

# **Heterogene Reaktionen von $\text{NO}_2$ mit Dieselrußen und seinen Modellen**

## **Abschlußbericht zu Projekt 2486**

**Antragsteller: Prof. Dr. Erich Knözinger**

**Stipendiaten: Dr. Harald Muckenhuber, Dipl. Ing. Johannes Ofner**

### **Kurzfassung**

Die Emissionen von Russpartikeln aus Kraftfahrzeugen können zu großen gesundheitlichen Schäden führen. Eine Möglichkeit der Emissionsreduktion ist die Nachverbrennung der Partikel im Abgasstrom, d.h. eine gezielte Oxidation mit Stickoxiden und Sauerstoff. Die entsprechenden heterogenen Reaktionen an der Russoberfläche mit Stickstoffdioxid, molekularem Sauerstoff und Mischungen der beiden Gase wurden untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich Nitrite, Nitrogruppen und Carbonsäureanhydride durch die Oxidation mit reinem  $\text{NO}_2$  bilden. Dies führt zu einer Aktivierung der Russoberfläche, die eine Weiteroxidation mit  $\text{O}_2$  auch bei Temperaturen unter  $400^\circ\text{C}$  ermöglicht. Der Reaktionsmechanismus dieses kooperativen Effektes wurde untersucht und es konnte die grundsätzliche Ursache dieses Effektes, die Bildung von Nitraten, beobachtet werden.

### **Einleitung**

Russpartikel, die von Kraftfahrzeugen emittiert werden, sind auf Grund ihrer Größe ( $< 5 \mu\text{m}$ ) lungengängig. Zur Entfernung dieser Partikel aus dem Abgasstrom werden Partikelfilter, Abgasrückführungssysteme oder Kraftstoffadditive eingesetzt. Eine wartungsarme Möglichkeit der Partikelfiltration sind sogenannte *continuous regenerating traps* (CRT), in denen die Rußpartikel mit Hilfe der vorhandenen Abgaskomponenten ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$ ) zu  $\text{CO}_2$  aufoxidiert werden. Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Reaktionen von reinem Sauerstoff und einer Mischung aus Sauerstoff und Stickstoffdioxid auf der Rußoberfläche. Die Reaktion der Mischung der beiden Verbrennungsabgase mit dem Ruß wird in der Literatur [1, 2] als kooperativer Effekt bezeichnet und führt zu einer deutlichen Senkung der Verbrennungstemperatur. Dieser Ansatz wurde im Rahmen des Projektes 2486 weitergeführt und verschiedene Modellruße wurden zuerst mit den Einzelkomponenten ( $\text{O}_2$  und  $\text{NO}_2$ ) und schließlich mit Mischungen derselben umgesetzt. Vor den heterogenen Reaktionen wurden die funktionellen Oberflächengruppen charakterisiert und anschließend ihr reaktives Verhalten detektiert.

Die spezifische Oberfläche der Probe wurde mittels der Brunauer-Emmett-Teller-Methode ermittelt. Funktionelle Gruppen an der Rußoberfläche konnten mittels Temperatur-Programmierter-Desorptions-Massenspektroskopie aufgeklärt werden. Raman-Spektroskopie schließlich lieferte strukturelle Informationen des Rußes und ermöglicht so eine Abschätzung der Zusammensetzung des Rußes aus graphitischen und amorphen Kohlenstoffdomänen. Für die Ermittlung der funktionellen Gruppen, die auf den Rußen und Modellschubstanzen vorhanden sind, wurde eine systematische TPD-MS Methode entwickelt. Diese erlaubt es, alle funktionellen Gruppen, die sich in einem Temperaturbereich von  $100^\circ\text{C}$ - $900^\circ\text{C}$  zersetzen, unter Anwendung experimenteller und mathematischer Verfahren zu bestimmen. Jeder funktionellen Gruppe wird bei ihrer Zersetzung eine gaussförmige Desorptionskurve zugrunde gelegt. Die Bestimmung der Parameter dieser Gausskurven erfolgt durch systematische Ausheizexperimente. Insgesamt 7 verschiedene funktionelle Gruppen konnten so zugeordnet werden. Dies sind: Carbonsäuren, Lactone, Carbonsäureanhydride, Phenole und Ether, Carbonyle bzw. Quinone. Es konnte gezeigt werden, daß die Art der funktionellen Gruppe, die auf einem Ruß gebildet wird, ganz entscheidend von den Reaktionsbedingungen

