

**Untersuchungen zur photokatalytischen NO_x-Reduktion
in sauerstoffreichen Modell-Abgasen**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Niels H. Bredemeyer
geboren am 28. Dezember 1970 in Stade / Elbe

Hannover, 12.11.2001

Referent:	Prof. Dr. D. Hesse
Korreferent:	Priv.-Doz. Dr. B. Hitzmann
Tag der mündlichen Prüfung:	12. November 2001

Ich versichere hiermit, die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt zu haben. Diese Arbeit ist noch nicht als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet worden.

Hannover, 15.08.2001

Niels Bredemeyer

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1998 bis Juli 2001 am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Prof. Dr. D. Hesse angefertigt. Ihm danke ich an dieser Stelle herzlich für die Überlassung des interessanten Themas, die hilfreichen Diskussionen und sein reges Interesse an dem Projekt.

Herrn Priv.-Doz. Dr. B. Hitzmann danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Der Volkswagen AG danke ich für die Finanzierung dieser Arbeit und für die Überlassung des Photodiodenarrayspektrometers. Für die gute Zusammenarbeit und die Unterstützung möchte ich mich bei Herrn W. Engeler, Frau Dr. M. Kösters und bei Frau I. Hasse bedanken.

Frau Angelika Behnsen danke ich für ihre Geduld bei allen finanziellen und organisatorischen Fragen.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima, insbesondere möchte ich den Dres. Jörn Fischer, Frank Mönkeberg, Olaf Menzel und Stefan Reimann danken.

Ganz besonderer Dank gilt dem Photokatalyse-Labor für die Unterstützung und den Spaß, im einzelnen Dr. Matsch Scheller, Dr. Günni Völker, Dr. Otti Kleinschmidt, Dr. Jan Böschel, Andy Haeger, Fabi Fischer sowie Stefan de Buhr.

Letzterem danke ich für die im Rahmen seines Schwerpunktpraktikums durchgeführten Messungen und sein Interesse an der Photokatalyse.

Bei Peter Schäfer möchte ich mich für den mittäglichen Cappuccino; bei Mamma Italia für die extra-großen Portionen bedanken.

Meinen Eltern Ingrid und Gerhard Bredemeyer danke ich für ihre Unterstützung, ohne die mir mein Studium und meine Promotion nicht möglich gewesen wäre.

Meiner Freundin Bibi-Rana danke ich für ihre moralische Unterstützung und ihre Geduld, gerade in den letzten Monaten (H. D. I., s. v. b).

„WE HAVE FIRST RAISED A DUST
AND THEN COMPLAIN WE CANNOT SEE“

„THE PRINCIPLES OF HUMAN KNOWLEDGE“,
GEORGE BERKELEY (1685-1753)

FÜR MEINE ELTERN
UND BIBI-RANA

Abstract

Investigation of the Photocatalytic NO_x-Reduction in Oxygen Rich Model Exhaust-Gases

Within the scope of this thesis the influence of the main parameters on the photocatalytic NO_x-reduction in the presence of oxygen and hydrocarbon was investigated. This was done by means of a plate reactor, which shows the characteristics of an ideal continuous stirred tank reactor, and of titanium dioxide (anatase) as the photocatalyst.

The NO_x-conversion rate depends on the hydrocarbon- and the oxygen-content as well as on the intensity and the wavelength of the uv-light. The presence of hydrocarbon or rather its photocatalytic oxidation leads to an increased NO_x-conversion rate. Moreover the influence of the NO/NO₂-ratio and the existence of the harmful gases carbon monoxide and sulfur dioxide on the photocatalytic NO_x-reduction was investigated. The obtained results were interpreted by the use of a mechanistic model, in which the photoadsorption of the reactands on the light generated electron/hole pairs was considered.

With regard to a practical application of the photocatalytic NO_x-reduction on irradiated titanium dioxide as a useful exhaust aftertreatment technique, measurements were carried out, in which the space velocities were in the order of those of a small Diesel-engine. Even though the reaction system was not optimized, satisfactory NO_x-conversion rates were obtained.

Keywords: Photocatalysis, NO_x-reduction, Titanium dioxide

Abstract

Untersuchungen zur photokatalytischen NO_x-Reduktion in sauerstoffreichen Modell-Abgasen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen zur Untersuchung der Einflussgrößen auf die photokatalytische NO_x-Reduktion in Gegenwart von Sauerstoff und Kohlenwasserstoff durchgeführt. Hierbei kam als Photohalbleiter Titandioxid der Anatas-Modifikation in einem Photo-Plattenreaktor zum Einsatz, der als Rührkesselreaktor (CSTR) betrieben wurde.

Es wurde festgestellt, dass der Stickoxid-Umsatz vom Kohlenwasserstoff- und Sauerstoff-Gehalt sowie von der Intensität und der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts abhängig ist. Die Anwesenheit von Kohlenwasserstoff bzw. dessen photokatalytische Oxidation fördert die NO_x-Reduktion. Weiterhin wurde der Einfluss des NO/NO₂-Verhältnisses sowie die Anwesenheit der Schadgase Kohlenmonoxid und Schwefeldioxid auf die photokatalytische Stickoxid-Reduktion untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse wurden anhand eines mechanistischen Modells gedeutet, das die photoassistierte Adsorption der Reaktionspartner an durch Licht generierten Elektron/Loch-Paaren berücksichtigt.

Im Hinblick auf eine technische Nutzung der photokatalytischen NO_x-Reduktion an belichtetem Titandioxid als Abgasnachbehandlungsverfahren wurden Messungen bei Raumzahlen durchgeführt, die in der Größenordnung von denen eines kleinen Diesel-Motors liegen. Auch hierbei konnten trotz Verwendung eines nicht optimierten Reaktorsystems noch befriedigende Umsätze erzielt werden.

Stichworte: Photokatalyse, NO_x-Reduktion, Titandioxid

Inhaltsverzeichnis

Vorbemerkung.....	1
1 Einleitung.....	2
2 Problemstellung und Zielsetzung.....	7
3 Theoretische Grundlagen.....	8
3.1 Oxide des Stickstoffs	11
3.2 Titandioxid	14
3.2.1 Herstellung und Verwendung	14
3.2.2 Kristallstruktur und physikalische Eigenschaften	15
3.2.3 TiO ₂ als Photohalbleiter	17
3.3 Photokatalyse.....	19
4 Experimenteller Aufbau	24
4.1 Der Synthesegasmessplatz.....	24
4.2 Das Reaktorsystem.....	25
4.3 Die Analytik	27
4.4 Probenpräparation und Versuchsdurchführung	28
4.5 Bestimmung des Verweilzeitverhaltens und der Reaktionsgeschwindigkeit.....	30
4.6 Der Photokatalysator TiO ₂	34
4.7 Die UV-Lampen.....	38
5 Ergebnisse und Diskussion	45
5.1 Die Photoadsorption.....	45
5.2 Mechanistischer Ansatz des Zweier-Platz-Modells für die NO _x -Reduktion	64
5.3 Einfluss der Kohlenwasserstoffe auf die photokatalytische NO _x -Reduktion.....	72

5.4 Einfluss des eingestrahlen Lichts auf die photokatalytische NO _x -Reduktion.....	87
5.4.1 Einfluss der Lichtintensität	87
5.4.2 Einfluss der Lichtwellenlänge	97
5.5 Einfluss des NO/NO ₂ - und des NO/N ₂ O-Verhältnisses auf die photokatalytische NO _x -Reduktion.....	105
5.6 Einfluss der Schadgase CO und SO ₂ auf die photokatalytische NO _x -Reduktion.....	110
5.7 Erweiterung des mechanistischen Modells anhand der Messergebnisse	121
5.8 Die photokatalytische NO _x -Reduktion bei höheren Volumenströmen.....	126
6 Zusammenfassung.....	130
7 Literatur	133
8 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....	142

Vorbemerkung

Der Begriff *Stickoxid* bzw. NO_x wird in der Literatur keineswegs einheitlich verwendet. Während in Fachlehrbüchern und Fachlexika die *Stickoxide* auch als *Stickstoffoxide* oder *Oxide des Stickstoffs* bezeichnet werden, und somit alle Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen (NO , NO_2 , N_2O , N_2O_3 , N_2O_5 u. a.) einschließen, sieht der Gesetzgeber lediglich das Stickstoffmonoxid (NO) und das Stickstoffdioxid (NO_2) als *Stickoxid* an (Stand 05/2001) [1][2][3][4].

Das Distickstoffoxid (N_2O), das für den sogenannten Treibhauseffekt und den Abbau der Ozonschicht in der Atmosphäre mit verantwortlich gemacht wird, findet trotz seines hohen klimaschädigenden Charakters (noch) keine Berücksichtigung beim Erlassen von Gesetzen oder Grenzwerten zur Luftreinhaltung [2][3].

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen und den dargestellten Ergebnissen werden daher folgende Definitionen festgelegt:

Stickoxide oder NO_x : Summe aus NO (Stickstoffmonoxid) und NO_2 (Stickstoffdioxid)

Stickstoffoxide oder *N-Oxide*: Summe aus NO , NO_2 und N_2O

Diese Bezeichnung findet im Folgenden konsequent Anwendung.

1 Einleitung

Angesichts des ständig wachsenden Automobilbestandes einerseits, und begrenzter Erdölressourcen sowie immer strenger werdender Abgasgrenzwerte andererseits, rückten verbrauchs- und schadstoffarme Kraftfahrzeuge in den vergangenen Jahren immer mehr in den Mittelpunkt des Interesses. Vor allem im Hinblick auf die Reduzierung des für den Treibhauseffekt wesentlich verantwortlichen Gases CO_2 um 25% in Deutschland bis zum Jahre 2005 (bezogen auf den Wert von 1990) wird eine drastische Minderung des Kraftstoffverbrauchs angestrebt [5][6][7].

Aus diesen Gründen ist der Anteil der Kraftfahrzeuge mit Dieselmotor in den vergangenen Jahren stetig gestiegen. Betrug in Deutschland der Anteil der Personenkraftwagen mit Diesel-Antrieb im Jahr 1998 noch 13,2% (Gesamtbestand 5,5 Millionen PKW), so wird bis zum Jahr 2020 ein Anteil von ca. 25% erwartet, was dann einem Gesamtbestand von 11,9 Mio. Fahrzeugen entspricht. Vorteilhaft bei dem Diesel-Motor ist der im Vergleich zum Otto-Motor höhere Wirkungsgrad, was in einem niedrigeren Kraftstoffverbrauch und somit in einer geringeren CO_2 -Emission resultiert [5][6].

Der Diesel- sowie auch der Magermix-(Otto-)Motor, zeichnen sich bedingt durch die Verwendung eines überstöchiometrischen Luft-/Kraftstoffgemisches (magere Betriebsweise) durch einen hohen Sauerstoff-Anteil im Abgas sowie durch eine niedrige Abgastemperatur im Vergleich zum konventionellen Otto-Motor aus, was zu höheren NO_x -Emissionen im Vergleich zu letztgenanntem führt. Durch die relativ niedrige Abgastemperatur beim Diesel-

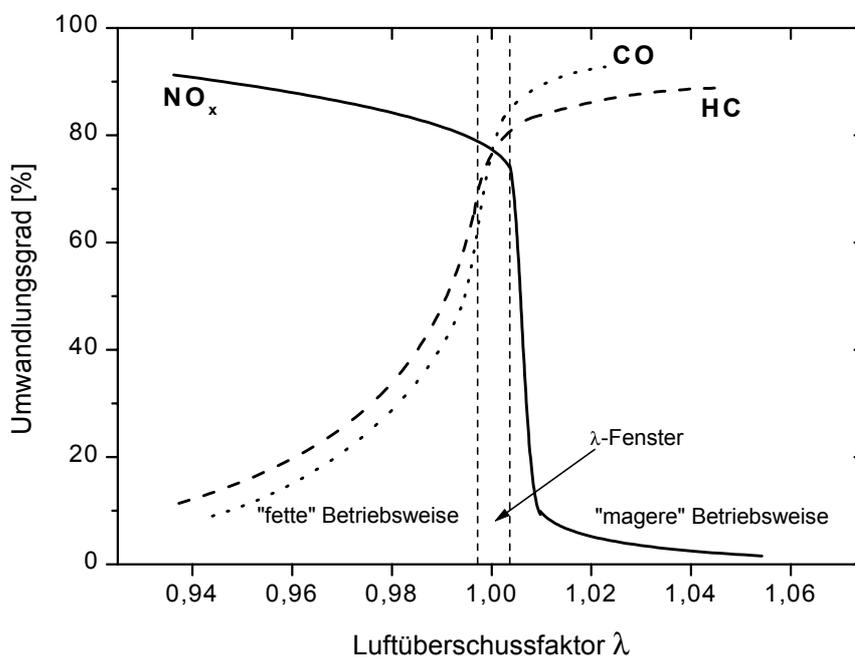


Abb. 1.1:
Umwandlungsgrade für NO_x , CO und HC beim 3-Wege-Katalysator in Abhängigkeit der Luft/Kraftstoffzusammensetzung, nach [1]

Motor von ca. 100 - 450° C (konventioneller Otto-Motor 400 - 900° C) und durch den hohen O₂-Anteil im Abgas von bis zu 16 Vol.-% (Otto-Motor max. 2 Vol.-%) arbeitet der beim Otto-Motor zur Abgasnachbehandlung erfolgreich verwendete sogenannte 3-Wege-Katalysator nicht [8]. Wie in Abb. 1.1 zu erkennen ist, kann bei Sauerstoffüberschuss zwar eine optimale Konvertierung von Kohlenmonoxid und der Kohlenwasserstoffe erzielt werden, jedoch ist die Konvertierung der Stickoxide nicht zufriedenstellend.

Rund 60% des weltweiten Ausstosses von Stickoxiden (NO_x) entfallen auf Personenkraftwagen und Nutzfahrzeuge [9]. Stickoxide entstehen durch Oxidation des in der Verbrennungsluft enthaltenen Stickstoffs und tragen zur Bildung von Ozon und anderen Photooxidantien („Sommersmog“) sowie in Verbindung mit Wasser zum sogenannten „sauren Regen“ bei. Aus diesen Gründen schreibt die Gesetzgebung in der Europäischen Union ab dem Jahr 2000 (EURO III) für Dieselfahrzeuge eine NO_x-Emission von unter 0,50 g/km, und ab 2005 (EURO IV) von unter 0,25 g/km vor (Tab. 1.1). Diese Grenzwerte sind jedoch mit heutigen Abgasnachbehandlungsverfahren (Pt-Katalysator; Kohlenwasserstoff als reduzierende Komponente) nur sehr schwierig einzuhalten.

	EURO I 1. Stufe ab 1992/93		EURO II 2. Stufe ab 1996/97	
	<i>Benzin</i>	<i>Diesel*</i>	<i>Benzin</i>	<i>Diesel*</i>
CO	3,16	3,16	2,20	1,00
HC + NO_x	1,13	1,13	0,50	0,70
Partikel	-	0,18	-	0,08
*) Für Direkteinspritzer gelten Übergangswerte Alle Angaben in g/km				
	EURO III ab 2000		EURO IV ab 2005	
	<i>Benzin</i>	<i>Diesel**</i>	<i>Benzin</i>	<i>Diesel**</i>
CO	1,50	0,60	0,70	0,47
HC	0,17	-	0,08	-
NO_x	0,14	0,50	0,07	0,25
HC + NO_x		0,56		0,30
Partikel	-	0,05	-	0,025
**) Die aufgeführten Werte wurden auf das jetzt noch gültige Messverfahren umgerechnet. Alle Angaben in g/km				

Tab. 1.1:
EURO-Grenzwerte für
PKW, Stufen 1-4 [8]

Obwohl über einen Zeitraum von 10 Jahren (1985-1994) die Stickoxid-Emissionen durch den Strassen-, Schienen- und Wasserverkehr von 1515 kt/a auf 1282 kt/a sanken, zeigten die NO_x-Emissionen bei den Diesel-Strassenfahrzeugen im gleichen Zeitraum eine gegenläufige, steigende Tendenz von 392 kt/a auf 566 kt/a. Dieses ist vor allem durch die Zunahme des Fahrzeugbestandes sowohl bei Nutzfahrzeugen als auch bei

Personenkraftwagen begründet sowie durch eine höhere Kilometerleistung der einzelnen Fahrzeuge und durch immer verbrauchsärmere Fahrzeugmotoren [3][5].

Um die Emission von Schadgasen zu reduzieren, ist in letzter Zeit vermehrt die Verwendung des sogenannten Biodiesels (*RME (Raps-Methylester)* oder *FAME (Fatty Acid Methyl Ester)*) aus nachwachsenden Rohstoffen in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. In Abb. 1.2 sind die Emissionen für limitierte Schadstoffe bei der Verbrennung von Biodiesel im Vergleich zu konventionellem Dieselmotorkraftstoff („EN590“) für einen Direkteinspritzer- und einen Kammermotor gegenübergestellt.

