorptionskapazität für Stickoxide. Eine katalytische Aktivität zur Umsetzung von NO<sub>2</sub> zu N<sub>2</sub> kann nicht beobachtet werden und ist aufgrund der geringen Verweilzeit im System bei der vorliegenden Raumtemperatur auch nicht zu erwarten. Die Durchbruchskurven von NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> stimmen jeweils überein, an beiden Materialien kommt es, ebenfalls wie erwartet, nicht zu einer katalytischen Reduktion von NO<sub>2</sub> zu NO, wie sie an Aktivkohle zu beobachten ist.

Katalysatormaterial	Cu Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / Cu O	Zn O / Cu O
Masse Adsorbens in g	2	2
Höhe Schüttung in mm	4,6	1,7
BET Oberfläche in m²/g	110	81

Tab. I-3:	Getestete reine Katal	ysatormaterialien





## Testreihe 2 mit über die Flüssigphase infiltrierter Aktivkohlen

In einer zweiten Testreihe wurde Kugelkohle, die mit 6 verschiedenen Mischungen aus Metalloxiden infiltriert worden war, siehe Tab. I-4, untersucht. Da sich Cu-Oxide in der ersten Testreihe als viel versprechend erwiesen hatten, wurde es in allen Mischungen eingesetzt. Zur Klärung der Frage, wie sich die Infiltration auf herkömmliche Aktivkohle auswirkt, die durch ihre Grundsubstanzen schon Metalloxide enthält, wurde auch eine herkömmliche Aktivkohle, die mit zwei verschiedenen Katalysatormaterialien infiltriert worden war, siehe Tab. I-4, getestet. Alle Adsorbentien einschließlich der Referenzmaterialien wurden den in Kap. 2.2, AS 2.4, beschriebenen Intervalltests unterworfen.

Grundmaterial	Infiltrat
Kugelkohle	Co/Cu-Oxid
	Zn/Cu-Oxid
	Ni/Cu-Oxid
	Cr/Cu-Oxid
	Fe/Cu-Oxid
	Mn/Cu-Oxid
herkömmliche Aktivkohle	Cu-Oxid
	Hopcalit

Tab. I-4:	Getestete über	die Flüssigphase	infiltrierte Aktivkohlen
-----------	----------------	------------------	--------------------------

Die in Tab. I-4 aufgeführten Materialien sowie das jeweilige Referenzmaterial wurden alle mindestens dreifach beladen, die mit Zn/Cu-Oxid modifizierte Kugelkohle und die mit Hopcalit infiltrierte herkömmliche Aktivkohle wurden sechsmal beladen. Die Ergebnisse zeigen, dass im Vergleich zur nicht behandelten Kugelkohle die modifizierten Aktivkohlen spätestens ab der 3. Beladung hinsichtlich der Abscheidung sowohl von NO<sub>x</sub> als auch von NO<sub>2</sub> leistungsfähiger sind. Diese Leistungssteigerung setzt sich bei den weiteren Beladungen der zwei ausgewählten Adsorbentien fort. Die Ergebnisse lassen auf die angestrebte Katalysatorwirkung schließen.

Im Detail werden die Ergebnisse anhand der zwei Adsorbentien dargestellt, die sechsmal beladen wurden. In den Abbn. I-20 bis I-25 sind jeweils die Durchbruchskurven von  $NO_2$  und  $NO_x$  durch die beiden Adsorbentien sowie die Referenzmaterialien von der ersten bis zur sechsten Beladung dargestellt. Bei der ersten Beladung, siehe Abb. I-20, ist zu erkennen, dass sich infiltrierte und nicht modifizierte Kugelkohle bezüglich des NO<sub>x</sub>-Durchbruches gleich verhalten. Die infiltrierte herkömmliche Aktivkohle weist dagegen einen bis zu 10 % höheren Durchbruch auf als das Referenzmaterial.

Der Durchbruch von NO<sub>2</sub> ist bei der ersten Beladung für alle getesteten Materialien sehr gering, bei der nicht infiltrierten Kugelkohle steigt er nach 60 min. Versuchsdauer etwas an.



**Abb. I-20:** Durchbruchskurven von NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> durch modifizierte Aktivkohle und das Referenzmaterial bei der 1. Beladung

Die zweite Beladung erfolgte nach einer Lagerung der Sorbensschüttung von drei Stunden im temperierten Prüfkanal (23 °C, 50 % relative Luftfeuchte) ohne Durchströmung. Der Durchbruch von NO<sub>x</sub> durch die infiltrierte Kugelkohle ist bei der zweiten Beladung etwas geringer als der durch das Referenzmaterial, siehe Abb. I-21. Durch die Modifikation ist eine Verbesserung eingetreten. Der NO<sub>x</sub>-Durchbruch durch die herkömmliche Aktivkohle sowie ihre Modifikation ist bei der zweiten Beladung gleich groß. Der Verlauf der Durchbruchskurven von NO<sub>x</sub> durch die herkömmliche Aktivkohle und ihre modifizierte Form weist zu Beginn des Versuches bis ca. 7 min. Versuchsdauer einen geringen quasikonstanten Sockeldurchbruch auf.