bei der Entstehung des Rußes abhängt. Auf der Grundlage dieser Untersuchungen konnten schließlich die Veränderungen der jeweiligen Probe durch die Reaktion mit den Oxidationsgasen exakt bestimmt und verstanden werden.

Zur Charakterisierung der heterogenen Reaktionen mit der Rußoberfläche wurden die Methoden: Temperatur-Programmierte-Oxidations-Massenspektroskopie (TPO-MS), Temperatur-Programmierte-Desorptions-Massenspektroskopie (TPD-MS), Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) und die Elektronenspinresonanz (ESR) Spektroskopie herangezogen. TPO-MS verfolgt das Oxidationsverhalten der Rußproben durch die Reaktionsgase und zeigt deren reaktive Temperaturbereiche auf. Die Methode der TPD-MS gibt Aufschluss über die Stabilität vorhandener und neu gebildeter funktioneller Gruppen und detektiert deren Fragmente als temperaturabhängiges Massenspektrogramm. DRIFTS ermöglicht die Identifizierung von funktionellen Gruppen an der Oberfläche auf Grund ihrer Schwingungsspektren. Dadurch liefert DRIFTS detaillierte Informationen über die Entstehung und Transformation von funktionellen Gruppen auf der Rußoberfläche während der Reaktion mit den Abgaskomponenten. Das Verhalten der Radikale auf der Rußoberfläche kann mittels ESR untersucht werden.

Die heterogene Reaktion von Ruß mit  $\text{NO}_2$  führt zur Bildung einer intermediären *sauren funktionellen Gruppe*, die sich bei einer Temperatur von  $150^\circ\text{C}$  unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{NO}$  zersetzt. Dabei existieren jedoch Unterschiede zwischen den einzelnen Rußproben.

- Auf den Modellrußen findet die Bildung dieser intermediären Gruppe bei allen Reaktionstemperaturen (von Raumtemperatur bis  $700^\circ\text{C}$ ) statt. Das Ausmaß der Reaktion steht in direkter Korrelation mit der spezifischen Oberfläche der Probe.
- Hexabenzocoronene und Graphit wurden auf ihre Eignung als Modellschubstanz für Ruß überprüft. Solche Substanzen, mit bekannter Struktur und definierten Reaktionszentren, hätten eine gemeinsame Basis für die mechanistischen und kinetischen Experimente, die von anderen Forschungsgruppen an unterschiedlichsten Rußen durchgeführt wurden. Beide Proben sind hierfür jedoch nicht geeignet.
  - Auf Hexabenzocoronene erfolgt die Bildung der *sauren funktionellen Gruppe* in einem sehr geringem Ausmaß. Als Hauptprodukt entsteht eine thermisch deutlich stabilere funktionelle Gruppe ( $420^\circ\text{C}$ ). HBC ist mit Ruß auch in seiner thermischen Gesamtstabilität in keiner Weise vergleichbar, da es bereits ab  $460^\circ\text{C}$  sublimiert.
  - Auf Graphit findet die Bildung der *sauren funktionellen Gruppe* nicht statt. Gerade diese ist für Ruß aber besonders charakteristisch.
- Auf Dieselrußen ist die Bildung der *sauren funktionellen Gruppe* stark von der Reaktionstemperatur abhängig. Bei Raumtemperatur ist auf keiner der Proben Reaktivität gegenüber  $\text{NO}_2$  nachzuweisen. Erst bei  $220^\circ\text{C}$  kann die Umsetzung anhand der charakteristischen Zersetzungsprodukte der *sauren funktionellen Gruppe* mittels TPD-MS beobachtet werden. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf  $400^\circ\text{C}$  führt zu einem weiteren Anstieg der Reaktivität. Das Ausmaß der Reaktion korreliert bei den Dieselrußproben jedoch nicht mit deren spezifischer Oberfläche. Eine Erklärung für die Temperaturabhängigkeit der Reaktivität sind flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds – VOC), die an der Oberfläche von Rußen adsorbiert sind. In realen Abgassystemen von Dieselmotoren muß eine optimale Position (d.h. Temperatur) des Rußfilters gefunden werden, bei der die VOC's noch in