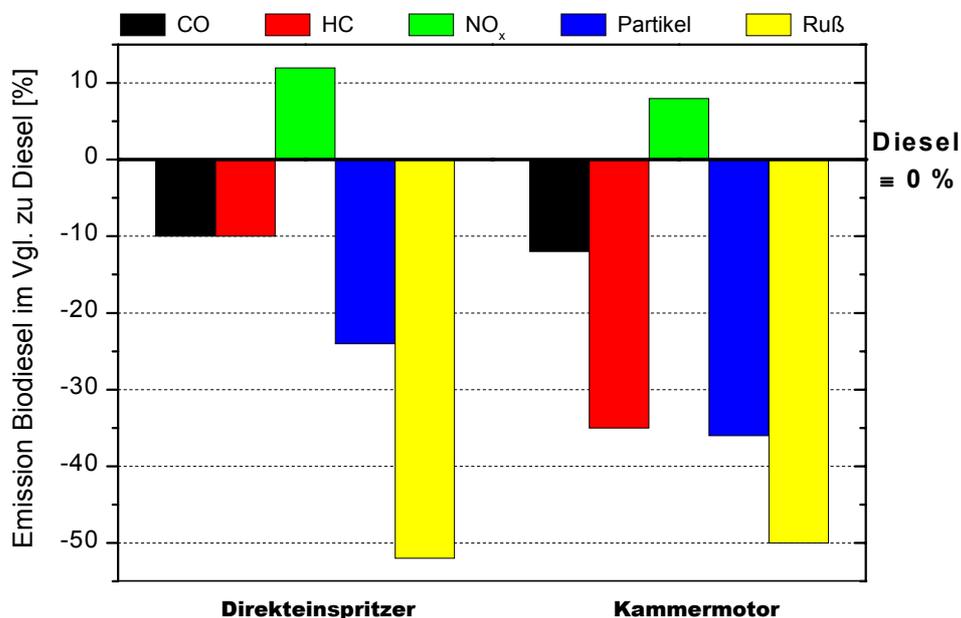


Abb. 1.2: Emissionen von Biodiesel im Vergleich zu einem konventionellem Dieselmotorkraftstoff („EN590“), nach [10]

Während bei der Verbrennung von Biodiesel deutlich weniger Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe, Partikel und sogar bis zu 50% weniger Ruß im Vergleich zu konventionellem Dieselmotorkraftstoff emittiert werden, liegen die Stickoxid-Emissionen im Durchschnitt um ca. 10% höher [10]. Die Ursache hierfür ist vermutlich hauptsächlich in einem veränderten Stoffübergangsverhalten zu suchen [105]. Durch die Verwendung von Biodiesel können die meisten Schadgaskomponenten im Abgas reduziert werden, nicht jedoch die Emission von Stickoxiden.

Zur Minderung der NO_x -Emissionen sind sowohl motorseitige (Primär-) Massnahmen als auch Abgasnachbehandlungsmassnahmen (Sekundärmassnahmen, end-of-pipe technologies) vorstellbar. Zu ersteren gehören beispielsweise die Abgasrückführung und die Erhöhung der Homogenität des Luft/Kraftstoffgemisches im Brennraum. Zu den Sekundärmassnahmen gehören Verfahren, die in den letzten Jahren intensiv entwickelt und erforscht worden sind, wie z. B. der sog. NO_x -Speicherkatalysator (Toyota, Japan) und das SiNO_x -Verfahren (Siemens, Deutschland) [8][9][11][12][13].

Beim NO_x -Speicherkatalysator (*NO_x storage and reduction (NSR) catalyst*), den die Fa. Toyota im Jahr 1994 erstmals in einer Pressemitteilung erwähnte, werden die Stickoxide während des mageren Betriebszustandes an Platin-Kontakten zu NO_2 oxidiert und dann von der Speicherkomponente (Bariumcarbonat) als Nitrat gespeichert (Abb. 1.3). Wenn die Speicherkapazität erschöpft ist, erfolgt durch Steuerung des Motormanagements kurzzeitiger Betrieb im fetten Betriebszustand, wodurch das NO_2 freigesetzt und durch die nun im Abgas vorhandenen Kohlenwasserstoffe am Katalysator reduziert wird (Nitratersetzung). Gegen dieses Verfahren der Abgasnachbehandlung spricht zur Zeit der Schwefel-Gehalt der Kraftstoffe in vielen Teilen der Erde (Europa, Amerika), da die Speicherkomponente BaCO_3 durch Schwefel irreversibel zu Bariumsulfat umgesetzt wird, das für die NO_x -Speicherung somit nicht mehr zur Verfügung steht [12][14][15][16].

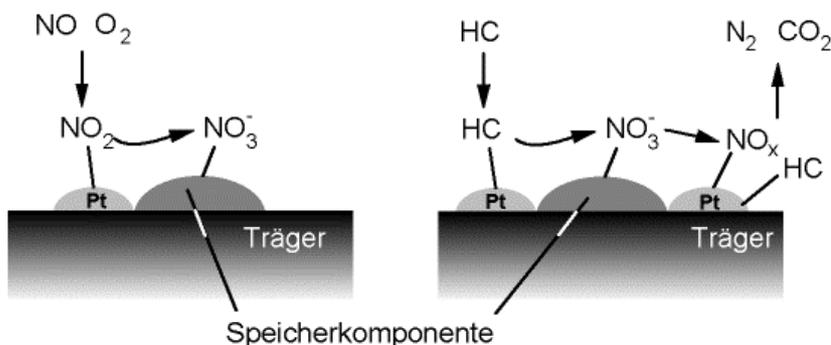
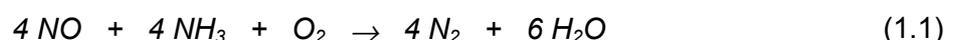


Abb. 1.3:
Schematische NO_x -Speicherung (li.) u. -Reduktion (re.) beim NSR-Katalysator, nach [12][15]

Das SiNO_x -Verfahren basiert auf der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) der Stickoxide durch Ammoniak als Reduktionsmittel an nichtedelmetallhaltigen Katalysatoren (z. B. Vanadat-/Wolframat-Kontakte):



Als problematisch erweist sich hierbei die Bildung des bisher nicht limitierten Treibhausgases N_2O sowie der Ammoniak-Schlupf. Das Ammoniak (NH_3) wird durch Einspeisung einer

wässrigen Harnstofflösung in das sauerstoffreiche Motorabgas bereit gestellt. Hierbei kann als Zwischenprodukt u. a. Isocyanensäure (HNCO) entstehen. Aufgrund des zusätzlichen Platzbedarfs für den Harnstoff-Tank in Kraftfahrzeugen gilt das SiNO_x-Verfahren nur für größere Nutzfahrzeuge und stationäre Motoren als praktikabel [9][11][13].

Im Rahmen dieser Doktorarbeit soll die photokatalytische NO_x-Reduktion in sauerstoffreichen Modell-Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen untersucht werden. Die Photokatalyse rückte mit der Entdeckung der photokatalytischen Spaltung von Wasser durch Fujishima und Honda im Jahr 1972 als neuer Zweig der heterogenen Katalyse in den Mittelpunkt des Interesses [17]. Durch die Tatsache, dass der Photokatalysator durch Einstrahlung von Licht, und nicht thermisch wie bei der klassischen Katalyse aktiviert wird, scheint die photokatalytische Abgasnachbehandlung eine vielversprechende Alternative zum NO_x-Speicherkatalysator oder zum SiNO_x-Verfahren zu sein. Es kann auf eine Aufheizung des Abgasstroms verzichtet werden, wodurch mildere Betriebsbedingungen vorliegen. Zudem kommt er ohne Edelmetall-Imprägnierungen aus, da als photokatalytisch aktive Komponente das weitverbreitete und kostengünstige Halbleitermaterial Titandioxid Verwendung findet. Weiterhin könnte in Zukunft die Sonnenenergie als alternative Energiequelle für die Katalysator-Belichtung nutzbar gemacht werden [18].

2 Problemstellung und Zielsetzung

Das Problem bei der Photokatalyse im Allgemeinen, und besonders bei der photokatalytischen Stickoxid-Reduktion, sind die bisher nur wenig untersuchten Einflussgrößen auf diesen Prozess. Gerade diese sind aber für eine Entwicklung und die technische Realisierung photokatalytischer Abluftreinigungsverfahren unabdingbar. So konnte bisher weder abschliessend geklärt werden, welche Wellenlänge beispielsweise für eine gegebene Reaktion am geeignetsten ist, noch gibt es brauchbare mathematische Beschreibungen, die alle wesentlichen Einflussgrößen berücksichtigen und somit eine optimale Reaktorauslegung ermöglichen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen wesentliche Einflussgrößen wie z. B. die Abhängigkeit von der Intensität und der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts, die Gegenwart von anderen, im realen Abgas vorkommenden Schadkomponenten wie Kohlenmonoxid (CO) und Schwefeldioxid (SO₂) sowie der Einfluss des Sauerstoff-, des Kohlenwasserstoffgehalts und der Art des Kohlenwasserstoffs (HC) auf die photokatalytische Stickoxid-Reduktion untersucht werden. Hieraus soll ein mechanistisches und kinetisches Modell für die photokatalytische NO_x-Reduktion in sauerstoffreichen Abgasen entwickelt werden, bei der das Halbleitermaterial Titandioxid in der Anatas-Modifikation als Photokatalysator zum Einsatz kommt.

Des Weiteren soll im Hinblick auf eine praxisbezogene Anwendung gezeigt werden, dass bei der photokatalytischen NO_x-Reduktion auch bei hohen Volumenströmen, die bezogen auf das Photoreaktorvolumen etwa denen eines kleinen Dieselmotors entsprechen, noch befriedigende Stickoxid-Umsätze zu erzielen sind. Für eventuell auftretende Deaktivierungs- bzw. Vergiftungserscheinungen sollen Lösungsmöglichkeiten aufgezeigt werden.

Eventuelle Parallelen zwischen klassischer Katalyse und Photokatalyse sollen aufgezeigt und in die Diskussion mit einbezogen werden.

3 Theoretische Grundlagen

Die Verwendung des Begriffs Photokatalyse ist in der Literatur keineswegs einheitlich (vgl. hierzu [17][19]). Nach *Serpone* und *Pelizzetti* kann diese als Beschleunigung einer Photoreaktion durch Gegenwart eines Katalysators definiert werden [19], während *Parmon* sie als eine katalytische Reaktion unter dem Einfluss von Licht ansieht [20]. In beiden Fällen wird die Gegenwart eines Katalysators und elektromagnetischer Strahlung vorausgesetzt. Während im ersten Fall der Katalysator als klassischer Katalysator vorliegt und die Eduktkomponenten die Strahlung absorbieren, gibt die Definition von *Parmon* keinen Aufschluss darüber, von welchen Reaktionsteilnehmern das Licht absorbiert wird. Es scheint sowohl eine Absorption der elektromagnetischen Strahlung durch den Katalysator und/oder die Edukte möglich.

Eine für den Chemiker mehr oder weniger bindende Definition für die Photokatalyse wird von der *IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)* - Nomenklaturkommission gegeben. Demnach beschreibt Photokatalyse eine katalytische Reaktion, bei der Licht von einem Katalysator oder einem Substrat absorbiert wird [20]. Diese generelle Definition der Photokatalyse kann nun je nach Reaktionsmechanismus erweitert werden, wodurch eine Unterteilung der zahlreichen photokatalytischen Reaktionen erzielt wird, so dass man u. a. zwischen einer photoinduzierten, photosensibilisierten oder einer photoassistierten katalytischen Reaktion unterscheiden kann.

Muss zum Beispiel ständig Licht eingestrahlt werden, um den Katalysator bzw. ein Katalysator/Edukt-Komplex in einen angeregten und somit reaktionsfähigen Zustand zu überführen, so spricht man von einer photoassistierten katalytischen Reaktion. In den Abbildungen 3.1 und 3.2 auf der folgenden Seite sind zwei mögliche Reaktionsschemata für die photoassistierte katalytische Reaktion



dargestellt [20][21].

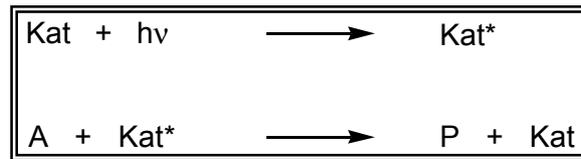


Abb. 3.1: Schema einer photoassistierten katalytischen Reaktion, bei der der Katalysator angeregt wird; (A: Edukt, P: Produkt, Kat: Katalysator, * symbolisiert angeregten Zustand), nach [21]

Bei dem in Abb. 3.1 dargestellten Schema wird der Katalysator durch die absorbierte Strahlung in einen angeregten Zustand überführt, aus dem der Katalysator dann mit dem Edukt A zu dem Produkt P reagiert. Hierbei geht der Katalysator wieder in seinen Grundzustand über. Der Katalysator liegt demnach am Ende des Produktbildungsschrittes in der gleichen Form wie vor diesem Reaktionsschritt vor. Er erfüllt also die klassische Definition eines Katalysators nach *Ostwald* [1].

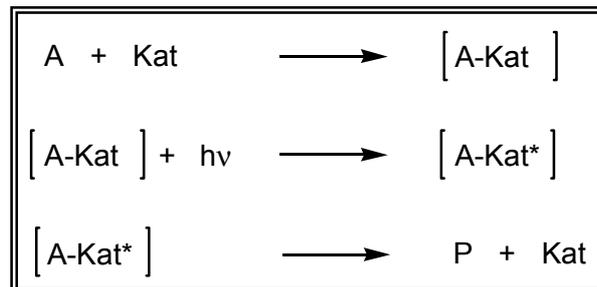


Abb. 3.2: Schema einer photoassistierten katalytischen Reaktion, bei der der Katalysator/Edukt-Komplex angeregt wird; (A: Edukt, P: Produkt, Kat: Katalysator, [...] symbolisiert Katalysator/Edukt-Komplex, * symbolisiert angeregten Zustand); nach [20]

Im Gegensatz zu dem in Abb. 3.1 dargestellten Schema, bildet sich bei dem in Abb. 3.2 dargestellten Reaktionsschema zuerst aus dem Edukt A und dem Katalysator ein Katalysator/Edukt-Komplex, der dann durch Strahlungsabsorption angeregt wird und zu dem Produkt P und dem nicht angeregten Katalysator abreagiert. Beide hier dargestellten Schemata für eine photoassistierte katalytische Reaktion unterscheiden sich also nur durch die Absorption der elektromagnetischen Strahlung in verschiedenen Reaktionsteilschritten.

Bei der im folgenden näher untersuchten photokatalytischen Reduktion von Stickoxiden (vgl. Definition, S.1) in sauerstoffreichen Abgasen handelt es sich um eine

solche photoassistierte katalytische Reaktion. In den folgenden Kapiteln werden die einzelnen Teilschritte dieser Reaktion und die Einflussgrößen hierauf genauer erläutert. Im Einzelnen sind dieses

- a) die Generierung von Elektron/Loch-Paaren im Photokatalysator durch die Absorption von Licht der Wellenlänge, deren Energie $h\nu$ größer oder gleich der der Bandkante ist. Diese Elektron/Loch-Paare können innerhalb ihrer limitierten Lebensdauer von einigen Nanosekunden für Redoxreaktion an der Halbleiteroberfläche genutzt werden [17] (Vgl. Kap. 3.2 *Titandioxid*),
- b) die Adsorption bzw. Photoadsorption der Eduktkomponenten aus der Gasphase an den Photokatalysator (Kap. 5.1 *Die Photoadsorption*),
- c) die Reaktion der Eduktkomponenten auf der Katalysatoroberfläche (Kap. 5 *Auswertung und Diskussion der Messergebnisse* und Unterkapitel), sowie
- d) die Desorption der Produkte in die Gasphase,

wobei es während des Schrittes c) oder d) zur Rekombination der Elektron/Loch-Paare kommt und somit wieder der Ausgangszustand der Oberfläche vorliegt.

Auf den verwendeten Photokatalysator Titandioxid der Anatas-Modifikation, die Stickoxide NO und NO₂, sowie das Phänomen der photoassistierten Adsorption der hauptsächlich an der photokatalytischen NO_x-Reduktion beteiligten Eduktkomponenten soll in den folgenden Kapiteln näher eingegangen werden. Hierbei wird im weiteren Verlauf die photoassistierte Adsorption vereinfachend als „Photoadsorption“ beschrieben.

3.1 Oxide des Stickstoffs

Als Oxide des Stickstoffs, die für die Belastung der Umwelt verantwortlich sind, sind vor allem das giftige Stickstoffmonoxid (NO), das giftige Stickstoffdioxid (NO₂) und Distickstoffoxid (N₂O) zu nennen.

Das N₂O entsteht bei der Denitrifikation, vor allem bei zu starker Stickstoff-Düngung, und findet als Treibmittel für Sprays sowie als Inhalationsnarkotikum breite Verwendung [1]. Es kann bei Temperaturen über 600° C thermisch gemäß



oder photolytisch durch Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge kleiner als 240 nm zersetzt werden [22]:



Obwohl Distickstoffoxid den sogenannten Treibhauseffekt fördert – ein N₂O-Molekül hat das „Erwärmungspotenzial“ von 150 CO₂-Molekülen, bei vergleichbarer bis 1½-facher Lebensdauer in Bezug auf Kohlendioxid – ist es bisher bei Abgasgrenzwerten unberücksichtigt. Weiterhin kann N₂O in der Atmosphäre zu NO zersetzt werden, das nach



unter Ozon-Abbau zu NO₂ oxidiert wird (vgl. auch Abb. 3.3). N₂O stellt also nicht nur ein „Treibhausgas“ dar, sondern fördert darüber hinaus den Abbau der Ozon-Schicht [2].