Der Durchbruch von NO<sub>2</sub> ist bei der 2. Beladung wieder für alle getesteten Materialien sehr gering (< 1 %), bei der nicht infiltrierten Kugelkohle steigt er nach 60 min. Versuchsdauer erneut etwas an. Der mittlere NO<sub>2</sub>-Durchbruch ist erwartungsgemäß höher als bei der 1. Beladung.



**Abb. I-21:** Durchbruchskurven von NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> durch modifizierte Aktivkohle und das Referenzmaterial bei der 2. Beladung

Die dritte Beladung erfolgte nach einer Lagerung von 15 h im temperierten Prüfkanal. Bei der dritten Beladung (siehe Abb. I-22) ist der Durchbruch von NO<sub>x</sub> durch die infiltrierte Kugelkohle erneut geringer als der durch das Referenzmaterial. Die bereits bei der 2. Beladung festgestellte Verbesserung der Abscheideleistung durch die Modifikation setzt sich fort. Wie bei der herkömmlichen Aktivkohle schon bei der 2. Beladung aufgetreten, weist auch die NO<sub>x</sub>-Durchbruchskurve durch die modifizierte Kugelkohle zu Beginn der 3. Beladung einen geringen quasikonstanten Sockeldurchbruch bis zu einer Versuchsdauer von ca. 7 min. auf. Der NO<sub>x</sub>-Durchbruch durch die herkömmliche Aktivkohle sowie ihre Modifikation ist bei der dritten Beladung erneut gleichartig. Die Versuchsdauer bis zu der ein Sockeldurchbruch vorliegt ist gegenüber der 2. Beladung auf ca. 10 min. verlängert.

Der Durchbruch von NO<sub>2</sub> bei der 3. Beladung ist wie zuvor für alle getesteten Materialien außer der nicht modifizierten Kugelkohle kleiner als 1 %. Die Durchbruchskurve der nicht infiltrierten Kugelkohle ist zunächst ungefähr konstant (< 2 %) und steigt nach 15 min. Versuchsdauer weiter an.



**Abb. I-22:** Durchbruchskurven von NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> durch modifizierte Aktivkohle und das Referenzmaterial bei der 3. Beladung

Bei der 4. Beladung nach 3 Monaten Lagerzeit im verschlossenen Probenbehälter im Labor sind die Durchbrüche von  $NO_x$  durch die modifizierten Materialien geringer als die durch die Referenzmaterialien. Der Sockeldurchbruch zu Versuchsbeginn dauert bei der modifizierten Kugelkohle jedoch kürzer an als noch bei der 3. Beladung. Bei der herkömmlichen Aktivkohle und ihrer Modifikation wird eine weitere Verlängerung der Dauer des Sockeldurchbruchs auf ca. 15 min. festgestellt.

Der Durchbruch von NO<sub>2</sub> ist bei der 4. Beladung jeweils durch das modifizierte Material deutlich geringer (mindestens Faktor 2) als durch das Referenzmaterial, siehe Abb. I-23. Der absolute Wert des NO<sub>2</sub>-Durchbruchs ist für alle Adsorbentien außer der modifizierten herkömmlichen Aktivkohle gegenüber der 3. Beladung deutlich gestiegen. Insgesamt ist der Durchbruch jedoch gering (Mittelwert um 2 %). Der Kurvenverlauf beim NO<sub>2</sub>-Durchbruch durch die Referenz-Kugelkohle bleibt gleich, der starke Anstieg setzt jedoch schon nach ca. 10 min. ein.



**Abb. I-23:** Durchbruchskurven von NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> durch modifizierte Aktivkohle und das Referenzmaterial bei der 4. Beladung

Auch bei der 5. Beladung nach einem weiteren Tag Lagerung im Labor sind die Durchbrüche von  $NO_x$  durch die modifizierten Materialien geringer als durch die Referenzmaterialien, siehe Abb. I-24. Die absolute Höhe der Durchbrüche steigt gegenüber der 4. Beladung an. Die Dauer der Sockeldurchbrüche durch die modifizierten Materialien sowie die nicht modifizierte herkömmliche Aktivkohle gehen gegenüber der 4. Beladung leicht zurück.

Der Durchbruch von NO<sub>2</sub> durch die infiltrierten Materialien ist bei der 5. Beladung deutlich geringer als durch die Referenzmaterialien. Die Leistungsfähigkeit der modifizierten Kugelkohle und der Referenzkugelkohle ist nur in den ersten 10 min. quasi gleich. Die absoluten Werte des Durchbruchs sind für alle Materialien aber deutlich höher als bei der 4. Beladung.