der Gasphase sind. VOC's können aber auch oxidativ aus dem Abgas entfernt werden bevor es in den Rußfilter einströmt.

Weitere Erkenntnisse konnten mit der DRIFT-Spektroskopie erhalten werden. Die Qualität der Spektren und ihr Informationsgehalt heben sich dabei deutlich von allen bisher bekannten Literaturdaten ab. Physisorption von NO<sub>2</sub> erfolgt an zwei unterschiedlichen Arten von Zentren an der Oberfläche von Rußen. Dabei handelt es sich um aliphatische Bereiche und um graphitische Domänen. Die Reaktion mit NO<sub>2</sub> führt auch zur Oxidation bereits vorhandener funktioneller Gruppen, wobei Carbonsäureanhydride gebildet werden.

Zur Klärung der Frage, ob die vor der Umsetzung mit NO<sub>2</sub> bereits vorhandenen funktionellen Gruppen auch einen Einfluß auf die Bildung der *sauren funktionellen Gruppe* haben, wurde ein spezielles TPD-MS Experiment durchgeführt. Auf einer ausgewählten Rußprobe wurden durch Ausheizen auf 900°C alle funktionellen Gruppen von der Oberfläche desorbiert. Die Reaktion mit NO<sub>2</sub> konnte somit nur auf der reinen Kohlenstoffoberfläche stattfinden. Dabei zeigt sich, daß die Bildung der *sauren funktionellen Gruppe* unabhängig von den bereits vorhandenen funktionellen Gruppen erfolgt.

Die Reaktion verläuft bei den Modellrußen und bei den Dieselrußen nach dem gleichen Mechanismus. Für diesen ergeben sich zwei mögliche Varianten:

- A) NO<sub>2</sub> wird an die Kohlenstoffoberfläche gebunden. Bei einer Temperatur von ca. 150°C wird NO abgespalten und es bleibt eine Carbonyl-Gruppe zurück. Diese wird durch ein weiteres auf der Rußoberfläche adsorbiertes NO<sub>2</sub>-Molekül zum Acetylnitrit umgesetzt. Acetylnitrit entsteht jedoch nur als Intermediat und wird unmittelbar wieder in CO<sub>2</sub> und NO zersetzt.
- B) Zwei NO<sub>2</sub>-Moleküle werden an einen Kohlenstoff gebunden. Bei Erhöhung der Temperatur auf ca. 150°C wird diese funktionelle Gruppe in 2 NO-Moleküle und CO<sub>2</sub> gespalten.

Beide Reaktionsmechanismen sind in der Lage die Abhängigkeit vom NO<sub>2</sub>-Partialdruck zu erklären, die für diese Reaktion gefunden wurde.

Die Untersuchung der Reaktion der unbehandelten und der ausgeheizten Rußproben mit reinem Sauerstoff zeigt, dass vorhandene funktionelle Gruppen die Oxidation durch Sauerstoff unterstützen. So bilden sich wesentlich mehr funktionelle Gruppen auf der unbehandelten Oberfläche als auf der ausgeheizten Rußprobe. Grundsätzlich ist die Reaktion abhängig vom Sauerstoffpartialdruck. Dieser wirkt sich nicht nur auf die Aktivierungstemperatur aus, sondern erniedrigt auch die Desorptionstemperatur der neu gebildeten funktionellen Gruppen. Die Aktivierungstemperatur konnte für einen Sauerstoffpartialdruck von 50 mbar auf Werte zwischen 360 und 380 °C eingeschränkt werden. Wird diese Aktivierungstemperatur überschritten, so steigt die Anzahl der neu gebildeten funktionellen Gruppen sprunghaft an (Gleichung 1).