Betrachtet man in einem Trägergas wie beispielsweise Luft oder einem Abgas die Gleichgewichtsreaktion



für die die Wärmetönung $\Delta H = -57,1 \text{ kJ/mol}$ beträgt, so liegt bis 200° C fast ausschließlich NO₂ vor. Zwischen ca. 200 und 800° C sind sowohl NO als auch NO₂ koexistent, oberhalb

von 800° C liegt nur noch NO vor. Neben der Temperatur wird das Gleichgewicht durch den Sauerstoffgehalt beeinflusst [9].

In den Abgasen von Verbrennungsmotoren liegt aufgrund der hohen Temperaturen bei der Verbrennung hauptsächlich NO vor, das anhand seiner Entstehungsweise in drei Arten unterschieden werden kann. Das *thermisch* gebildete NO entsteht nach dem Mechanismus von *Zeldovic* aus dem Stickstoff der Luft durch Reaktion mit O-Radikalen oder mit OH-Radikalen, die aus der Verbrennung hervorgehen. Das *prompt* NO entsteht aus Cyanidverbindungen, die aus Brennstoffradikalen und Luftstickstoff entstehen und zu NO umgewandelt werden, während das *fuel* NO aus dem Brennstickstoff entsteht [23]. Obwohl die Bildung des *thermischen* NO viel langsamer erfolgt als die des *prompt* und *fuel* NO, entstehen im Dieselmotor 90–95 % der Stickoxide über *thermisches* NO (5–10 % über *prompt* NO, unter 1 % über *fuel* NO) [23][24].

Eine Übersicht über die Arten des NO, seine Entstehungsweise und Haupteinflussgrößen gibt die folgende Tabelle:

Tab 3.1: Vergleich der bei der Verbrennung entstehenden NO-Arten [23]

Art	Ort der Entstehung	Mechanismus/Reaktion	Haupteinflussgrößen
<i>thermisches NO</i>	Flamme Nachreaktionszone	nach Zeldovic • O ₂ -Überschuss $O + N_2 = NO + N$ $N + O_2 = NO + O$ • Brennstoffüberschuss $N + OH = NO + H$	• O-Atom-Konzentration aus d. O ₂ -Dissoziation • Verweilzeit • Temperatur > 1300° C
<i>prompt NO</i>	Flamme	nach Fenimore u. a. $CN + H_2 = HCN^* + H$ $CN + H_2O = HCN^* + OH$ $CN + N_2 = HCN^* + N$	• O-Atom-Konzentration aus d. Verbrennungsreaktion • O ₂ -Konzentration
<i>fuel NO</i>	Flamme	über CN-Verbindungen u. a., teilweise unbekannt	• O ₂ -Konzentration • Verweilzeit

* Reaktionsprodukte, aus denen NO_x gebildet wird

In der Luft liegt der Hauptanteil der emittierten Stickoxide als NO₂ vor, das mit in der Luft enthaltenen Komponenten zahlreiche Reaktionen eingehen kann. Es kann beispielsweise photolytisch zu NO zersetzt werden, wobei Ozon entsteht. Ferner kann NO₂

in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen unter starker Sonneneinstrahlung zu Peroxyacetylnitrat (PAN) umgesetzt werden, das wesentlicher Bestandteil des Photo-smogs ist und die Schleimhäute reizt. Durch Oxidation des NO_2 mit Ozon entsteht über mehrere Folgereaktionen schließlich das Nitrat-Ion, das ein Hauptbestandteil des „sauren Regens“ ist. Eine schematische Darstellung der Stickoxid-Umwandlungen in der Atmosphäre sind in Abb. 3.3 dargestellt [2][22].

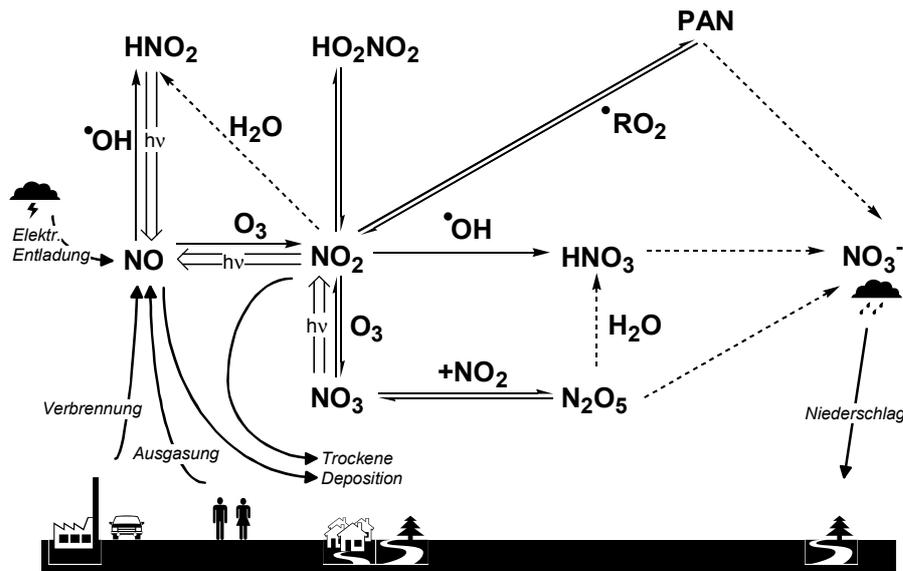


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Umwandlung von Stickstoffoxiden in der Atmosphäre, nach [2]

In der Troposphäre, der untersten Schicht der Atmosphäre, beträgt der Stickoxid-Partialdruck knapp $3 \cdot 10^{-5}$ mbar, der Stickstoffoxid-Partialdruck etwa $30 \cdot 10^{-5}$ mbar [102].

NO_2 ist wie auch NO ein sogenanntes *odd molecule*, da beide über ein ungepaartes Elektron verfügen. Weiterhin stellt es ein sehr effektives Oxidationsmittel dar, das eine wesentlich höhere Elektronenaffinität im Vergleich zu Sauerstoff hat (NO_2 : 2,27 eV; O_2 : 0,45 eV) [25]. Bei der Bestrahlung von Stickstoffdioxid mit Licht der Wellenlänge kleiner als 370 nm stellt sich das photochemische Gleichgewicht



ein [26]. Dieses Gleichgewicht und die oben beschriebenen Eigenschaften von NO und NO_2 sind von besonderem Interesse für die photokatalytische NO_x -Reduktion.

3.2 Titandioxid

3.2.1 Herstellung und Verwendung

Zur technischen Herstellung von TiO_2 , das in der Natur in den drei Modifikationen Rutil, Anatas und Brookit vorkommt, haben sich bislang das Sulfat- und das Chlorid-Verfahren sowie auch das Aerosil-Verfahren durchgesetzt.

Das Chlorid-Verfahren geht von natürlichem Rutil oder Titan-Schlacken mit hohem Titandioxid-Gehalt aus, die durch Chlorierung mit Cl_2 in Gegenwart von Kohle zu Titan-tetrachlorid umgesetzt werden. Durch Oxidation mit Sauerstoff bei erhöhter Temperatur liefert dieses TiO_2 und Chlor. Das wiedergewonnene Chlor dient erneut zur Herstellung von TiCl_4 . Das Chlorid-Verfahren wird heute aus ökonomischen und ökologischen Gründen bevorzugt, jedoch können TiO_2 -arme Rohstoffe nur nach dem Sulfat-Verfahren verarbeitet werden. Da diese Verfahren bezüglich ihrer Vor- und Nachteile zahlreich in der Literatur beschrieben worden sind, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden [1][4]. Neuerdings wird auch das Aerosil-Verfahren der Fa. Degussa für die TiO_2 -Herstellung angewendet. Dabei entsteht durch Flammenhydrolyse von TiCl_4 mit Wasserdampf das Titandioxid sowie Chlorwasserstoffgas.

Während die Weltproduktion an Titandioxid 1930 noch bei 20.000 t lag, betrug sie 1960 900.000 t, 1965 1,6 Mio. t, 1990 3,3 Mio. t und 1996 knapp 4,1 Mio. t. Davon wurden gut 1,2 Mio. t in der Europäischen Union produziert.

Bedingt durch seinen hohen Brechungsindex (Anatas 2,55; Rutil 2,75) und die daraus resultierenden pigmentoptischen Eigenschaften, besitzt TiO_2 in seinen o. g. Modifikationen eine wichtige Bedeutung als Weißpigment, da es das höchste Aufhell- und Deckvermögen der handelsüblichen Weißpigmente besitzt (vgl. Lithopone, Zinkoxid, u. a.). Es dient als Pigment in Lacken, Papieren, Keramiken, Gläsern, und Kunststoffen; als Trübungsmittel für Email, als Träger für Katalysatoren (z. B. DeNO_x-Verfahren) oder als Katalysator selbst (u. a. Photokatalyse). Da es nicht toxisch ist, wird es in Kosmetika (u. a. Zahnpasta, Sonnenschutzmittel), Pharmazeutika (z. B. Umkapselung von Wirkstoffen) sowie in der Lebensmittelindustrie (weiße „Salami-Rinde“) und in der Tabakindustrie (weiße Zigarrenasche) eingesetzt [1][27]. Für die Konzentration am Arbeitsplatz (MAK) ist ein Staubgrenzwert von $1,5 \text{ mg/m}^3$ festgesetzt, der LD50-Wert (oral, Ratte) beträgt mehr als 10.000 mg/kg [28].

Der technisch unbedeutende und nicht als Weißpigment dienende Brookit lässt sich hydrothermal aus amorphem TiO_2 in Anwesenheit von Natriumhydroxid erzeugen [4].

Speziell im Bereich der Katalyse kann Titandioxid für verschiedene Verwendungszwecke eingesetzt werden. Eine Übersicht über die Anwendungsmöglichkeiten ist in Abb. 3.4 dargestellt.

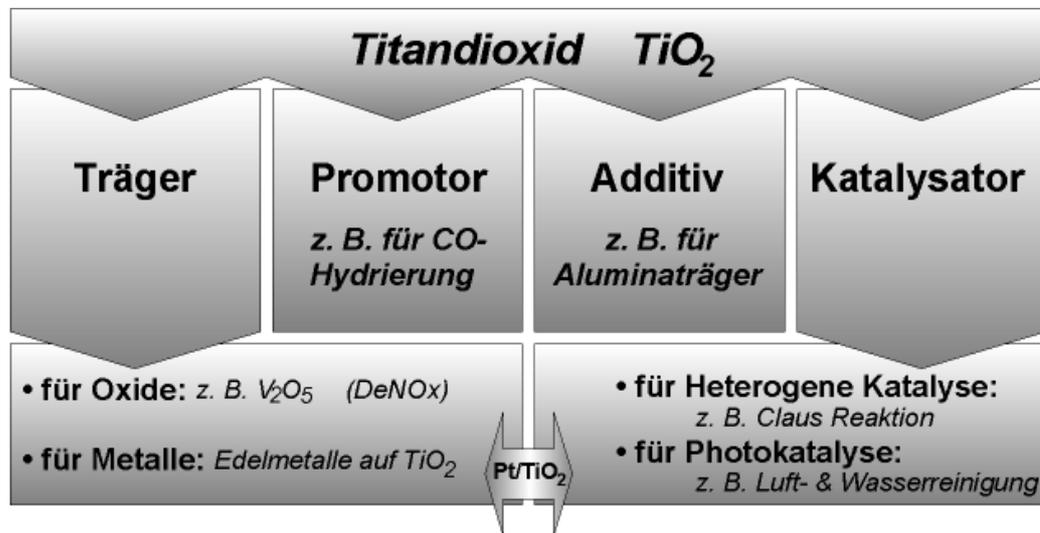


Abb. 3.4: Anwendungsgebiete von TiO_2 im Bereich der Katalyse, nach [29]

So findet Titandioxid in der heterogenen Photokatalyse Anwendung zur Luft- und Abwasserreinigung [29][30][31][32][33]; beispielsweise soll es nach Berichten in [34] als Zusatz in Badezimmerkacheln oder als Beschichtung auf Fensterglas [35] für sauberere Raumluft sorgen.

Es wird sowohl als Katalysator-Träger (z.B. in Verbindung mit dotiertem Platin [29][36]), als auch als Katalysator selbst z. B. in der Claus-Reaktion zur Gewinnung von elementarem Schwefel eingesetzt [4][29].

Des Weiteren ist die Nutzbarmachung der Sonnenenergie, neben der Photokatalyse [18] beispielsweise für Solarzellen [37], eine interessante zukünftige Einsatzmöglichkeit für Halbleiter-Metalloxide wie ZnO, CdS oder TiO_2 .

3.2.2 Kristallstruktur und physikalische Eigenschaften

Titandioxid kommt in der Natur in drei verschiedenen Kristallformen vor; als tetragonaler Rutil (Dichte: $4,26 \text{ g/cm}^3$; Härte (nach Mohs): 6 - 6,5; Smp: $1830 - 1850^\circ \text{ C}$; Sdp: $>2500^\circ \text{ C}$), als

tetragonaler Anatas (Dichte: $3,9 \text{ g/cm}^3$; Härte: 5,5 - 6) sowie als orthorhombischer Brookit (Dichte: $4,17 \text{ g/cm}^3$; Härte: 5,5 - 6; Smp: 1825° C), wobei Brookit eine untergeordnete Bedeutung hat [1][38]. Rutil ist die stabilste Modifikation; Anatas wie auch Brookit wandeln sich oberhalb von 800° C in Rutil um [29]. In allen Modifikationen ist das Ti-Atom oktaedrisch von 6 Sauerstoff-Atomen umgeben, O hat gegenüber Ti die Koordinationszahl 3. Unterschiede zwischen den Modifikationen beruhen auf verschiedener räumlicher Verknüpfung der TiO_6 -Oktaeder.

Die Rutil-Struktur besteht aus geringfügig verzerrt, hexagonal-dicht gepackten Sauerstoff-Ionen, deren Oktaederlücken jeweils zur Hälfte mit Titan-Ionen gefüllt sind, die selber eine raumzentrierte tetragonale Elementarzelle bilden. Hierbei ergeben sich in Richtung der Gitterachse Ketten von TiO_6 -Oktaedern, in denen jedes Oktaeder zwei gegenüberliegende Kanten mit zwei anderen Oktaedern gemeinsam hat und die untereinander über alle sechs Oktaederecken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind.

Im Gegensatz zur Rutil-Struktur hat bei der Brookit-Struktur jedes TiO_6 -Oktaeder drei gemeinsame Kanten (vgl. Rutil: zwei gemeinsame Kanten), bei der Anatas-Struktur sind es vier gemeinsame Oktaeder-Kanten (Abb. 3.5) [4][38].

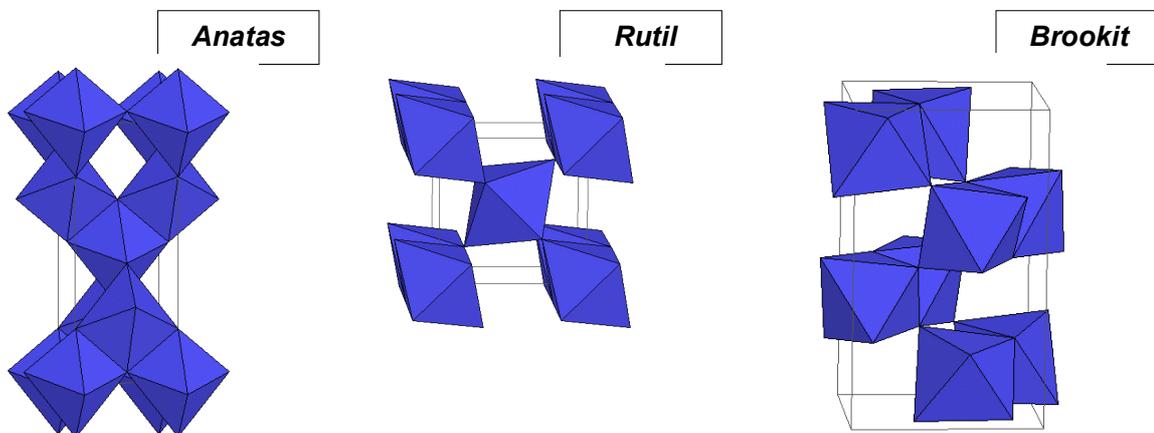


Abb. 3.5: Kristallstrukturen des Titandioxids [39]

Die ungesättigten Valenzen der Ti-Kationen an der Oberfläche werden durch Wasser-Moleküle und Hydroxyl-Gruppen abgesättigt, so dass durchschnittlich jedes Ti^{4+} -Ion an zwei OH-Gruppen, ein Wasser-Molekül sowie drei O^{2-} -Ionen aus den Anionenschichten koordiniert ist [29][40].

Diese Hydroxyl-Gruppen können z. B. bei der Photoadsorption mit photogenerierten Elektron/Loch-Paaren wechselwirken, worauf im weiteren näher eingegangen wird [40][41].