**Abb. I-24:** Durchbruchskurven von NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> durch modifizierte Aktivkohle und das Referenzmaterial bei der 5. Beladung

Nach weiteren 3 Monaten Lagerung im Labor sind bei der 6. Beladung die Durchbrüche von  $NO_x$  durch die modifizierten Materialien erneut geringer als die durch die Referenzmaterialien, siehe Abb. I-25. Die absolute Höhe der Durchbrüche steigt gegenüber der 5. Beladung leicht an. Die Dauer der Sockeldurchbrüche durch die modifizierten Materialien verdoppelt sich ungefähr gegenüber im Vergleich zur 5. Beladung. Die Dauer der Sockeldurchbrüche durch die Referenzmaterialien bleibt hingegen ungefähr gleich.

Der Durchbruch von NO<sub>2</sub> durch die infiltrierten Materialien ist bei der 6. Beladung deutlich geringer als der durch die Referenzmaterialien. Gegenüber der 5. Beladung steigen die absoluten Werte des Durchbruchs durch die Referenzmaterialien deutlich, durch die modifizierten Materialien gering an.



**Abb. I-25:** Durchbruchskurven von NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> durch modifizierte Aktivkohle und das Referenzmaterial bei der 6. Beladung

Die Infiltration von Metalloxiden in zwei verschiedene Aktivkohlen führte zu einer besseren Stickoxidabscheidung bei Raumtemperatur bei wiederholter Beladung mit Stickstoffdioxid bei längeren Ruhepausen zwischen den Beladungen. Die modifizierten Adsorbentien scheinen damit das angestrebte Ziel der verbesserten NO<sub>x</sub>-Abscheidung durch adsorptive Speicherung und katalytische Umsetzung bei Raumtemperatur während Ruhezeiten zu erfüllen.
## Exkurs 2: Einfluss der Temperatur in den Ruhezeiten

Um den Temperatureinfluss während der Ruhezeiten zu untersuchen, wurden Intervalltests mit drei Beladungen an einer mit Zn-/Cu-Oxid infiltrierten Kugelkohle bei drei verschiedenen Lagerungstemperaturen (23 °C, 50 °C und 150 °C) durchgeführt. Die Lagerung der Sorbentien bei 23 °C und 50 °C erfolgte undurchströmt im Prüfkanal, die bei 150 °C im Trockenschrank. In den Abbn. I-26 bis I-28 werden die Ergebnisse anhand der Durchbruchskurven von NO<sub>x</sub> und NO<sub>2</sub> bei den drei Beladungstests dargestellt.

Bei der ersten Beladung, siehe Abb. I-26, stimmen die Durchbrüche von  $NO_x$  erwartungsgemäß gut überein, da ja das gleiche Adsorbens unter den gleichen Bedingungen eingesetzt wurde. Gleiches gilt für die relativen Durchbrüche von  $NO_2$ , die deutlich geringer als 1 % sind.





Abb. I-27 zeigt, dass die Durchbrüche von  $NO_x$  bei der 2. Beladung durch das Material, das bei 23 °C und 50 °C während der ersten Ruhezeit gelagert wurde, ca. 8 % höher sind als bei der ersten Beladung. Der  $NO_x$ -Durchbruch durch das Material, das bei 150 °C gelagert wurde, bleibt ungefähr gleich groß. Die  $NO_2$ -Durchbrüche sind erneut ungefähr gleich und betragen weniger als 1 %.



**Abb. I-27:** Durchbruchskurven von NO<sub>x</sub> und NO<sub>2</sub> durch mit Zn-/Cu-Oxid modifizierte Aktivkohle bei der 2. Beladung nach einer Ruhephase bei unterschiedlicher Temperatur

Bei der 3. Beladung, siehe Abb. I-28, bleiben die  $NO_x$ -Durchbruch bei Ruhetemperaturen von 23 °C und 150 °C ungefähr konstant. Der  $NO_x$ -Durchbruch bei einer Ruhetemperatur von 50 °C sinkt sogar im Vergleich zur 2. Beladung auf das Niveau des Durchbruchs bei einer Ruhetemperatur von 150 °C. Die  $NO_2$ -Durchbrüche betragen unverändert weniger als 1 %.



**Abb. I-28:** Durchbruchskurven von NO<sub>x</sub> und NO<sub>2</sub> durch mit Zn-/Cu-Oxid modifizierte Aktivkohle bei der 3. Beladung nach zwei Ruhephasen bei unterschiedlicher Temperatur

Die Tests mit verschieden hohen Temperaturen während der Ruhezeiten haben gezeigt, dass es bei einer gegenüber der Raumtemperatur stark erhöhten Temperatur von 150 °C unabhängig von der Dauer der Ruhephase zu einer Regeneration des Sorbens kommt. Aufgrund des höheren Temperaturniveaus wird von einer Regeneration durch Desorption ausgegangen. Bei den Versuchen mit Lagertemperaturen von 23 °C und 50 °C wird eine Wiederertüchtigung des Sorbens erst nach der längeren Ruhezeit (15-18 h) zwischen 2. und 3. Beladung beobachtet. Dieses Ergebnis unterstützt die Annahme, dass eine katalytische Umsetzung von adsorptiv abgeschiedenem NO<sub>2</sub> bei Umgebungstemperatur bei längeren Reaktionszeiten möglich ist.