mit: C<sub>f</sub> freier Kohlenstoff an der Oberfläche

C{O} sauerstoffhaltige funktionelle Gruppe an der Oberfläche

Ab dieser Aktivierung tritt ein charakteristisches OH-Signal (Masse 17) in den TPD-Massenspektrogrammen auf. Dieses OH-Signal scheint auf einer Reaktion der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen mit benachbarten Protonen zu beruhen und wird durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht (Gleichung 2).



Erst ab der Aktivierungstemperatur werden Kohlenstoffatome, die diese Wechselwirkung ermöglichen, durch Sauerstoff oxidiert. Wie DRIFT-Spektren zeigen, sind die gebildeten funktionellen Gruppen frei von Wasserstoffatomen, d.h. es werden keine C-H- oder O-H-

Gruppen mittels DRIFTS beobachtet. Es entstehen ausschließlich Carbonyle, Lactone, Carbonsäureanhydride, Ether und Quinone. Die Reaktion mit Sauerstoff verringert die Anzahl vorhandener Radikale an der Rußoberfläche. Dies kann anhand der ESR-Spektren verfolgt werden. Die Anzahl vorhandener Radikale hat keinen Einfluss auf die Reaktionstemperatur. Diese wird ausschließlich von vorhandenen funktionellen Gruppen bestimmt.

Die Reaktion mit einer Gasmischung aus NO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> senkt die Verbrennungstemperatur gegenüber reinem Sauerstoff um ca. 200 °C. TPO-MS-Messungen zeigen, dass beide Reaktionsgase bereits bei sehr niedrigen Temperaturen in Wechselwirkung mit der Rußoberfläche treten. Im Gegensatz zur reinen NO<sub>2</sub>-Reaktion mit der Rußoberfläche tritt die intermediäre „saure funktionelle Gruppe“ bei dieser Gasmischung mit geringer Intensität auf. Stattdessen werden die thermisch stabileren sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen in wesentlich stärkerem Umfang gebildet. Diese stabileren Gruppen entsprechen den bei der Reaktion mit reinem Sauerstoff beobachteten funktionellen Gruppen. DRIFT-Spektren bestätigen die TPD-MS-Messungen. ESR-Spektren zeigen, dass auch hier die Reaktion Einfluss auf die vorhandenen Radikale an der Rußoberfläche hat. Die Radikale werden wesentlich stärker abgebaut als bei der Sauerstoffreaktion. In den Spektren der Rußoberfläche nach der Reaktion mit der NO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Gasmischung treten neue Infrarotabsorptionen auf. Diese werden bei den entsprechenden Reaktionen mit den Reingasen nicht beobachtet. Banden bei 1240, 1370 und 1450 cm<sup>-1</sup> weisen auf gebildete Nitrate (R-O-NO<sub>2</sub>) auf der Oberfläche hin.

Der kooperative Effekt äußert sich also auf der Rußoberfläche durch Bildung neuer funktioneller Gruppen. Diese Gruppen aktivieren die Rußoberfläche bei sehr geringen Temperaturen und führen zur Senkung der Verbrennungstemperatur. Der kooperative Effekt beruht auf der gemeinsamen Reaktion von NO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> mit der Oberfläche unter Bildung von Nitraten und der Gleichgewichtsreaktion zwischen NO und NO<sub>2</sub>.