3.2.3 TiO_2 als Photohalbleiter

Titandioxid ist, wie auch viele andere Übergangsmetalloxide, ein Halbleiter. Während unterhalb des Ionisationskontinuums das Term-Schema von freien Atomen aus einer Folge diskreter Energieniveaus besteht, treten in Festkörpern breite Bänder erlaubter Energiezustände auf, auf die die Elektronen gemäß der Fermi-Dirac-Statistik verteilt werden. Die am absoluten Nullpunkt vollständig besetzten Bänder heißen Valenzbänder (VB), unbesetzte oder teilw. besetzte Bänder heißen Leitungsband (LB). Ist beim absoluten Nullpunkt (0 K) wenigstens ein Band nur teilweise besetzt, so handelt es sich um ein Metall; ist das VB vollständig besetzt und das LB vollständig unbesetzt, so handelt es sich je nach Größe der verbotenen Energiezone (Bandlückenenergie E_g) um einen Isolator ($E_g \geq 4$ eV), einen Halbleiter ($4 \text{ eV} \geq E_g \geq 0,1 \text{ eV}$) oder ein Halbmetall ($0,1 \text{ eV} \geq E_g \approx 0$) [1][4][42].

Im Falle eines Halbleiters führt wachsende Energiezufuhr (z. B. durch Wärme oder Licht) dazu, dass die Zahl der Elektronen im Leitungsband, und damit auch die Leitfähigkeit, erhöht werden [4][35]. Im Gegensatz zu Metallen werden bei Halbleitern durch z. B. eine Temperaturerhöhung die Ladungsträger durch Übergang von Elektronen vom VB ins LB erst erzeugt. Dabei tragen im allgemeinen zwei Sorten von Ladungsträgern zur elektrischen Leitfähigkeit bei: Elektronen im mehr oder weniger leeren Leitungsband und Löcher (Defektelektronen), also unbesetzte Zustände, die man als positive Ladung behandeln kann, im fast vollen Valenzband.

Durch Absorption von Licht, dessen Energie größer oder gleich der Bandlückenenergie E_g ist, wird ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband angeregt. Unter Berücksichtigung der Elektroneutralität bleibt ein Loch (h=hole) im Valenzband zurück (Abb. 3.6).

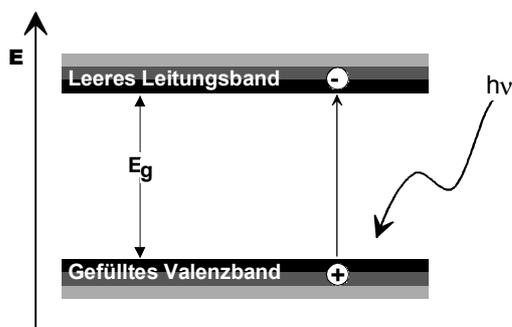


Abb. 3.6.: Photoanregung eines Halbleiters; Generierung eines Elektron/Loch-Paares [43]

Die Elektron/Loch-Paare (e^-/h^+ -Paare) können mit entsprechenden Oxidations- und/oder Reduktionsmitteln an Redox-Reaktionen teilzunehmen. Des Weiteren kann es unter Emission eines Photons oder von Phononen zu Elektron/Loch-Rekombinationen kommen, durch die die mittlere Lebensdauer des Ladungspaars von einigen Nanosekunden bestimmt wird. [17][35][44].

Stellt das Elektron/Loch-Paar Ladungsträger da, die nicht ohne explizite Wechselwirkung sind, sondern noch durch elektrostatische Anziehung aneinander gebunden sind, so spricht man von einem Exziton. Da Exzitonen aus gekoppelten negativen und positiven Ladungen bestehen, ist ihre Bewegung unabhängig von jedem elektrischen Feld. Ein Exziton kann dissoziieren, d. h. sich in ein Elektron und ein Loch spalten, die dann wieder dem Feld folgen und zum Ladungstransport beitragen, wenn die zur Lösung der Bindung erforderliche Energie zur Verfügung steht. Diese wird häufig durch thermische Energie bzw. Absorption von Phononen geliefert.

Bei Exzitonen kann man folgende zwei Fälle unterscheiden: Ist das Elektron/Loch-Paar an einem Gitteratom lokalisiert und der räumliche Abstand beider Teilchen liegt in der Größenordnung einer Gitterkonstanten, so liegt ein *Frenkel*-Exziton vor. Dieses ist bei Molekül- oder Ionenkristallen der Fall, wenn die Wechselwirkung zwischen den Gitterbausteinen relativ schwach ist.

Sind Elektron und Loch viele Gitterkonstanten voneinander entfernt, so liegt ein *Mott*- oder *Wannier*-Exziton vor; diese sind bei Raumtemperatur nicht existent [45].

Im Fall von Exzitonen liegt eine Feinstruktur unterhalb der Schwellenenergie E_g vor; dem Kontinuum des Leitungsbandes ist ein Linienspektrum mit diskreten Niveaus vorgelagert. Es sind also auch Übergänge unterhalb $E_g = h\nu_g$ möglich [46].

Die Breite der zu überwindenden Bandlücke, die für Rutil 3,0 eV und für Anatas 3,2 eV beträgt, wird zum einen durch die Zusammensetzung des Halbleiters, zum anderen auch durch die Geometrie des Kristallgitters und die Korngröße bestimmt. Mit abnehmender Korngröße rücken das Valenz- und Leitungsband auseinander (*'size quantisation effect'*) [44].

Ferner sollen sich nach Berichten von *Sopyan et al.* [32] und *Hadjivanov et al.* [29] die beiden Modifikationen Rutil und Anatas bezüglich ihrer photokatalytischen Aktivität unterscheiden; nach Untersuchungen von *Lyashenko et al.* sollen wiederum keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich photokatalytischer Aktivität existieren [47]. Auf diese Aspekte soll im folgenden Kapitel 3.3 *Photokatalyse* näher eingegangen werden.

3.3 Photokatalyse

Nach dem Gesetz von *Grotthus* und *Draper* kann nur derjenige Bruchteil des Lichtes eine chemische oder physikalische Wirkung zur Folge haben, der auch tatsächlich von der Materie absorbiert wird; nicht jedoch der reflektierte oder hindurchgelassene Strahlungsanteil. Dabei wird Strahlung immer nur in Form von ganzen Quanten (Photonen, $h\nu$) absorbiert, wobei ein absorbiertes Photon lediglich ein Molekül anregen kann (*Stark-Einstein-Gesetz*).

Wie bereits in Kap. 3.2 beschrieben, werden bei einem Photohalbleiter wie Titandioxid durch die Absorption von Photonen Elektron/Loch-Paare generiert, die im folgenden unter Energieabgabe wieder rekombinieren können, oder mit Akzeptor- oder Donor-Molekülen an der Oberfläche wechselwirken und somit Redoxreaktionen initiieren können. Da für jedes absorbierte Lichtquant ein Ladungspaar erzeugt wird, ist die Quantenausbeute $\beta = 1$. Im weiteren sollen einige Einflussgrößen auf die Bereitstellung von für die photokatalytische Reaktion benötigte Elektron/Loch-Paaren erörtert werden.

Elektron/Loch-Paare werden erzeugt, wenn elektromagnetische Strahlung mit einer Energie größer oder gleich der Bandlücke absorbiert wird. Im allgemeinen sind für die Photokatalyse Halbleitermaterialien wie ZnO, CdS, ZrO₂, TiO₂ und ZrTiO₄ geeignet, deren Bandlücke in der Regel zwischen und 2,5 und 3,5 eV liegt [17][48]. Betrachtet man TiO₂, das aufgrund seiner Eigenschaften wie Ungiftigkeit, Unlöslichkeit, der guten thermischen Stabilität sowie der guten Verfügbarkeit zahlreich in der Literatur als Photokatalysator beschrieben wurde, so beträgt die Bandlücke für Rutil 3,0 und für Anatas 3,2 eV [27].

Trägt man die Absorption der beiden Modifikationen, verwendet wurde dabei von *Haeger* TiO₂ der Fa. Acros (Geel, Belgien), gegen die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts auf, so erhält man den in Abb. 3.7 dargestellten Verlauf [49]. Bei Wellenlängen unterhalb von 340 nm zeigen beide Modifikationen eine maximale Absorption von ca. 95%, bei Wellenlängen über 340 nm ist die Absorption von Anatas im Vergleich zu der von Rutil um ca. 30 nm zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Obwohl im UV-A-Bereich von 315 bis 400 nm die Anatas-Modifikation weniger Licht absorbiert, hat *Kleinschmidt* bei der photokatalytischen Kohlenwasserstoff-Oxidation eine wesentlich höhere Aktivität dieser Modifikation, bezogen auf eine normierte Photokatalysator-Oberfläche und bei Verwendung der gleichen Quecksilber-Hochdrucklampe, festgestellt [50].

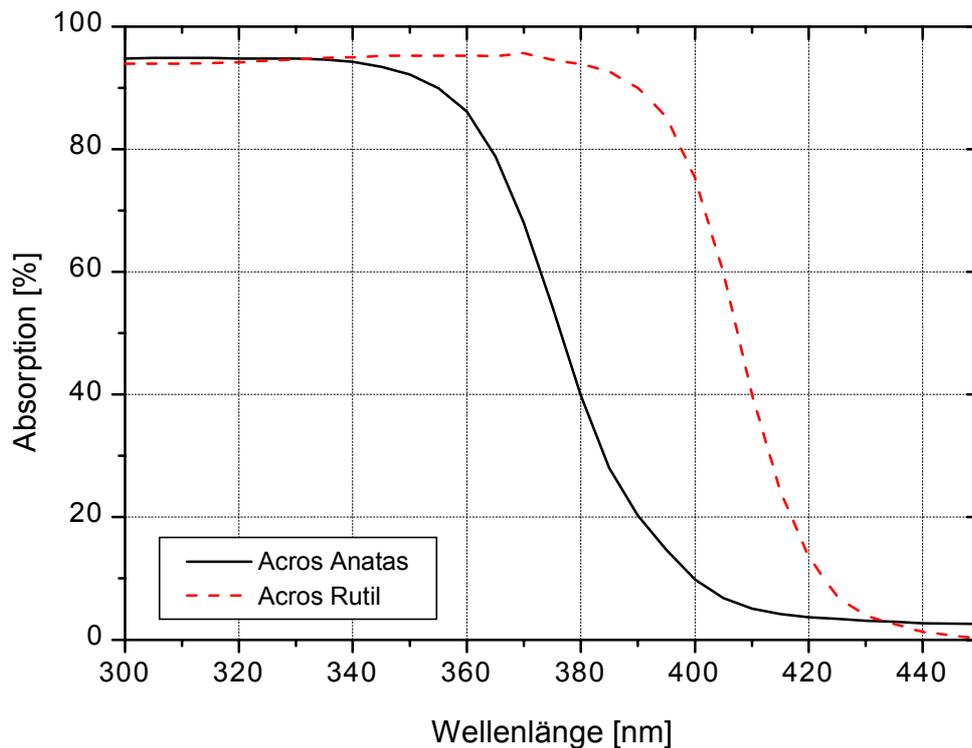


Abb. 3.7: Absorption von Anatas und Rutil in Abhängigkeit der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts [49]

Während *Lyashenko et al.* [47] berichten, dass zwischen Anatas und Rutil keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der photokatalytischen Aktivität bestehen, berichten zahlreiche andere Autoren ebenfalls darüber, dass Anatas die photokatalytisch aktivere Modifikation ist, was nach *Hadjiivanov et al.* zum einen auf die unterschiedliche Kristallstruktur und Oberflächenbeschaffenheit zurückzuführen [29], zum anderen nach *Sopyan et al.* [32] auf die kleinere Partikelgröße sowie die größere Bandlücke für Anatas zurückzuführen ist, die zu einem (elektrochemisch) negativerem Leitungsband-Potential führt [51].

Des Weiteren stehen bei einer Anatas-Oberfläche für Adsorptive mit Donoreigenschaften mehr Adsorptionsplätze zur Verfügung, da im Vergleich der jeweils häufigsten Spaltflächen (also $\langle 001 \rangle$ bei Anatas und $\langle 110 \rangle$ für Rutil) beim Anatas eine höhere Ti^{4+} -Flächendichte und gleichzeitig ein größerer Ti-Ti-Abstand auftritt [36][52].

Den Einfluss der Partikelgröße, der wie oben erwähnt nach *Sopyan et al.* für die höhere photokatalytische Aktivität des Anatas verantwortlich sein soll, hat die Fa. Kronos Titan (Leverkusen, Deutschland) untersucht [53]. In Abb. 3.8 ist für verschiedene

Primärpartikeldurchmesser (von 22 nm bis 95 nm), verwendet wurde TiO₂ der Rutil-Modifikation, die Absorption in Abhängigkeit der Wellenlänge dargestellt.

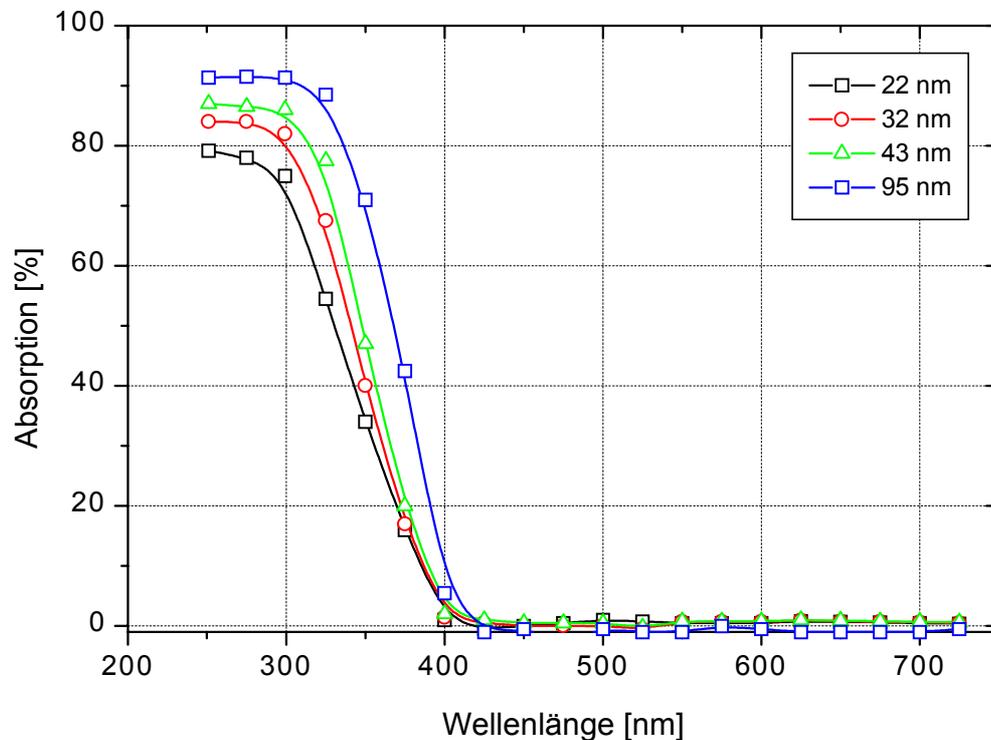


Abb. 3.8: Absorption verschieden großer Primärpartikel in Abhängigkeit der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts, nach [53]

Mit abnehmendem Primärpartikeldurchmesser wird die Absorptionskante zu kurzen Wellenlängen hin verschoben. Primärpartikel von 22 nm Durchmesser erreichen das Absorptionsmaximum erst bei Wellenlängen deutlich unterhalb 280 nm, während Partikel mit 95 nm Durchmesser dieses bereits bei 300 nm erreichen. Die Ursache hierfür kann jedoch nicht quantenmechanischer Natur sein, da erst bei Partikelgrößen unterhalb 5 nm Quanteneffekte durch z. B. Vergrößerung der Bandlücke auftreten sollten.

Die Reflektion nimmt mit steigender Partikelgröße zu. Wellenlängen mit Energien nahe der Energiedifferenz der Bänder (ca. 390 nm) besitzen bei großen Partikeln (95 nm) einen Reflektionsgrad von fast 40%, während kurzwelligeres Licht (320 nm) zu weniger als 10% reflektiert wird. Kleinere Partikel (22 nm) verhalten sich qualitativ ähnlich, quantitativ ist dieses jedoch von geringer Bedeutung, da hier lediglich eine maximale Reflektion von 20% gemessen wurde.

Das TiO_2 -Material Hombifine N der Fa. Sachtleben (Duisburg, Deutschland), das für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde (vgl. Kap. 4.4), besitzt mit 10 nm einen deutlich geringeren Primärpartikeldurchmesser als der kleinste von Kronos Titan untersuchte Partikel. Es ist somit zu erwarten, dass die Absorptionskante weiter in den kürzerwelligeren Bereich verschoben ist und eine optimale Lichtabsorption erst unterhalb von 300 nm vorliegt. Zudem ist zu berücksichtigen, dass die etwas höhere Energiedifferenz zwischen den Bändern bei Anatas im Vergleich zu Rutil eine zusätzliche Verschiebung in den UV-B-Bereich bewirkt. Die Partikelgröße ist für die Absorption des eingestrahlichten Lichts eine wesentliche Einflussgröße und muss für eine optimale Reaktionsauslegung mit der Lichtquelle abgestimmt werden. Für eine eingehendere Charakterisierung der verwendeten Lichtquellen und des Photokatalysators siehe Kap 4.7 *Die UV-Lampen* und Kap. 4.6 *Der Photokatalysator TiO_2* .