Die beschriebenen Tests wurden ebenfalls an einer mit Hopcalit modifizierten herkömmlichen Aktivkohle bei Ruhetemperaturen von 23 °C und 50 °C durchgeführt und führten zu analogen Ergebnissen.

## Testreihe 3 mit über die Flüssigphase infiltrierten Zeolithen

Es wurden jeweils 4 Modifikationen von drei verschiedenen Zeolithen (BEA-35, MOR-14, MFI-27) sowie die Grundmaterialien hinsichtlich der NO<sub>2</sub>- und der NO<sub>x</sub>-Abscheidung getestet. Ihre Herstellung wurde in Kap. 2.3, AS 3.2, beschrieben. Die Modifikationen bestanden darin, dass über die Flüssigphase Metalloxide in die Zeolithe infiltriert wurden. Pro Zeolith wurden jeweils die Oxide von Eisen oder Kupfer infiltriert. Die Infiltrationen erfolgten durch ein- oder dreifachen Ionentausch. Dadurch ergaben sich 4 Modifikationen jedes Zeolithen.

Die Tests bestanden in der Aufnahme von einfachen Durchbruchskurven von NO<sub>2</sub> bei 23 °C, 50 % relativer Luftfeuchte, einem NO<sub>2</sub>-Eingangsvolumenanteil von 4 ppm, einer Adsorbensmenge von 2 g und einer Anströmgeschwindigkeit von 0,2 m/s. Die Zeolithe wurden in 3 Fraktionen gesiebt (D < 0,5 mm, D = 0,5-1 mm und D > 1 mm). Die Versuche wurden nur mit der mittleren Fraktion durchgeführt, um ähnliche Schüttungsverhältnisse zu erhalten, wie bei der Kugelkohle und der herkömmlichen Aktivkohle. Vor Versuchsbeginn wurden die Zeolithe ca. 24 Stunden bei 120 °C ausgeheizt, dann eine Viertelstunde im Prüfkanal mit konditionierter Luft ohne Stickstoffdioxid konditioniert.

In den Abbn. I-29 und I-30 sind die Durchbruchskurven von NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> durch den Zeolith BEA-35 und seine Modifikationen dargestellt. Durch den Vergleich der Durchbruchskurven ist zu erkennen, dass es, obwohl es sich um zeolithisches Sorbens handelt, Anteile von NO hinter der Schüttung auftreten. Bei dem nicht modifizierten Material beträgt der Anteil an NO hinter der Schüttung während der gesamten Versuchszeit ca. 10 % des Gesamtstickoxides. Bei den mit Eisenoxid infiltrierten Materialien ist die Bildung von NO in den ersten 30 Minuten stärker ausgeprägt und durchläuft ein deutliches Maximum, wie es auch bei Aktivkohlen auftritt. Im weiteren Versuchsverlauf sind die Durchbruchskurven von NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> weitgehend parallel. Die Durchbrüche durch einfach und dreifach mit Eisenoxid ionengetauschtes BEA-35 sind fast identisch. Die Gesamtdurchbrüche durch das Zeolithmaterial sind verglichen denen durch Aktivkohlen wie zu erwarten hoch, weil die Adsorptionskapazitäten von Zeolithen für Stickoxide gering sind. Nach 10 Minuten Versuchszeit beträgt der Durchbruch von NO<sub>2</sub> ca. 45-55 %, der von NO<sub>x</sub> 55-65 %.



Abb. I-29: NO<sub>2</sub>-Durchbruchskurven durch BEA-35 und Modifikationen



Abb. I-30: NO<sub>x</sub>-Durchbruchskurven durch BEA-35 und Modifikationen

Die Abbn. I-31 und I-32 zeigen die Durchbruchskurven von NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> durch den Zeolith MOR-14 und das modifizierte Material. An dem Grundmaterial MOR-14 und dem mit Kupfer modifizierten Material wird hinter der Schüttung kein NO detektiert. Die Durchbruchskurven von NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> stimmen dementsprechend überein. Die Gesamtdurchbrüche durch dieses Zeolithmaterial sind verglichen denen durch BEA-35 noch höher. Schon nach 1 Minute Versuchszeit kommt es bei dem Grundmaterial zu einem vollständigen Durchbruch. Die modifizierten Materialien weisen etwas geringere Durchbrüche auf, nach 2 Minuten betragen die Durchbrüche durch das mit Kupfer modifizierte Material sowohl für NO<sub>2</sub> als auch von NO<sub>x</sub> ca. 70 %, für das mit Eisen modifizierte Material für NO<sub>2</sub> 60 % und für NO<sub>x</sub> 80 %. Bei dem mit Eisen infiltrierten Material entwickelt sich die Bildung von NO in den ersten 2 Minuten. Im weiteren Versuchsverlauf sind die Durchbruchskurven von NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> ungefähr parallel. Sowohl für das mit Eisen als auch das mit Kupfer getauschte Material sind die Durchbrüche unabhängig von der Anzahl der Ionenaustauschprozesse.