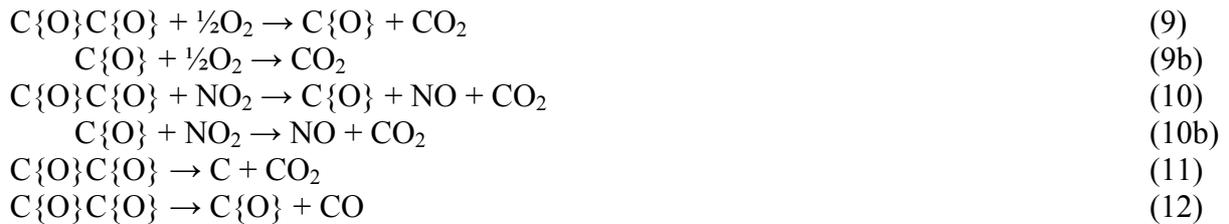
Die Aktivierung der Rußoberfläche findet entsprechend der Gleichung (3) statt. Die Reaktion nach Gleichung (4) läuft bei diesen geringen Reaktionstemperaturen nicht ab. Weiteroxidation des Kohlenstoffes erfolgt nach (5) über die Bildung von Nitraten, wie DRIFT-Spektren beweisen, bzw. durch die Reaktion mit Sauerstoff (6)



Über den Zwischenschritt des Nitrates werden neben einander liegende sauerstofffunktionelle Gruppen erzeugt (7-8).



Diese durch die Reaktionen (5+6 bzw. 7+8) gebildeten Gruppen führen zum vorzeitigen Abbrand des Kohlenstoffes.



Dabei wird die Gruppe C{O}C{O} einerseits durch Sauerstoff (Gleichung 9+9b) bzw. durch Stickstoffdioxid (Gleichung 10+10b), andererseits aber auch durch thermische Zersetzung (11+12) unter CO bzw. CO<sub>2</sub>-Emission abgebaut.

Entsprechend diesen Reaktionsmechanismen beruht der kooperative Effekt auf der Aktivierung der Rußoberfläche durch NO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>. An den aktivierten Stellen bildet NO<sub>2</sub> unter dem Gleichgewichtseinfluss von O<sub>2</sub> Nitrats. Diese führen zur Oxidation benachbarter reaktiver Stellen und ermöglichen den vorzeitigen Abbrand.

## Literatur

- [1] Jeguirim M., Tschamber V., Brilhac J.F., Ehrburger P., Oxidation mechanism of carbon black by NO<sub>2</sub>: effect of water vapour, *Fuel* **2005**, *84*, 1949.  
 [2] Moulijn J.A., Setiabudi A., Makkee M., The role of NO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in the accelerated combustion of soot in diesel exhaust gases, *Applied Catalysis* **2004**, *50*, 185.

## Eigene Publikationen:

Poster:

- "Reaktivität von Dieselrußen - Bildung und Zersetzung von funktionellen Oberflächengruppen"  
at the Bunsentagung  
in Dresden Germany 20.-22.05. **2004**.
- "The heterogeneous reaction between soot and NO<sub>2</sub> at elevated temperatures"  
at the European Geosciences Union  
in Vienna, Austria, April 24.-29., **2005**.
- "Reaktivität von Dieselrußen - Bildung und Zersetzung von funktionellen Oberflächengruppen"  
at the Bunsentagung  
in Frankfurt a.M., Germany 05.-07.05. **2005**.
- "The oxidation of soot by NO<sub>2</sub> at elevated temperatures"  
at the 4<sup>th</sup> International Conference on Environmental Catalysis  
in Heidelberg, Germany 05.-08.06. **2005**.
- "Mechanism of heterogeneous reactions on soot surfaces"  
at GVC/DECHEMA-Jahrestagung;  
in Wiesbaden, Germany. 26.-28. September **2006**.
- "Heterogene Reaktionen von Rußpartikeln - Bildung und Zersetzung von funktionellen Oberflächengruppen"  
at the Bunsentagung in Erlangen, Germany, 25.-27. May **2006**.