Besitzt der Halbleiter durch Störstellen innerhalb der verbotenen Zone Energiezustände, so hat dieses einen Einfluss auf die Generierung und die Rekombination von Elektron/Loch-Paaren, da die Ladungen an diesen Energiezuständen „getrappt“ werden können. Sie stellen ein Rekombinationszentrum für die Elektronen und die Löcher dar. Diese Störstellen können Dotierungen, Verunreinigungen oder Gitterfehlstellen aufgrund von nicht stöchiometrischer Zusammensetzung sein. In Abb. 3.9 ist das „trappen“ von Ladungsträgern (Elektron und Loch) schematisch dargestellt, wobei E_T die energetische Lage der Störstellen innerhalb der Bandlücke zwischen Valenzband (VB) und Leitungsband (LB) beschreibt sowie B_n bzw. B_p den „Trapping“-Koeffizienten für ein Elektron bzw. ein Loch darstellt.

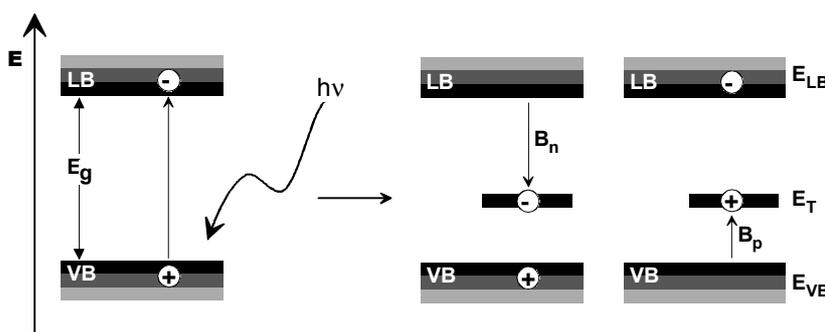


Abb. 3.9: Schematische Darstellung des „trappen“ von Ladungsträgern durch Störstellen, nach [19]

Ein Modell für die Rekombination von Ladungsträgern unter Mitwirkung von Energiezuständen innerhalb der verbotenen Zone wurde durch *Shockley, Read* und *Hall* beschrieben [19]. Eine Kernaussage dieses Modells für einen Nicht-Gleichgewichtszustand ist, dass es zu einer maximalen Rekombinationsrate kommt, wenn die energetische Lage der „traps“ genau zwischen Leitungs- und Valenzband liegen, d. h. $E_T = \frac{1}{2} E_g$ ist, da sowohl

Elektron als auch Loch für eine Rekombination „getrappt“ werden müssen. Dieses ist am wahrscheinlichsten, wenn der „trapping“-Koeffizient für Elektron und Loch gleich sind, also $B_n = B_p$ ist. Da weiterhin die Lebensdauer eines Elektron/Loch-Paares reziprok proportional zu dem Produkt aus Dichte der „traps“ und „trapping“-Koeffizient B ist [19], sollte ein für die Photokatalyse verwendeter Halbleiter möglichst wenige „traps“ besitzen, bzw. sollte die energetische Lage der „traps“ E_T möglichst wenig von E_{VB} oder E_{LB} verschieden sein.

Ein Material mit möglichst wenig Verunreinigungen und Fremdatomen sollte daher am geeignetsten sein, da die Lebensdauer der Elektron/Loch-Paare maximal wird, und somit die Ladungen an der Oberfläche durch Moleküle aus der Gasphase bzw. physisorbierte Moleküle genutzt werden können (siehe hierzu auch Kap 5.1 *Die Photoadsorption*). Sind in einem Material viele Störstellen vorhanden, so kann man die Lebensdauer der Elektron/Loch-Paare nur bei hoher Dotierung merklich verändern. Kleine Teilchen sind aufgrund des geringeren Reflektionsgrades besonders geeignet.

Durch die Aktivierung des Photokatalysators mit Licht anstatt durch Zuführung von thermischer Energie wie bei der klassischen Katalyse, ist der Photokatalysator schon bei Raumtemperatur katalytisch aktiv. Durch diese relativ milden Betriebsbedingungen eignet sich die Photokatalyse beispielsweise besonders für Schadgase, die nur in kleinen Konzentrationen in einem Abgasstrom vorliegen.

4 Experimenteller Aufbau

4.1 Der Synthesegasmessplatz

Zur Untersuchung der Kinetik sowie der Einflussgrößen auf die photokatalytische Stickoxid-Reduktion wurde der in Abb. 4.1 schematisch dargestellte Modellgasmessplatz verwendet. Er besteht aus einer Gasversorgung zur Bereitstellung des Modell-Abgases, dem Reaktorsystem mit dem Platten-Photoreaktor (Kap. 4.2) sowie der Analytik zur Identifizierung der Produkt- und Eduktkomponenten respektive deren Gehalte (Kap. 4.3).

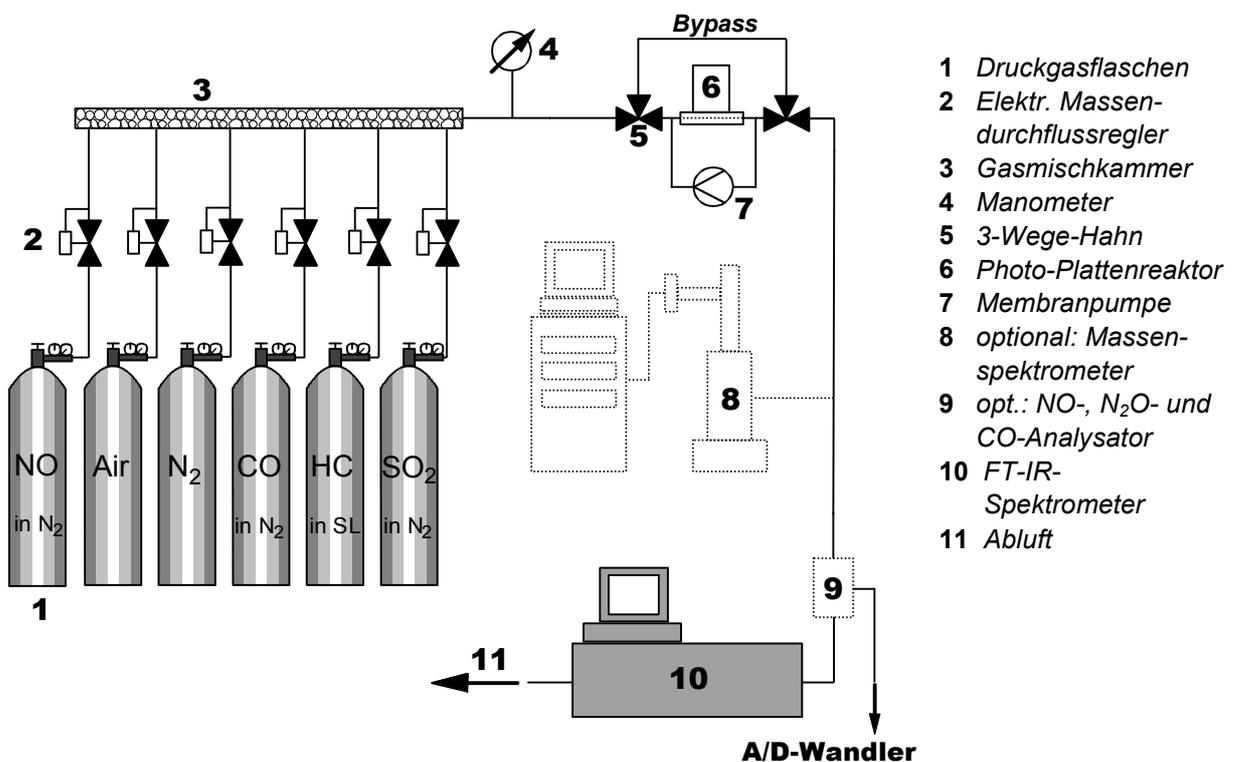


Abb. 4.1: Schematische Darstellung des verwendeten Modellgasmessplatzes

Zur Herstellung eines synthetischen Abgases (als Trägergas dient Stickstoff) werden Reingase bzw. Prüfgase in synthetischer Luft oder Stickstoff aus handelsüblichen Druckgasflaschen (1) verwendet. Die gewünschte Gaszusammensetzung und der Gesamtvolumenstrom werden mit Hilfe elektronischer Massendurchflussregler (2) der Fa. Bronkhorst (Ruurlo, Niederlande) eingestellt, die über die externe Steuereinheit E-6000 (Fa. Bronkhorst) miteinander verbunden sind. Die einzelnen Teilvolumenströme werden in einer

Edelstahlgasmischkammer (3) zusammengeführt, die mit Glasperlen gefüllt ist um eine optimale Durchmischung der Eduktkomponenten im Gasstrom zu gewährleisten. Das Synthesegas kann mittels zwei 3-Wege-Hähnen (5) entweder durch den Photoreaktor (6), oder direkt über eine Bypass-Leitung zur Analytik (8 – 10) geleitet werden.

Sämtliche Bauteile wie Massendurchflussregler, Gasmischkammer, Gasleitungen, Photo-Plattenreaktor, Membranpumpe u. a. bestehen aus Edelstahl oder PTFE, um mögliche Nebenreaktionen der korrosiven Stickoxide mit nicht inerten Materialien auszuschließen.

4.2 Das Reaktorsystem

Das Reaktorsystem besteht aus dem in Abb. 4.2 skizzierten Photo-Plattenreaktor und einer 2-köpfigen Membranpumpe zur Abgasrückführung.

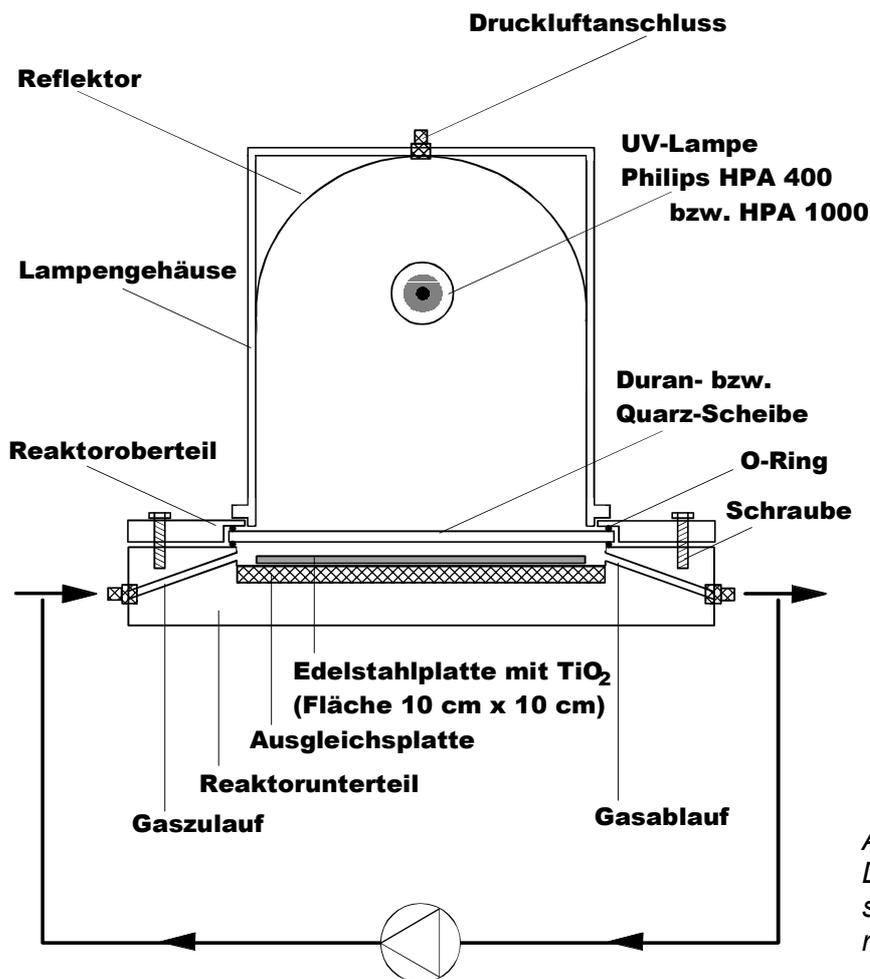


Abb. 4.2: Schematische Darstellung des Reaktorsystems mit Photo-Plattenreaktor

Durch die Rückführung des aus dem Plattenreaktor austretenden Abgases mit einem sehr hohen Volumenstrom (7500 ml/min) im Vergleich zum Volumenstrom des Synthesegases im Reaktorzulauf (250 ml/min) kann der Plattenreaktor als Durchfluss-Rührkessel (CSTR) betrieben werden. Dadurch liegen im Reaktorsystem definierte Reaktionsbedingungen vor; die Konzentration der einzelnen Gaskomponenten sollte überall gleich sein.

Der Plattenreaktor besteht aus einem miteinander verschraubten Ober- und Unterteil aus Edelstahl, zwischen denen sich eine Duran- oder eine Quarz-Glasplatte von 3 mm Dicke befindet. Durch temperaturbeständige Kalrez-Dichtungen zwischen Reaktorunterteil und Glasplatte bzw. Glasplatte und Reaktoroberteil wird der Gasraum innerhalb des Photo-Plattenreaktors luftdicht abgeschlossen. In eine Vertiefung im Reaktorunterteil kann eine mit Titandioxid beschichtete Edelstahlplatte (100 x 100 x 1 mm³) gelegt werden, die von dem Synthesegas überströmt wird (vgl. auch [54]). Der Gaseintritt in den bzw. der Gasaustritt aus dem Reaktor erfolgt durch jeweils drei Bohrungen, die gegenüber liegend angeordnet sind. Der Abstand zwischen Edelstahlträgerplatte und Glasscheibe beträgt 1 mm, so dass das Volumen über dem auf die Edelstahlplatte aufgetragenen TiO₂ 10.000 mm³ (=10 ml) beträgt.

Der Photo-Plattenreaktor wird durch eine Heizplatte temperiert, die von einem Herastaten in Verbindung mit einem Temperaturfühler reguliert wird. Ein daran angeschlossenes Multimeter erlaubt die direkte Anzeige der im Reaktorunterteil unterhalb der beschichteten Edelstahlplatte und der im Gasraum gemessenen Temperatur.

Belichtet wird der Photokatalysator durch eine Quecksilber-Hochdrucklampe, die sich in einem von innen polierten Aluminium-Reflektorgehäuse befindet, das mittels Druckluft bei Bedarf gekühlt werden kann um isotherme Reaktionsbedingungen zu gewährleisten. Alternativ hierzu können auch Lampen ohne Reflektor verwendet werden, die in einem Gestell fixiert sind, das sich in der Höhe verstellen lässt. Hierdurch kann der Abstand zwischen Strahlungsquelle und Katalysatoroberfläche variiert werden. Weiterhin lassen sich bei dieser Anordnung Filterscheiben zwischen UV-Lampe und Photokatalysator bringen. Soweit nicht anders angegeben, beträgt der Abstand zwischen Lampenmittelpunkt und Glasplatte 100 mm.

In der Regel werden 400 W und 1000 W Metallhalogenid-Gasentladungslampen (Typ HPA 400 30S und HPA 1000 20S der Fa. Philips (Hamburg, Deutschland)) verwendet, die Licht in einem Wellenlängenbereich von ca. 260 bis 600 nm emittieren, wobei das Strahlungsmaximum nach Herstellerangaben bei ca. 380 nm liegt. Die verwendeten Strahlungsquellen sind in Kap. 4.7 genauer charakterisiert. Durch die Verwendung einer Duran-Glasplatte wird verhindert, dass Licht mit einer Wellenlänge kleiner als 300 nm vom Photokatalysator absorbiert werden kann.

4.3 Die Analytik

Zur kontinuierlichen Analyse der Gaszusammensetzung wurden verschiedene Analysengeräte verwendet. Zur quantitativen Bestimmung von Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid und Distickstoffoxid kamen nicht dispersive Infrarot (NDIR)-Gasanalysatoren zum Einsatz. Mit dem CO-Messgerät des Typs Binos 1.1 der Fa. Leybold Heraeus (Hanau, Deutschland) ist eine Gehaltsbestimmung in den Bereichen von 0 bis 1000 ppm und von 0 bis 10 000 ppm möglich. Mit dem Gasanalysator URAS 10P (Fa. Hartmann & Braun; Frankfurt, Deutschland) können N₂O-Gehalte von 0 bis 200 und von 0 bis 1000 ppm, sowie NO-Gehalte von 0 bis 500 und von 0 bis 2000 ppm detektiert werden. An die Gasanalysatoren angeschlossene Analog/Digital-Wandler der Fa. Conrad (Hirschau, Deutschland) erlauben eine kontinuierliche Messwerterfassung mittels eines PCs.