Abb. I-31: NO<sub>2</sub>-Durchbruchskurven durch MOR-14 und Modifikationen



Abb. I-32: NO<sub>x</sub>-Durchbruchskurven durch MOR-14 und Modifikationen

In den Abbn. I-33 und I-34 sind die Durchbruchskurven von NO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> durch den Zeolith MFI-27 und seine Modifikationen dargestellt. Nur am Grundmaterial MFI-27 findet keine Umsetzung von NO<sub>2</sub> zu NO statt. Sowohl an dem mit Eisen als auch an dem mit Kupfer behandelten MFI-27 wird hinter dem Filter NO detektiert. Der Anteil steigt jeweils langsam an, um dann quasi konstant zu bleiben. Nach 10 Minuten Versuchsdauer sind die NO<sub>x</sub>-Durchbrüche durch die modifizierten Materialien mindestens 25 % geringer als der durch das Grundmaterial. Sowohl bei dem mit Eisen als auch dem mit Kupfer modifizierten MFI-27 ist das dreifach mit Eisenoxid ionengetauschte Material ca. 10 % weniger leistungsfähig.



Abb. I-33: NO<sub>2</sub>-Durchbruchskurven durch MFI-27 und Modifikationen



Abb. I-34: NO<sub>x</sub>-Durchbruchskurven durch MFI-27 und Modifikationen

In Tab. I-5 wird die Leistungsfähigkeit zur Abscheidung von  $NO_x$  und  $NO_2$  der einzelnen modifizierten Zeolithe mit der des Ausgangsmaterials verglichen. Im Vergleich zu den Modifikationen von BEA-35 und MOR-14 ist das modifizierte MFI-27-Material am leistungsfähigsten.

BEA-35	Durchbruchsverhalten von	Durchbruchsverhalten von NO <sub>x</sub> im
	NO <sub>2</sub> im Vergleich zu dem an	Vergleich zu dem an unbehandelter
	unbehandelter BEA-35	BEA-35
Fe-BEA-1	bis ca. 60 min. gleich	zu Beginn schlechter, dann gleich
Fe-BEA-3	bis ca. 60 min. gleich	zu Beginn schlechter, dann gleich
Cu-BEA-1	schlechter	gleich
Cu-BEA-3	schlechter	gleich

Tab. I-5: Vergleich von modifizierten Zeolithen mit dem Ausgangsmaterial

MOR-14	Durchbruchsverhalten von NO <sub>2</sub> im Vergleich zu dem an unbehandelter MOR-14	Durchbruchsverhalten von NO <sub>x</sub> im Vergleich zu dem an unbehandelter MOR-14
Fe-MOR-1	besser	zu Beginn besser, dann gleich
Fe-MOR-3	besser	zu Beginn besser, dann gleich
Cu-MOR-1	besser	besser
Cu-MOR-3	besser	besser

MFI-27	Durchbruchsverhalten von NO <sub>2</sub> im Vergleich zu dem an unbehandelter MFI-27	Durchbruchsverhalten von NO <sub>x</sub> im Vergleich zu dem an unbehandelter MFI-27
Fe-MFI-1	besser	besser
Fe-MFI-3	besser	besser
Cu-MFI-1	besser	besser
Cu-MFI-3	besser	besser

### Test 4 mit Kompositematerial

Bei einem Adsorbens waren in Aktivkohle Zeolith-Partikel (ZSM-5) eingeschleust worden, die ihrerseits mit Kupfer-Ionen infiltriert wurden (siehe Kap. 2.3, AS 3.3 und 3.4). Es wurden die bekannten Intervalltests mit 3 Beladungen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt die Abb. I-35. Darin sind die Durchbruchskurven von NO<sub>x</sub> und NO<sub>2</sub> bei den drei Beladungen in einem Diagramm dargestellt. Der Durchbruch sowohl von NO<sub>2</sub> als auch von NO<sub>x</sub> steigt mit zunehmender Beladungszahl an. Der Anstieg zwischen 2. und 3. Beladung ist jedoch nur äußerst gering. Die absolute Höhe der Durchbrüche ist unter Berücksichtigung des geringen Eingangsvolumenanteils von 4 ppm NO<sub>2</sub> sowohl für NO<sub>x</sub> als auch für NO<sub>2</sub> hoch. Der Anteil des durch Reduktion von NO<sub>2</sub> gebildeten Stickstoffmonoxids ist geringer als bei anderen aktivkohlebasierten Adsorbentien.