## Vorträge:

- *"Heterogeneous reactions of NO<sub>2</sub> on a soot surface - spectroscopic investigations using a laboratory model"*  
at the Department of Chemistry, University of Oslo, 22. September **2004**.  
invited by Prof. Harald Møllendal
- *"Die heterogene Reaktion zwischen Ruß und NO<sub>2</sub> bei hohen Temperaturen"*  
at the DECHEMA workshop "Diesel Soot Filter and Air Quality";  
in Munich, Germany, 30. November **2004**.
- *"Heterogeneous reactions of NO<sub>2</sub> on a soot surface - spectroscopic investigations using a laboratory model"*  
at the Jumelage Matériaux Carbonés et Catalytiques pour L'Environment;  
in Zakopane, Poland, 23.-28. September **2004**. (invited speaker: H. Grothe)
- *"Die heterogene Reaktion von Ruß mit NO<sub>2</sub> bei hohen Temperaturen"*  
at the annual meeting of the Austria Chemical Society (GÖCh);  
in Leoben, 19.-22. September **2005**. (speaker: H. Muckenhuber)
- *"Mechanisms of heterogeneous reactions on soot surfaces"*  
at the Séminaire Annuel du Jumelage /GDRI  
Catalytiques pour L'Environment : Dépollution, Energie renouvelable et Carburants propres;  
in Zakopane, Poland, 20.-23. September **2006** (invited speaker H. Grothe).
- *"Die heterogene Reaktion zwischen Ruß und NO<sub>2</sub> bei hoher Temperatur"*  
at the BAYCEER in Bayreuth, 28. June **2006**. (speaker H. Grothe)  
invited by Prof. C. Zetzsch

## Proceedings:

- H. Grothe, H. Muckenhuber, J. Ofner  
*"Spectroscopic Investigations on Soot Surfaces"*  
Proc. French-Polish Seminar JUMELAGE "Catalytiques pour L'Environment :  
Dépollution, Energie renouvelable et Carburants propres", Zakopane, **2006**, 163-166.  
(ISBN 83-916351-7-1)
- Ofner, J.; Muckenhuber, H.; Grothe, H.  
*"Mechanismus heterogener Reaktionen auf der Rußoberfläche"*  
Chemie Ingenieur Technik **2006**, 78, No. 9, 1269.
- H. Grothe, H. Muckenhuber, I. Nadjar  
*"Heterogeneous reactions of NO<sub>2</sub> on a soot surface - spectroscopic investigations using a laboratory model"*  
Proc. French-Polish Seminar JUMELAGE "Carbonaceous and Catalytic Materials  
for Environment", Zakopane, **2004**, 171-172 (ISBN 83-916351-6-3)

#### Veröffentlichungen:

- *J. Ofner and H. Grothe*  
"A mechanistic study of the cooperative effect of NO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on the soot surfaces"  
*Asian Chemistry Letters* **2007**, 11, 1&2, in press.
- *H. Muckenhuber and H. Grothe*  
"A DRIFTS study of the heterogeneous reaction of NO<sub>2</sub> with carbonaceous materials at elevated temperature"  
*Carbon* **2007**, 45, 321-329.
- *Muckenhuber, H.; Grothe, H.*  
"The heterogeneous reaction between soot and NO<sub>2</sub> at elevated temperature"  
*Carbon* **2006**, 44, 546-559.
- *Sadezky, A.; Muckenhuber, H.; Grothe, H.; Niessner, R.; Pöschl, U.*  
"Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information"  
*Carbon* **2005**, 43, 1731-1742.
- *Muckenhuber, H.; Grothe, H.*  
"The reaction between soot and NO<sub>2</sub> – investigation on functional groups using TPD-MS"  
*Topics in Catalysis* **2004**, 30/31, 287-291.

#### Wissenschaftliche Arbeiten:

- *Muckenhuber, H.*  
"Dieselruß und seine Modelle – spektroskopische Untersuchungen zur Reaktion mit NO<sub>2</sub>"  
*Dissertation, TU Wien* **2005**.
- *Ofner, J.*  
"Mechanismus heterogener Reaktionen an der Rußoberfläche"  
*Diplomarbeit, TU Wien* **2006**.