Der Sauerstoffgehalt wurde mit einem Quadrupolmassenspektrometer des Typs QMG 420-4 der Fa. Balzers (Liechtenstein) bestimmt. Dabei werden die Ionenströme ausgewählter Massensignale detektiert und mittels der Steuerungssoftware *Quadstar* ausgewertet. Auf Grund der Querempfindlichkeiten der Massensignale durch Fragmente gleicher Masse verschiedener Gaskomponenten wurden bei den meisten Messungen die Komponenten Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasser, Propen, Propan, Butan, Pentan, Schwefeldioxid, Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid und Distickstoffoxid unter Verwendung eines FT-Infrarotspektrometers (Typ 320 der Fa. Nicolet (Frankfurt, Deutschland) oder Typ IFS 28 der Fa. Bruker (Bremen, Deutschland)) quantitativ bestimmt. Bei letztgenanntem Gerät ist durch die hohe Auflösung von bis zu 0,5 cm⁻¹ eine Bestimmung der einzelnen Komponenten bis auf einige wenige ppm möglich. Dabei wird der gesamte Gasstrom durch eine 3-Meter-Multipass-Gaszelle mit KBr-Fenstern geleitet. Steuerung und Auswertung der Spektren erfolgt über die Software *Opus*.

Alle Analysengeräte wurden in regelmäßigen Abständen mit Prüfgasen kalibriert, um Nullpunktverschiebungen zu korrigieren, weiterhin wurden mögliche Querempfindlichkeiten bzgl. Bandenlage (FT-IR-Spektrometer) oder Massensignale (Massenspektrometer) der Edukt und Produktgase untersucht.

4.4 Probenpräparation und Versuchsdurchführung

Zur Beschichtung der Edelstahl-Trägerplatten werden 10 g des Titandioxids (Typ F9428/1 der Fa. Sachtleben) in 25 ml destilliertem Wasser suspendiert. Die erhaltene Suspension wird bei Raumtemperatur zuerst 20 min gerührt und danach 30 min mit Ultraschall behandelt, um eine bessere Dispergierung zu erhalten. Mit einer handelsüblichen Lack-Sprühpistole wird die Suspension auf mit Aceton entfettete Edelstahlplatten aufgetragen. Die so beschichteten Platten werden zuerst 3 Stunden bei RT, danach mindestens 24 Stunden im Trockenschrank bei 80° C getrocknet, bevor die Masse des aufgetragenen Titandioxids durch Differenzwägung bestimmt wird. Für die Messungen mit dem Photo-Plattenreaktor wurden Trägerplatten verwendet, auf denen ca. 350 mg Titandioxid fixiert war, so dass sich bei einer BET-Oberfläche des Materials von ca. 280 m²/g (vgl. Kap. 4.6) eine Katalysatoroberfläche von ca. 100 m² ergibt.

Nach dem Einsetzen der so präparierten Katalysator-Trägerplatten in den Photoreaktor wird zunächst dieser auf die gewünschte Versuchstemperatur (wenn nicht anders angegeben: 200° C) aufgeheizt und das gesamte Reaktorsystem mit Stickstoff gespült, um mittels der Analytik auf Dichtigkeit zu prüfen. In Abb. 4.3 ist ein typischer Verlauf des NO-Gehaltes im Reaktionssystem NO / Propan / 6 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂ in zeitlicher Abhängigkeit dargestellt.

Das Reaktionsgasgemisch wird eingeregelt und zunächst über den Bypass zur Analytik geführt, um die Gaszusammensetzung zu bestimmen ①. Nachdem sich ein stationärer Zustand eingestellt hat, wird das Reaktionsgemisch über den Reaktor geführt. Um Reaktionen der Edukte mit dem Katalysator ohne Einstrahlung von Licht auszuschließen (Dunkelreaktion), wird das Synthesegas zuerst über den unbelichteten Photokatalysator geführt ②. Erst wenn sich auch hier ein stationärer Zustand mit zu im Bypass identischen Gehalten der Eduktkomponenten eingestellt hat, wird der Photokatalysator belichtet ③. Die Dauer der Belichtung bis zur Einstellung eines stationären Zustandes ist abhängig von verschiedenen Faktoren, wie z. B. Katalysatormaterial („frischer“ oder bereits konditionierter Photokatalysator), Volumenstrom bzw. Verweilzeit oder Gehalt der Eduktkomponenten, und kann zwischen 30 und 90 min betragen. Danach kann das Reaktionsgemisch zur Kontrolle der Betriebsbedingungen wieder durch den unbelichteten Reaktor ④ und den Bypass geleitet werden ⑤.

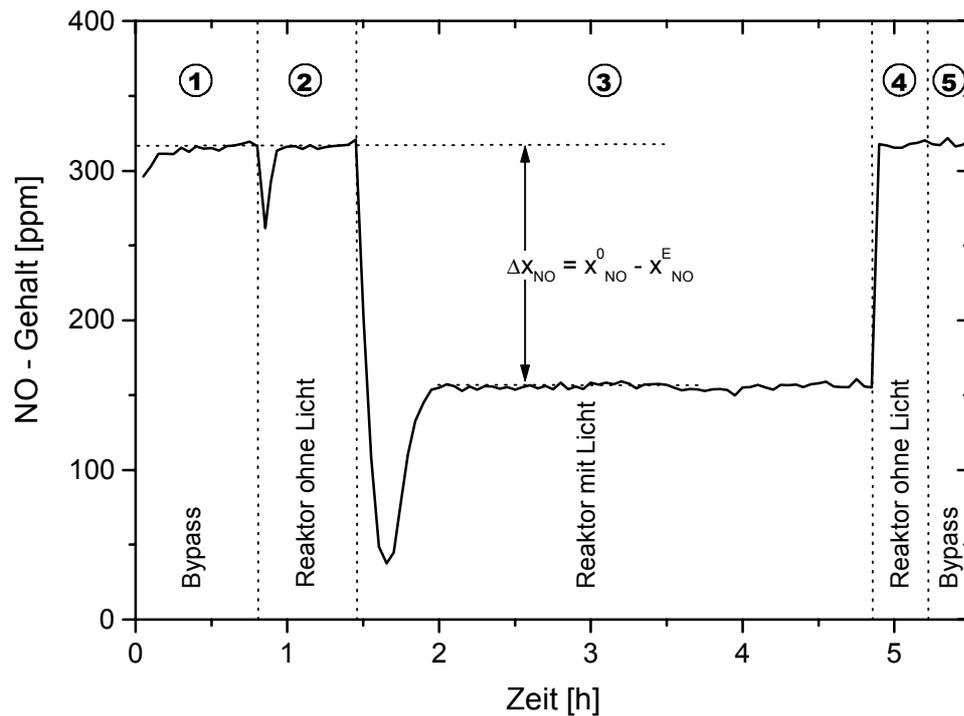


Abb. 4.3: Zeitlicher Verlauf des NO-Gehalts am Beispiel des Reaktionssystems NO / Propan / 6 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂

Der Abfall des NO-Gehalts beim Umschalten vom Bypass auf den unbelichteten Reaktor kann durch Verdünnungseffekte oder eine eventuelle Physisorption des Stickstoffmonoxids an das Titandioxid erklärt werden. Der starke Abfall bei beginnender Belichtung hingegen ist auf eine starke photoassistierte Adsorption des NO an das TiO₂ zurückzuführen, auf die im Kap. 5.1 näher eingegangen wird. Durch diese Photoadsorption wird ein stationärer Zustand erst nach ca. 30 min erreicht. Die Änderung Δx_i des Gehalts einer Komponente i durch die Reaktion wird durch Differenzbildung des Bypass-Gehaltes x_i^0 und des Gehaltes bei Belichtung des Photoreaktors im stationären Zustand x_i^E bestimmt.

Eine Übersicht über die Betriebsbedingungen des Photo-Plattenreaktors ist in Tab. 4.1 wiedergegeben. Abweichungen von diesen Bedingungen sind den entsprechenden Darstellungen der Messergebnisse zu entnehmen.

Tab. 4.1: Betriebsbedingungen des Photo-Plattenreaktors

	Photo-Plattenreaktor
<i>Katalysatormaterial</i>	Hombifine N; F9428/1
<i>Katalysatormasse</i>	ca. 350 mg
<i>BET-Oberfläche</i>	280 m ² /g
<i>Belichtete geometrische Oberfläche</i>	10 x 10 cm ²
<i>Reaktortemperatur</i>	200° C
<i>Reaktionsgasvolumenstrom</i>	250 ml/min
<i>Rückführungsvolumenstrom</i>	7500 ml/min
<i>UV-Strahlungsquelle</i>	Philips HPA 400 30S oder Philips HPA 1000 20S

4.5 Bestimmung des Verweilzeitverhaltens und der Reaktionsgeschwindigkeit

Zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens des verwendeten Photo-Plattenreaktors wird eine Sprungfunktion in das Reaktionssystem eingegeben und das Antwortsignal ausgewertet. Als Spurstoff *S* wurden 2000 ppm Kohlenmonoxid in Stickstoff als Trägergas verwendet. Die Durchführung erfolgte wie in Kap. 4.4 beschrieben, jedoch wurde lediglich eine unbeschichtete Edelstahlplatte im Reaktor verwendet, um eine mögliche Adsorption des CO an Titandioxid (vgl. Kap. 5.1) zu vermeiden. Zur Ermittlung der Antwortfunktion $F(t)$ wird die augenblickliche Spurstoffkonzentration c_s^t auf die Eingangskonzentration c_s^0 bezogen und als Funktion der Zeit t dargestellt. Unter der Annahme, dass ein idealer Rührkessel vorliegt, kann man die hydrodynamische Verweilzeit τ aus der Stoffbilanz bestimmen. Hierfür gilt:

$$F(t) = \frac{c_s^t}{c_s^0} = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4.1)$$

Überführen in eine Geradengleichung liefert Glg. (4.2)

$$-\frac{1}{\tau} \cdot t = \ln(1 - F(t)) \quad (4.2)$$

wobei aus der Steigung der Geraden die hydrodynamische Verweilzeit τ' ermittelt werden kann. In den Abbildungen 4.4 und 4.5 sind die erhaltene Verweilzeitsummenkurve $F(t)$ sowie die Messwerte nach Glg. (4.2) dargestellt.

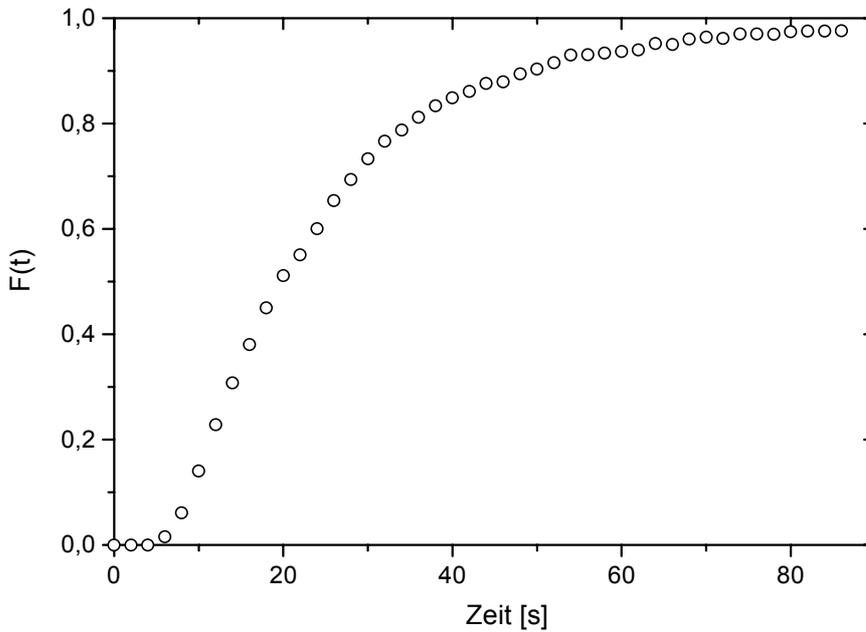


Abb. 4.4: Verweilzeitsummenkurve $F(t)$ des Photo-Plattenreaktors

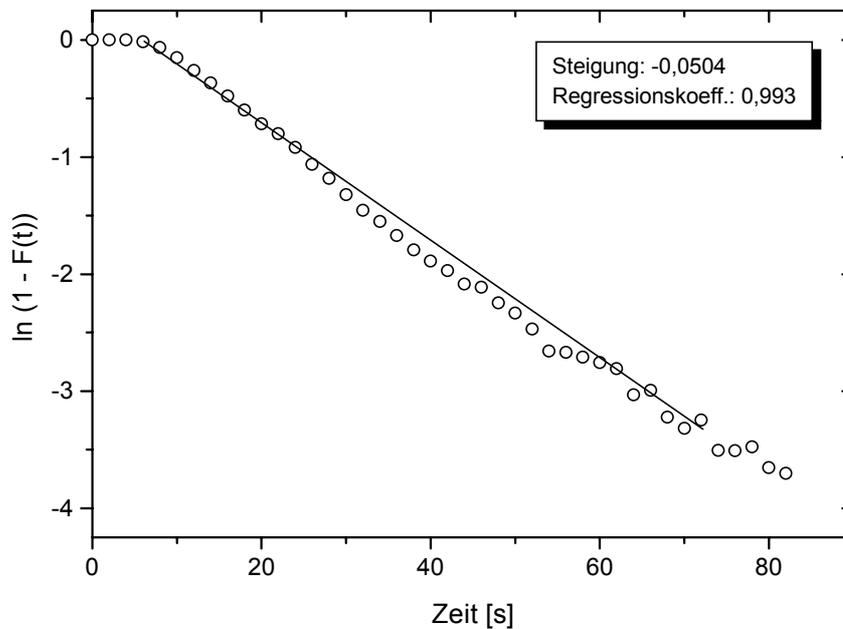


Abb. 4.5: Darstellung der Messwerte nach Glg. (4.2)

Die aus der Steigung der Geraden in Abb. 4.5 ermittelte hydrodynamische Verweilzeit τ' beträgt 19,8 s. Aus der Definition der Verweilzeit als Quotient aus Reaktorvolumen und Volumenstrom, kann bei bekanntem Volumenstrom (250 ml/min) das Reaktorvolumen errechnet werden, welches $82,5 \text{ cm}^3$ beträgt.

Aufgrund eines Regressionskoeffizienten von 0,993 kann das Verweilzeitverhalten des hier beschriebenen Reaktorsystems mit dem Modell eines idealen Durchflussrührkessels beschrieben werden.

Bei Untersuchungen zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit ist es nützlich, diese auf eine definierte Katalysatormasse, Katalysatoroberfläche oder ein Katalysatorvolumen zu beziehen. Beim hier verwendeten Reaktionssystem ist es sinnvoll, die Reaktionsgeschwindigkeit auf die Masse des auf die Edelstahlplatte aufgetragenen Titandioxids zu beziehen, da dieser Wert durch Differenzwägung relativ einfach zu bestimmen ist (Kap. 4.4). Da nach [55] ab einer Beschichtungsmasse von 250 mg TiO_2 kein Einfluss der Katalysatormasse auf die Reaktionsgeschwindigkeit mehr besteht, muss bei den durchgeführten Untersuchungen dafür Sorge getragen werden, dass mehr als 250 mg Photokatalysator aufgetragen werden. Tatsächlich wurden alle Messungen mit ca. 350 mg Titandioxid durchgeführt, da bei dieser Beschichtungsmasse Wellenlängen kleiner als 385 nm vollständig absorbiert oder reflektiert werden, nicht jedoch den Photokatalysator durchstrahlen (vgl. Kap. 4.6; Abb. 4.7).

Da der Platten-Photoreaktor als idealer Durchflussrührkessel angesehen werden kann, gilt für die Stoffbilanzgleichung im stationären Zustand

$$\dot{V} \cdot (c_i^0 - c_i^E) = -\nu_i \cdot V_R \cdot r_V \quad (4.3)$$

wobei \dot{V} den Volumenstrom des Gasgemisches im Zulauf, c_i^0 die Konzentration der Komponente i im Zulauf und c_i^E die Konzentration von i im Ablauf bezeichnet. ν_i steht für den stöchiometrischen Koeffizienten der Komponente i , V_R für das Reaktionsvolumen und r_V bezeichnet die Reaktionsgeschwindigkeit.

Für die Geschwindigkeit des Stickoxid-Abbaus ergibt sich aus Gleichung (4.3) daher

$$r_{NO_x} = \frac{\dot{V}}{V_R} (c_{NO_x}^0 - c_{NO_x}^E) \quad (4.4a)$$

bzw.

$$r_{NO_x} = \frac{\dot{V}}{V_R} \cdot \frac{p}{RT} (x_{NO_x}^0 - x_{NO_x}^E) \quad (4.4b)$$

wobei x für den Molenbruch, p für den Gesamtdruck und T für die Temperatur steht.