**Abb. I-351:** Durchbruchskurven von NO<sub>x</sub> und NO<sub>2</sub> durch Aktivkohle/Zeolith/Metall-Kombiadsorbens bei drei Beladungen

# 2.4 AS 5: Untersuchung der Querempfindlichkeiten des neuen Adsorbens

Zur Untersuchung inwieweit sich weitere Adsorptive auf die Eigenschaften der NO<sub>x</sub>-Abscheidung an den modifizierten Adsorbentien auswirken, wurden zusätzlich zu NO<sub>2</sub> jeweils n-Butan und Toluol zudosiert. Die Versuchsbedingungen bei den Intervallversuchen mit 3 Beladungen waren folgende: 23 °C, 50 % relative Luftfeuchte, Anströmgeschwindigkeit 0,2 m/s, Adsorbensmasse 2 g. Die Eingangsvolumenanteile von NO<sub>2</sub> betrugen wie gehabt 4 ppm, von n-Butan 5 ppm und von Toluol 4 ppm. Die zwei Ruhepausen, in denen die Adsorbensschüttung nicht durchströmt bei Umgebungstemperatur gelagert wurde, dauerten drei und achtzehn Stunden. Zum Vergleich wurden die Versuche jeweils auch mit den organischen Komponenten n-Butan und Toluol allein durchgeführt. Als Messgeräte zur Bestimmung des Volumenanteils der organischen Komponenten wurden Flammenionisations-Detektoren verwendet. Der obere Grenzwert des kleinsten Messbereiches liegt bei dem eingangsseitig verwendeten FID bei 10 ppm<sub>V</sub>, bei dem hinter der Schüttung eingesetzten FID bei 1 ppm<sub>V</sub>.

In den Abbn. I-36 bis I-38 sind die Durchbruchskurven von  $NO_x$  und  $NO_2$  bei den drei Beladungen dargestellt für die alleinige Beaufschlagung mit  $NO_2$  im Vergleich zu denen bei der Koadsorption mit n-Butan oder Toluol. Die Fehlerbalken zeigen die aus zwei Versuchen ermittelte Standardabweichung an.

Bei der 1. Beladung ist kein Einfluss der Koadsorptive n-Butan oder Toluol auf die Durchbrüche sowohl von NO<sub>x</sub> als auch von NO<sub>2</sub> auszumachen. Die NO<sub>x</sub>-Abscheidung wird auch bei der 2. und 3. Beladung nicht durch die Anwesenheit des n-Butans oder des Toluols beeinflusst. Gleiches gilt für die NO<sub>2</sub>-Abscheidung mit n-Butan als Koadsorptiv unter Berücksichtigung der Messunsicherheit in diesem Durchbruchsbereich. Bei Toluol als zweitem Adsorptiv ist der NO<sub>2</sub>-Durchbruch bei der 2. und 3. Beladung jedoch höher als bei der Einkomponenten-Adsorption von NO<sub>2</sub>. Bei der 3. Beladung ist der Durchbruch bei Beladungsende mit mehr als 10 % doppelt so hoch wie bei der Einkomponenten-Adsorption von NO<sub>2</sub>.



**Abb. I-36:** Vergleich der Durchbruchskurven von NO<sub>x</sub> und NO<sub>2</sub> bei der 1. Beladung bei Dosierung von NO<sub>2</sub> sowie jeweils gleichzeitiger zusätzlicher Dosierung von Toluol und n-Butan



**Abb. I-37:** Vergleich der Durchbruchskurven von NO<sub>x</sub> und NO<sub>2</sub> bei der 2. Beladung bei Dosierung von NO<sub>2</sub> sowie jeweils gleichzeitiger zusätzlicher Dosierung von Toluol und n-Butan



**Abb. I-38:** Vergleich der Durchbruchskurven von NO<sub>x</sub> und NO<sub>2</sub> bei der 3. Beladung bei Dosierung von NO<sub>2</sub> sowie jeweils gleichzeitiger zusätzlicher Dosierung von Toluol und n-Butan

Der Einfluss von NO<sub>2</sub> als Koadsorptiv auf die Adsorption der organischen Komponenten wurde ebenfalls untersucht. Ein Einfluss von NO<sub>2</sub> auf die Toluol-Adsorption kann unter den gegebenen Bedingungen mit den verfügbaren Messgeräten nicht festgestellt werden. Der relative Durchbruch von Toluol liegt über die Versuchszeit von 90 Minuten quasi konstant bei unter 10 %. Die Kapazität der modifizierten Aktivkohle ist für n-Butan deutlich geringer als für Toluol. Nach ca. 40 Minuten Versuchszeit bricht n-Butan durch die Schüttung komplett durch. Ein Einfluss von NO<sub>2</sub> als Koadsorptiv auf den Durchbruch von n-Butan kann aber nicht abgeleitet werden. Die Durchbruchskurven von n-Butan als Einzelkomponente in feuchter Luft und bei den Versuchen mit Stickstoffdioxid stimmen weitgehend überein.