Neben der Angabe der Reaktionsgeschwindigkeit r einer bestimmten Reaktion wird oftmals auch der Umsatz U angegeben. Der Umsatz bezeichnet den Quotienten aus der im Laufe einer chemischen Umsetzung tatsächlich abreagierten Substanzmenge eines Stoffes zu der eingesetzten Substanzmenge derselben Komponente (Gleichungen (4.5a) und (4.5b)). Er wird als dimensionslose Größe ($0 \leq U \leq 1$) bzw. in Prozent angegeben ($0 \% \leq U \leq 100 \%$). Für den Umsatz des Stickoxid-Abbaus ergibt sich:

$$U_{NO_x} = \frac{c_{NO_x}^0 - c_{NO_x}^E}{c_{NO_x}^0} = \frac{x_{NO_x}^0 - x_{NO_x}^E}{x_{NO_x}^0} \quad [\quad] \quad (4.5a)$$

$$U_{NO_x} = \frac{c_{NO_x}^0 - c_{NO_x}^E}{c_{NO_x}^0} \cdot 100 = \frac{x_{NO_x}^0 - x_{NO_x}^E}{x_{NO_x}^0} \cdot 100 \quad [\%] \quad (4.5b)$$

mit $c_{NO_x}^0$: NO_x -Konzentration im Reaktorzulauf

$c_{NO_x}^E$: NO_x -Konzentration im Reaktorablauf

bzw. $x_{NO_x}^0$: NO_x -Gehalt im Reaktorzulauf

$x_{NO_x}^E$: NO_x -Gehalt im Reaktorablauf

4.6 Der Photokatalysator TiO_2

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen wurde Titandioxid des Typs Hombifine N (Charge F9428/1) der Fa. Sachtleben Chemie (Duisburg, Deutschland) verwendet. Hombifine N wird nach dem Sulfat-Verfahren hergestellt (vgl. Kap. 3.2.1) und besteht zu über 90% aus Anatas.

In Tab. 4.2 sind einige wesentliche Eigenschaften des Katalysatormaterials aufgeführt, wobei es sich um Herstellerangaben handelt.

Tab. 4.2: Eigenschaften des Photokatalysators Hombifine N

	Hombifine N (Charge F9428/1)
<i>Partikelgröße</i>	1 μm
<i>Primärkristallitgröße</i>	7 nm
<i>BET-Oberfläche</i>	300 m^2/g
<i>Porendurchmesser</i>	< 2 nm
<i>Mesoporenvolumen</i>	0,4 cm^3/g
<i>Dichte</i>	1,4 g/cm^3
<i>Bestandteile</i>	90% Anatas, 5% Wasser, Rest HC-Verbindungen und Zellstoff aus dem Präparationsverfahren

Bei der Charakterisierung des Katalysatormaterials wurde nicht nur auf die Herstellerangaben zurückgegriffen, sondern es wurden Untersuchungen mit einem Micromeritics ASAP 2000-System, einem Zeiss DMC25-Farbmessgerät sowie unter Zuhilfenahme eines Gröbel-Photodiodenarrayspektrometers durchgeführt.

Das *Accelerated Surface Area and Porosimetry 2000*-System der Fa. Micromeritics (Mönchengladbach, Deutschland) ist ein vollautomatisches Analysengerät zur Aufnahme von Adsorptions- und Desorptionsisothermen, zur Berechnung von Porenvolumina und Porenvolumenverteilungen sowie zur Bestimmung der BET-Oberfläche. Die BET-Oberfläche des Hombifine N betrug bei wie in Kap. 4.4 beschriebener Vorbehandlung (Trocknung bei 80°C) $280\text{ m}^2/\text{g}$ und liegt damit ca. 7% unter der Herstellerangabe. Da Kösters [56] zwischen 273 K und 473 K eine lineare Abnahme der BET-Oberfläche um 14% durch

Sinterungsprozesse festgestellt hat, ist die gemessene Differenz von 7% bei 353 K (80° C) ebenfalls auf beginnende Sinterungsprozesse zurück zu führen.

Da die Lichtabsorption des Photokatalysators von der Primärpartikelgröße abhängt, (siehe auch Abb. 3.8; Kap. 3.3) wurden Reflektion und Transmission in Abhängigkeit von der Wellenlänge mit einem Farbmessgerät DMC25 der Fa. Zeiss (Jena, Deutschland) gemessen. Das DMC25 besitzt eine Deuterium- sowie eine konventionelle Glühlampe, die Strahlung im Bereich von 200 bis 2000 nm emittieren, und ist mit einer Ulbricht-Kugel ausgestattet, die neben der Messung des direkten auch die Messung des diffusen Lichts erlaubt. Aus der gemessenen Transmission und Reflektion kann die Absorption bestimmt werden, da gilt:

$$\text{Absorption [\%]} + \text{Transmission [\%]} + \text{Reflektion [\%]} = 100\% \quad (4.6)$$

Die für das Hombifine N erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 4.6 dargestellt.

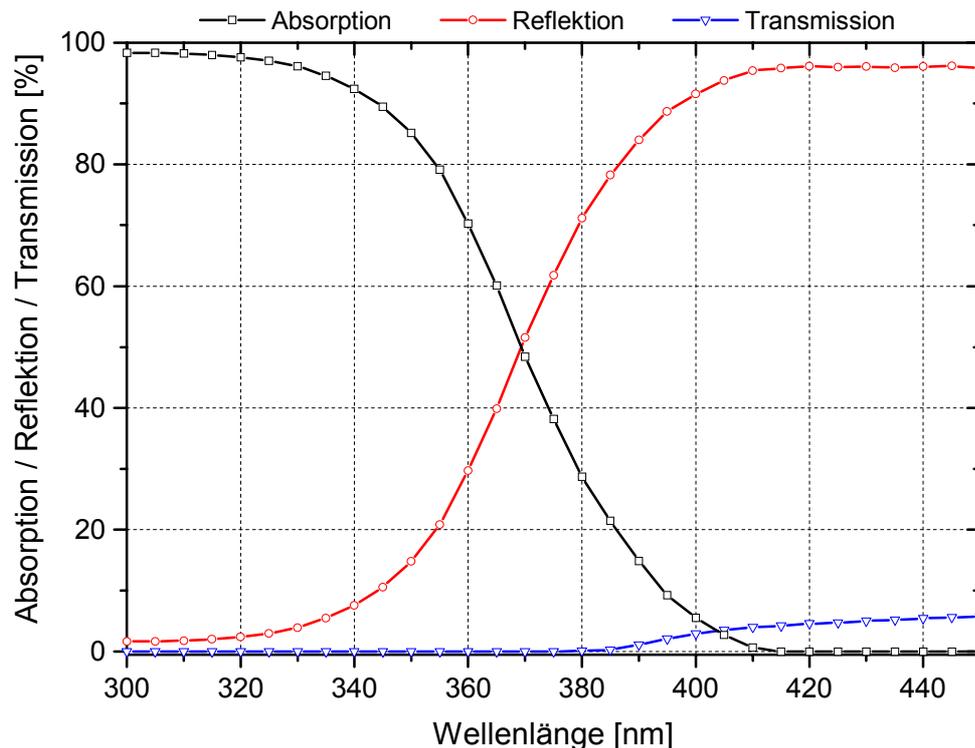


Abb. 4.6: Absorption, Reflektion und Transmission in Abhängigkeit der Wellenlänge für Hombifine N (F9428/1) [49]

Bei einer Wellenlänge von 385 nm, entsprechend der Bandlückenenergie der Anatase-Modifikation, wird nur ca. 20% des eingestrahlt Lichts absorbiert, während 80% reflektiert werden. Die Transmission beträgt bei allen Wellenlängen unterhalb 385 nm 0%. Ein nahezu identischer Reflektionsgrad findet sich bei [57] für den Hombikat UV 100, der ebenfalls von der Fa. Sachtleben hergestellt wird.

Da die in Abb. 4.6 dargestellten Messwerte bei Verwendung eines TiO_2 -Presslings erhalten wurden, die Messungen aber mit auf Edelstahlplatten aufgebrachtem Titandioxid durchgeführt werden, wurde untersucht, ob eine unterschiedliche Beschichtungsdicke der Trägerplatten eine Auswirkung auf die Transmission des eingestrahlt Lichts hat. Dazu wurden Duran-Glasplatten mit 1,6; 2,4 und 3,4 $\text{mg TiO}_2/\text{cm}^2$ beschichtet und mit der in Kap. 4.7 näher charakterisierten UV-Lampe des Typs Philips HPA 400 30S bestrahlt, wobei der in Kap. 4.2 beschriebene Versuchsaufbau verwendet wurde. Die Transmission einer unbeschichteten Duran-Glasplatte (Dicke 3 mm) wurde dabei als 100% definiert. Hierbei wurde ein Photodiodenarrayspektrometer der Fa. UV-Gröbel (Ettlingen, Deutschland) eingesetzt, das auch zur Charakterisierung der Lampen verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.7 dargestellt.

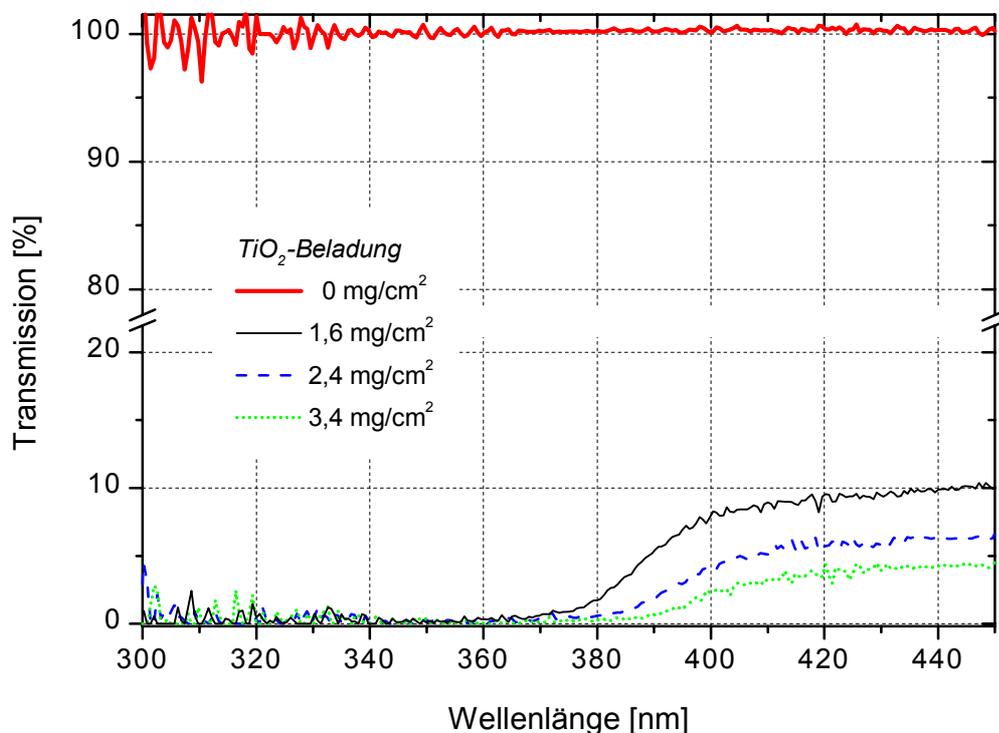


Abb. 4.7: Transmission des Hombifine N in Abhängigkeit der Wellenlänge für verschiedene TiO_2 -Beladungen.

Bei einer Titandioxid-Beschichtung von $3,4 \text{ mg/cm}^2$, mit der auch sämtliche Untersuchungen wie in Kap. 4.4 beschrieben durchgeführt wurden, beträgt für Wellenlängen kleiner als 385 nm die Transmission ebenfalls 0%, d. h. das eingestrahlte Licht wird entweder absorbiert oder reflektiert. Die mit dem Farbmessgerät DMC25 erhaltenen Ergebnisse der TiO_2 -Presslinge scheinen daher auf die beschichteten Edelstahlplatten übertragbar. Die Messungen zur Untersuchung der photokatalytischen NO_x -Reduktion wurden daher immer mit einer Beschichtungsmasse von ca. $3,5 \text{ mg/cm}^2$ durchgeführt. Des Weiteren ist ab einer TiO_2 -Beladung von ca. $2,5 \text{ mg/cm}^2$ ein Einfluss der Beschichtungsmasse auf die Reaktionsgeschwindigkeit auszuschließen [55].

Die Standzeit des hier verwendeten Photokatalysators Hombifine N beträgt nach Untersuchungen von *Kösters* [56] mehr als 350 Stunden, so dass ein Aktivitätsverlust ausgeschlossen werden kann. Messungen im Rahmen dieser Arbeit an bereits mehrfach verwendeten und mehrere Monate alten Photokatalysatoren zeigen eine hohe Reproduzierbarkeit der Messergebnisse.

4.7 Die UV-Lampen

Die für die Aktivierung des Photokatalysators Titandioxid erforderliche UV-Strahlung wird durch Quecksilberdampflampen erzeugt. Hierbei handelt es sich um Gasentladungslampen, die aus einem luftleer gepumpten Glaskolben mit Glühelektroden an beiden Enden und einer Quecksilber/Edelgas-Füllung bestehen. Quecksilberdampflampen können anhand ihres Quecksilberdampfdrucks in Hg-Niederdrucklampen ($1 \cdot 10^{-4}$ – 1000 mbar), Hg-Hochdrucklampen (1 – 10 bar) und Hg-Höchstdrucklampen (30 – 100 bar) eingeteilt werden, wobei die Druckbereiche je nach Literatur variieren. Mit steigendem Hg-Innendruck nimmt die Breite des Emissionsbereiches sowie die Lichtausbeute zu, während sich das Spektrum in den längerwelligeren Bereich verschiebt. Letzteres kann auch durch den Zusatz von bestimmten Metallhalogeniden erzielt werden [1][58].

Bei den in Verbindung mit dem Photoreaktor verwendeten UV-Strahlungsquellen handelt es sich um Quecksilber-Hochdrucklampen mit Metallhalogenid-Zusätzen, die Licht unterhalb von 600 nm mit hohen Anteilen der Linien 313, 365, 405, 436, 546 u. 578 nm emittieren. Die mittlere Lebensdauer dieser Lampen wird mit ca. 1500 bis zu 10000 Stunden angegeben. Der Verlust der Strahlungsintensität in Abhängigkeit der Gesamtbrenndauer der UV-Lampe beträgt nach [55] in den ersten 1500 Stunden 80%. Um die Untersuchungen zur photokatalytischen Stickoxid-Reduktion bei definierten Bedingungen durchzuführen, wurden deshalb die verwendeten UV-Lampen mit einem kalibrierten Photodiodenarrayspektrometer (PDAS) der Fa. Dr. Gröbel UV-Elektronik (Ettlingen, Deutschland) vermessen. Da die Strahlungsquelle eine sehr wichtige Einflussgröße auf die photokatalytische Reaktion darstellt, muss diese möglichst genau beschrieben werden.

Das PDAS misst die absolute Bestrahlungsstärke in $\mu\text{W}/\text{cm}^2/\text{nm}$ in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm bei einer Auflösung von 1,2 nm. Die Verwendung einer im Innenraum ideal reflektierenden Ulbricht-Kugel erlaubt die Messung der Bestrahlungsstärke unabhängig vom Einfallswinkel des eingestrahnten Lichts. Weiterhin können mit dem PDAS Transmissionsmessungen durchgeführt werden. Ferner erlaubt die Steuerungssoftware das Integrieren der gemessenen Spektren über vorher definierte Wellenlängenbereiche. Soweit nicht anders angegeben beziehen sich Integrale über den UV-A-Bereich auf eine obere und untere Grenzwellenlänge von 400 und 315 nm. Des Weiteren wurden die Messungen zur Charakterisierung der UV-Strahler unter den gleichen Bedingungen wie die eigentlichen Photokatalyse-Messungen ausgeführt, d. h. der Abstand von Strahlungsquelle zur Katalysator-Oberfläche, die Dicke der Duran-Glasscheibe u. a. Größen, die das Spektrum der Strahlungsquelle beeinflussen könnten, waren identisch.

Für Messungen mit dem Photo-Plattenreaktor wurden UV-Lampen des Typs HPA 400 30S (Leistungsaufnahme 400 W, Elektrodenabstand 28 mm) und HPA 1000 20S (Leistungsaufnahme 1000 W, Elektrodenabstand 21 mm) der Fa. Philips verwendet. Die absolute Bestrahlungsstärke der HPA 400 in Abhängigkeit von der Wellenlänge ist in Abbildung 4.8 wiedergegeben.