# 2.5 AS 6: Untersuchung des Einflusses der Alterung auf das neue Adsorbens

Zur Klärung der Fragestellung, ob sich eine Alterung auf die Abscheideleistung der modifizierten Adsorbentien anders auswirkt, als auf herkömmliche Materialien wurden die folgenden Untersuchungen durchgeführt. Eine Probe einer mit Zn-/Cu-Oxid über die Flüssigphase infiltrierte Kugelkohle wurde eine Stunde lang mit Dieselabgas durchströmt. Diese Behandlung erfolgte in einem separaten Versuchsstand, der ausschließlich für derartige Beladungszwecke konzipiert wurde. Das Dieselabgas stammt von einem Dieselaggregat, welches zur Peripherie eines Prüfstandes für olfaktometrische Messungen nach DIN EN 13725 gehört. Die technischen Daten des handelsüblichen 2-Zylinder-4-Takt-Notstromaggregates sind folgende: 16 kW, 1248 cm<sup>3</sup>. Anschließend wurde das gealterte Material den Intervalltests mit drei Beladungen und Eingangsvolumenanteilen von NO<sub>2</sub> von 4 ppm unterworfen.

Dieselabgas zur Alterung wurde ausgewählt, weil eine Studie an konfektionierten Kfz-Innenraumfiltern gezeigt hatte, dass bezüglich der NO<sub>x</sub>-Abscheidung die Alterung mit Dieselabgas die normale Alterung im Fahrbetrieb über ca. 15.000 km wesentlich besser nachstellt als die Beladung mit A2 Prüfstaub.

Die Beladungszeit mit Dieselabgas von einer Stunde wurde gewählt, weil vorausgegangene Untersuchungen zur Alterung adsorptiver Medien gezeigt hatten, dass eine Variation der Beladungszeit von 1 Stunde bis hin zu acht Stunden den gleichen Effekt auf eine anschließende Adsorption von n-Butan hat.

Um zu klären, ob bei der Alterung mit Dieselabgas die gasförmigen Bestandteile oder die Partikelfraktion den maßgeblichen Einfluss ausüben, wurde bei einem weiteren Test versucht, die Partikelfraktion aus dem Dieselabgasstrom zu entfernen. Hierzu wurde ein Flachfiltermedium der Filterklasse H13 der Adsorbensprobe vorgeschaltet. Das Flachfiltermedium hielt der Durchströmung jedoch nicht stand und zerriss. Die gealterte Probe wurde jedoch ebenfalls den Intervalltests mit drei Beladungen unterworfen.

Die Abbn. I-39 bis I-41 zeigen den Vergleich der Durchbruchskurven von  $NO_x$  und  $NO_2$  durch das wie beschrieben gealterte und das neuwertige ausgesuchte Adsorbens bei den drei Beladungen.

In Abb. I-39 ist zu erkennen, dass die Kapazitäten des gealterten Materials sowohl für  $NO_x$  als auch für  $NO_2$  verschwindend gering sind. Schon nach zehn Minuten ist bei dem mit Dieselabgas gealterten Adsorbens (gealtert 1) ein kompletter Durchbruch zu verzeichnen. Das Material, das teilweise mit partikelbefreitem Dieselabgas gealtert wurde weist nur geringfügig günstigere Durchbrüche auf. Deutlich wird, dass die Alterung die Reduktion von  $NO_2$  zu NO an der Aktivkohleoberfläche unterdrückt oder stark

einschränkt. Die Durchbruchskurven von NO<sub>x</sub> und NO<sub>2</sub> durch das neuwertige Material dagegen unterscheiden sich klar, was auf eine erhebliche Umsetzung zu NO hinweist. Dieses Verhalten wird auch bei herkömmlichen Aktivkohlen beobachtet. Die Alterung mit Dieselabgas führt zu einer gravierenden Herabsetzung der Abscheideleistung für Stickoxide und dazu, dass die Umsetzung von NO<sub>2</sub> zu NO behindert wird. In sofern entspricht das Verhalten der modifizierten Aktivkohlen dem der herkömmlichen Materialien. Das bei der ersten Beladung beobachtete Verhalten setzt sich bei den zwei weiteren Beladungen (Abbn. I-40 und I-41) fort.



**Abb. I-39:** Vergleich der Durchbruchskurven von NO<sub>x</sub> und NO<sub>2</sub> durch gealtertes und neuwertiges Adsorbens (Kugelkohle + Zn-/Cu-Oxid) bei der 1. Beladung



**Abb. I-40:** Vergleich der Durchbruchskurven von NO<sub>x</sub> und NO<sub>2</sub> durch gealtertes und neuwertiges Adsorbens (Kugelkohle + Zn-/Cu-Oxid) bei der 2. Beladung



**Abb. I-41:** Vergleich der Durchbruchskurven von NO<sub>x</sub> und NO<sub>2</sub> durch gealtertes und neuwertiges Adsorbens (Kugelkohle + Zn-/Cu-Oxid) bei der 3. Beladung

### 3 Zusammenstellung der Veröffentlichungen im Rahmen des IGF-Vorhabens

Busch, M., Notthoff, C., Winterer, M., 2011: Synthesis of Nitrogen Oxide-Storage Catalysts by Chemical Vapor Infiltration (CVI). Posterpräsentation bei dem Workshop "Processing of Nanostructured Ceramics and Nanocomposites" des FP7 REGPOT -Projekts DEMATEN, 03.03.-05.03.2011, Brno, Tschechien

Busch, M., Sager, U., Bergmann, U., Schmidt, W., Schmidt, F., Notthoff, C., Atakan, B., Winterer, M., 2011: Synthesis of Nitrogen Oxide-storage Catalysts by Chemical Vapor Infiltration and Catalyst Activity at Low Temperatures. Posterpräsentation (angenommen) bei dem Materials Research Society Spring Meeting, FF5.23, 25.-29.04.2011, San Francisco, USA

Busch, M., Sager, U., Bergmann, U., Schmidt, W., Schmidt, F., Notthoff, C., Atakan, B., Winterer, M., 2011: Synthesis of Activated Carbon-based Catalysts by Chemical Vapor Infiltration for Nitrogen Oxide Conversion. Posterpräsentation (angenommen) bei der 18th European Conference on Chemical Vapor Deposition (EuroCVD 18), 04.-09.09.2011, Kinsale, Irland

Sager, U.; Suhartiningsih, Schmidt, F., 2010: Einfluss der NO<sub>2</sub>-Dosierung auf Adsorptionsfiltertests. Chem. Ing. Tech. 82(10), 1737-1742

Sager, U.; Schmidt, F.: Adsorption of Nitrogen Oxides, Water Vapour and Ozone onto Activated Carbon. Adsorpt. Sci. Technol. 27(2), 2009, 135-145

Sager, U., Mölter, W., Bathen, D., Schmidt, W., Schwickardi, M., Busch, M., Schmidt, F., Winterer, M., Atakan, B., 2011: Katalytische Umsetzung von NO<sub>x</sub> mit nanoskaligen Materialien in Dünnschichtfiltern bei Umgebungstemperatur. Vortrag bei der Tagung des processNet-Fachausschusses Adsorption, 24.03.-25.03.2011, Würzburg, D

## 4 Literatur

Richter, E., Knoblauch, K., Jüntgen, H., 1987: *Mechanisms and Kinetics of*  $SO_2$  *Adsorption and*  $NO_x$  *Reduction on Active Coke*, Gas Sep. Purif., 1, 35-43.

Sager, U., Schmidt, F., 2009: Adsorption of Nitrogen Oxides, Water Vapour and Ozone onto Activated Carbon, Adsorpt. Sci. Technol. 27(2), 135-145

Sager, U.; Suhartiningsih, Schmidt, F., 2010: *Einfluss der NO*<sub>2</sub>-*Dosierung auf Adsorptionsfiltertests*. Chem. Ing. Tech. 82(10), 1737-1742

Unseld, R., 1969: Über Sorption und Reaktion von Stickoxiden an Silicagel und Aktivkohle, Dissertation, ETH Zürich.

## Durchführende Forschungsstellen

1. Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.

Leiter der Forschungsstelle: Prof. DrIng. D. I	Bathen 47229 Duisburg
Projektleiter: PD DrIng. F. Schmidt	Tel. 02065-418-0
	Nordrhein-Westfalen
2. Max-Planck-Institut für Kohlenforschung	Kaiser-Wilhelm-Platz 1
Arbeitsbereich Heterogene Katalyse	45470 Mülheim/Ruhr
Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr. Ferdi So	chüth Tel. 0208-306-2372
Projektleiter: Dr. rer. nat. W. Schmidt	Nordrhein-Westfalen
3. Universität Duisburg-Essen	Lotharstr. 1
FB Ingenieurwissenschaften	D-47057 Duisburg
Institut für Verbrennung und Gasdynamik	Tel. 0203-379-4445
Sprecher der Forschungsstelle:	Nordrhein-Westfalen
Prof. Dr. rer. nat. B. Atakan	
Projektleiter <sup>.</sup>	

Projektleiter: Prof. Dr. rer. nat. M. Winterer/Prof. Dr. rer. nat. B. Atakan

> Ort, Datum Unterschrift des Leiters und Stempelabdruck der Forschungsstelle Unterschrift des Leiters und Stempelabdruck Ort, Datum der Forschungsstelle

Ort, Datum

Unterschrift des Leiters und Stempelabdruck der Forschungsstelle

Bliersheimer Str. 60