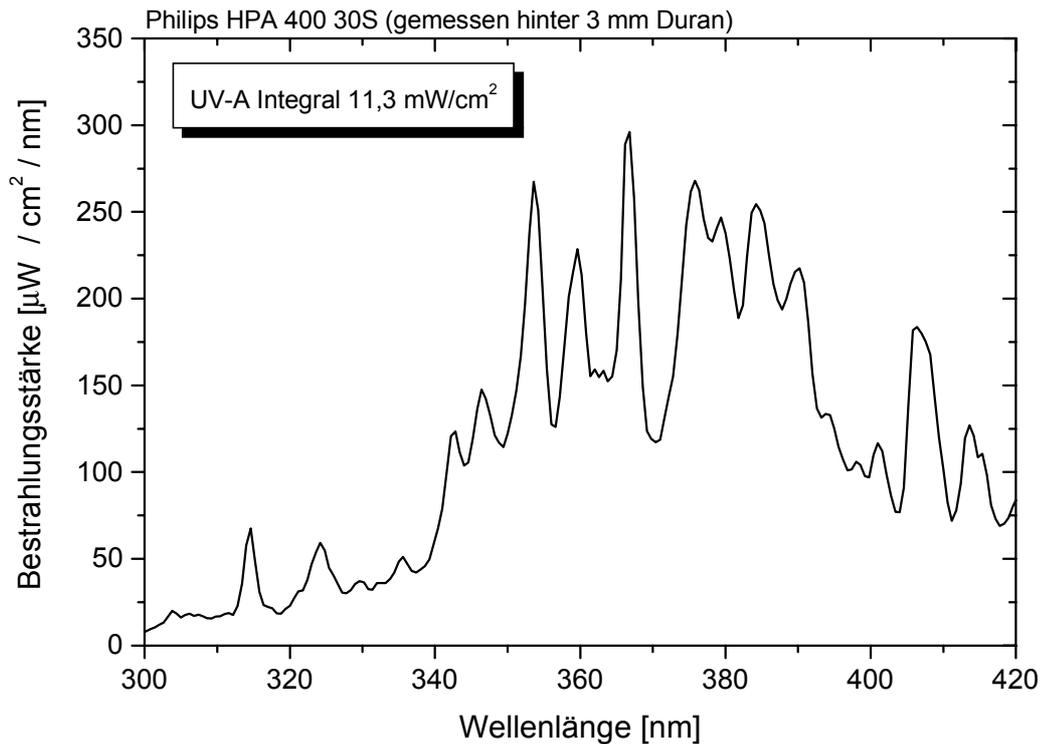


Abb. 4.8: Bestrahlungsstärke der Philips HPA 400 30S in Abhängigkeit von der Wellenlänge

Das Strahlungsmaximum liegt bei ca. 365 nm, wobei neben den charakteristischen Quecksilber-Linien auch andere Linien in dem insgesamt eher breiten Emissionsspektrum auftreten. Die Duran-Glasscheibe bewirkt im Vergleich zu einer Messung ohne Glasscheibe einen Intensitätsverlust von ca. 15%. Wesentlich drastischer ist jedoch der Intensitätsrückgang beim Kühlen des Reaktors mit Druckluft. Da hierdurch auch der Lampenkolben gekühlt wird, kann es zu einem Intensitätsrückgang von bis zu über 90% kommen. Die charakteristischen Hg-Linien wachsen mit abnehmender Temperatur auf Kosten des übrigen Spektrums, bis es bei Unterschreiten einer für den Betrieb der Lampe kritischen Temperatur zum fast völligen Intensitätsverlust kommt. Aus diesem Grund wurden alle Messungen im Vergleich zu Untersuchungen bei [59] und [56] ohne Druckluftkühlung durchgeführt, da auch ohne Kühlung ein isothermer Betrieb des Photo-Plattenreaktors bei

200° C gewährleistet werden konnte. Nach dem Einschalten der Lampe erreicht diese unabhängig von der Umgebungstemperatur bereits nach wenigen Minuten über 90% ihrer maximalen Strahlungsintensität, nach 10 min wird der maximale Wert erreicht.

Da der UV-Strahler nicht als punktförmige Lichtquelle angesehen werden kann und der Reflektor lediglich eine geometrisch halbrunde Form besitzt, sollte die Lichtausleuchtung der Katalysatorplatte nicht homogen sein. Tatsächlich misst man die höchste Lichtintensität in der Mitte der Katalysatorplatte, während zum Rand hin ein Intensitätsabfall von ca. 25% und zur Ecke der Platte ein Abfall von bis zu 40% auftritt. Da der Strahler jedoch fest in das Reflektorgehäuse eingebaut ist, welches reproduzierbar auf den Plattenreaktor gesetzt wird, kann die Inhomogenität des Lichtfeldes für die damit durchgeführten Messungen vernachlässigt werden.

Weiterhin kam ein UV-Strahler des Typs HPA 1000 20S zum Einsatz. Aufgrund des kleineren Elektrodenabstandes kann diese Strahlungsquelle in guter Näherung als punktförmig angesehen werden. Die Bestrahlungsstärke als Funktion der Wellenlänge ist in Abb. 4.9 dargestellt.

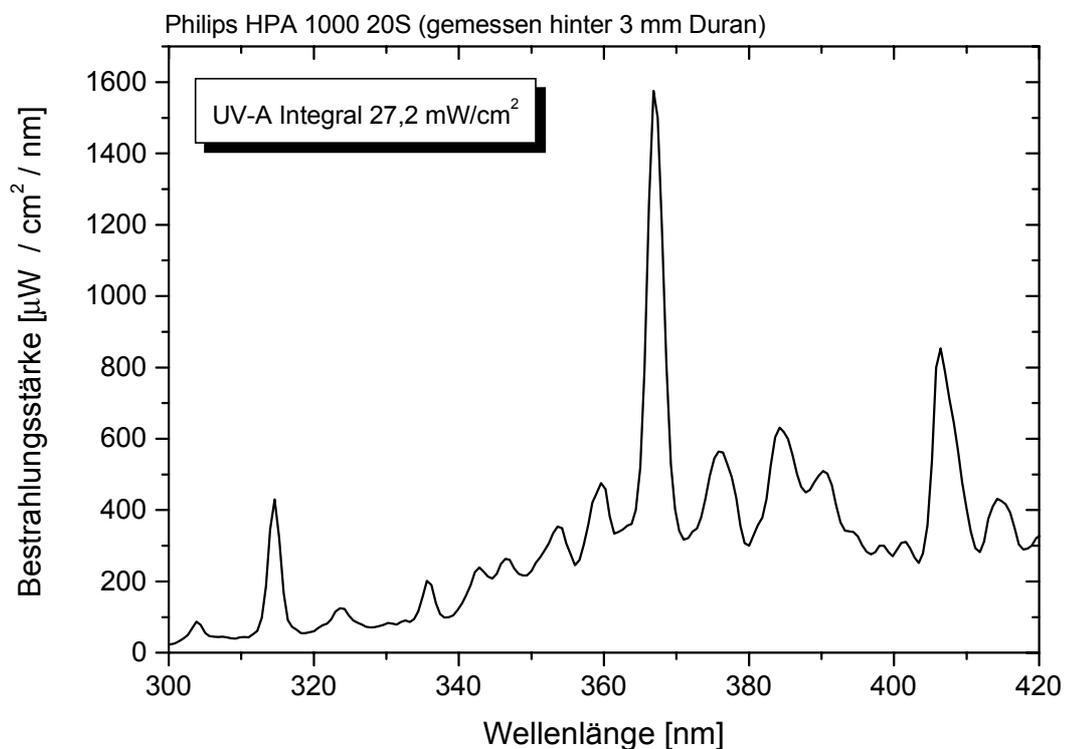


Abb. 4.9: Bestrahlungsstärke als Funktion der Wellenlänge für Philips HPA 1000 20S

Im Vergleich zu der HPA 400 fallen die charakteristischeren Hg-Linien auf, da die HPA 1000 mehr Quecksilber enthält (HPA 400: 20 mg Hg; HPA 1000: 35 mg Hg). Das Strahlungsmaximum liegt ebenfalls bei ca. 365 nm. Der Wert des Integrals über den UV-A Bereich, verglichen mit dem der HPA 400, entspricht mit einem um den Faktor 2,4 größerem Wert etwa der 2 ½-fachen Leistungsaufnahme. Durch die höhere Leistung kann zur Katalysatoroberfläche im Vergleich zur HPA 400 ein größerer Abstand bei identischer Lichtintensität auf der Oberfläche gewählt werden, wodurch auch Messungen bei Temperaturen unterhalb von 200° C möglich sind.

Die UV-Strahler der Typreihe HPA enthalten neben dem Quecksilber Zusätze an Eisen- und Cobaltjodiden (Fe-Linie: 373 nm; Co-Linie: 346 nm) und sind aus „ozonfreiem“ Quarz hergestellt [60].

Nach dem photometrischen Abstandsgesetz sollte die Bestrahlungsstärke bei Punktstrahlern reziprok proportional zum Quadrat des Abstandes des Strahlers sein (z. B. [61]). Abbildung 4.10 zeigt, dass dieses für die HPA 1000 zwischen 5 und 40 cm Abstand von der Katalysatoroberfläche recht gut erfüllt ist.

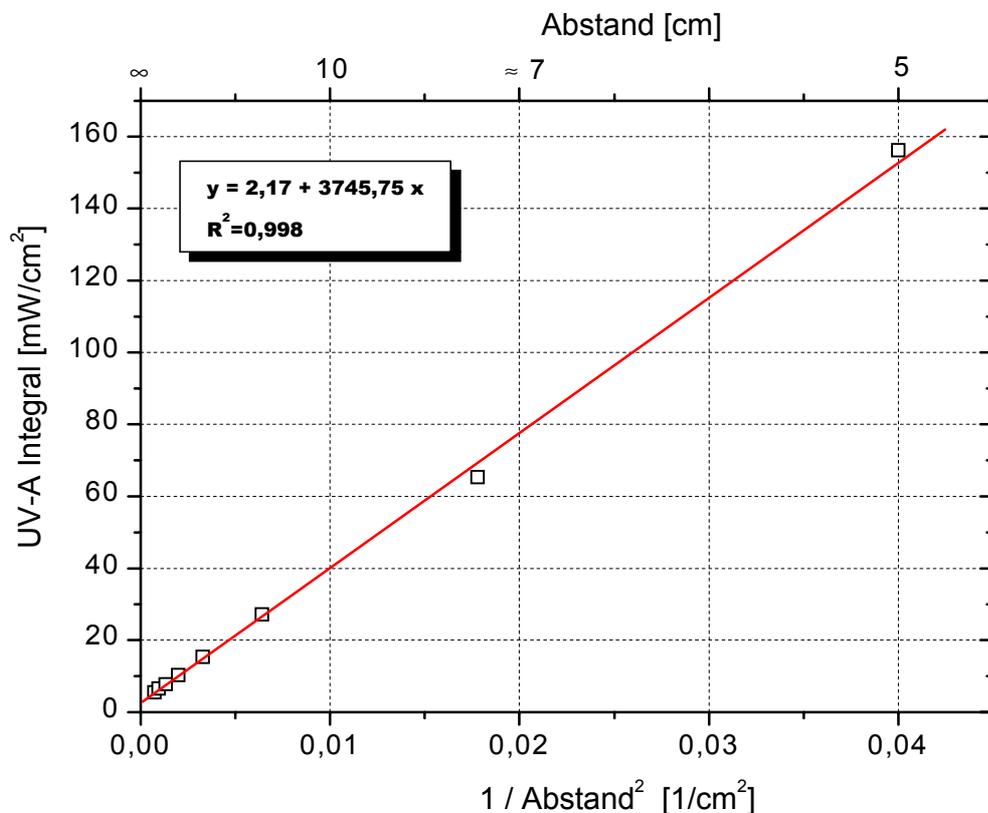


Abb. 4.10: UV-A Integral der Philips HPA 1000 20S als Funktion des Abstandes

Durch lineare Regression erhält man eine Geradengleichung (Regressionskoeffizient = 0,998), anhand derer sich die Bestrahlungsstärke in Abhängigkeit vom Abstand errechnen lässt. Somit können Messungen zur Bestimmung des Einflusses der Lichtintensität durchgeführt werden, indem der Abstand zwischen Strahlungsquelle und Katalysatoroberfläche variiert wird.

Weiterhin wurden für Untersuchungen zur photoassistierten Adsorption (Kap. 5.1) sogenannte *blacklight-blue* Leuchtstoffröhren der Fa. Philips des Typs TL 8W/08 sowie eine D2-Lampe der Fa. Osram (München, Deutschland) verwendet. Die Leistungsaufnahme der Schwarzlichtlampe TL 8W/08 beträgt 8 W [62]. Die Bestrahlungsstärke in Abhängigkeit von der Wellenlänge ist in Abb. 4.11 dargestellt.

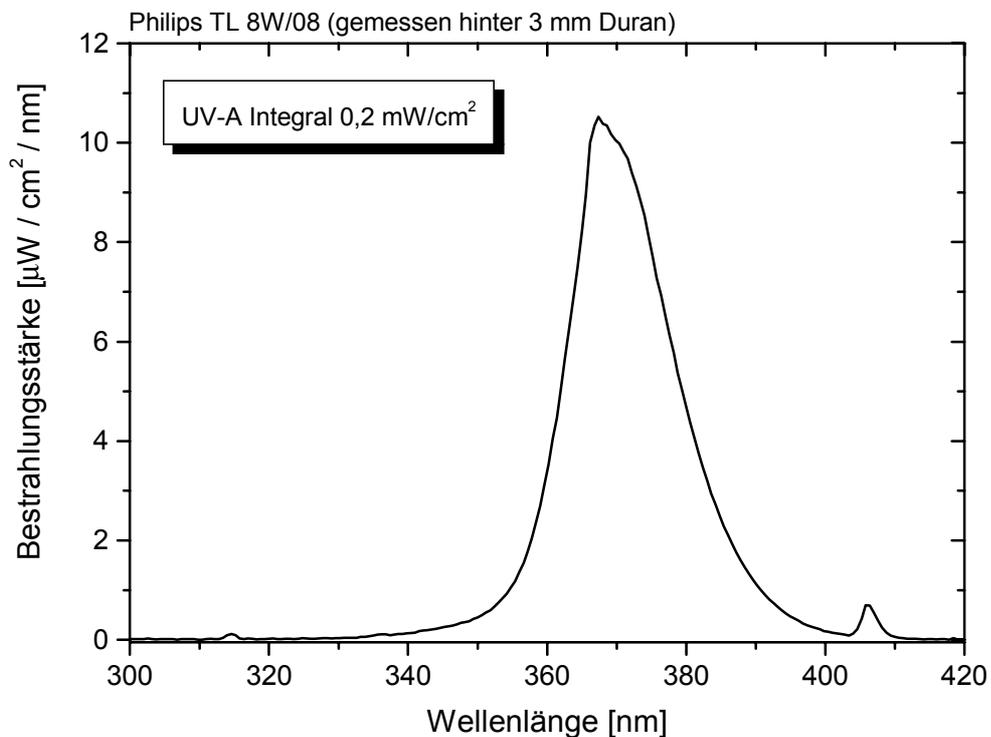


Abb. 4.11: Bestrahlungsstärke der Lampe TL 8W/08 als Funktion der Wellenlänge

Auch bei dieser Lampe liegt das jedoch sehr breit verlaufende Strahlungsmaximum bei etwa 365 nm. Die Messung wurde in einem Abstand von ca. einem Zentimeter zur Lampenoberfläche durchgeführt um gleiche Bedingungen wie bei den Untersuchungen zur Photoadsorption zu gewährleisten. Da die TL 8W/08 im Vergleich zur HPA 400 und zur HPA 1000 eine Leuchtstoffröhre von 29 cm Länge darstellt, wurde weiterhin untersucht, ob sich

die Bestrahlungsstärke in Richtung der Lampenachse ändert. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.12 wiedergegeben und zeigen, dass es lediglich zu Schwankungen um einen Mittelwert kommt, die kleiner als 10% sind.

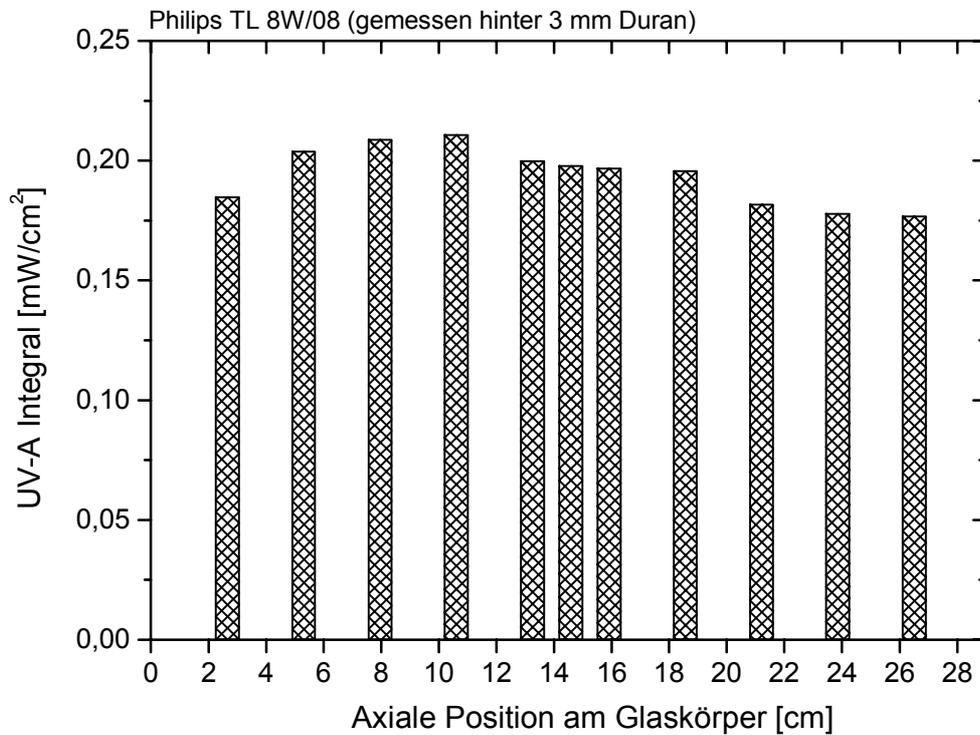


Abb. 4.12: Lokale Intensitätswerte in Richtung der Lampenachse (TL 8W/08)

Das Strahlungsspektrum der für weiterführende Untersuchungen zur Photoadsorption verwendeten Lampe des Typs D2 der Fa. Osram ist in Abb. 4.13 dargestellt. Mit einem Elektrodenabstand von 4 mm kann dieser Strahler als ideale punktförmige Lichtquelle angenommen werden. Die Leistungsaufnahme beträgt ca. 35 W.

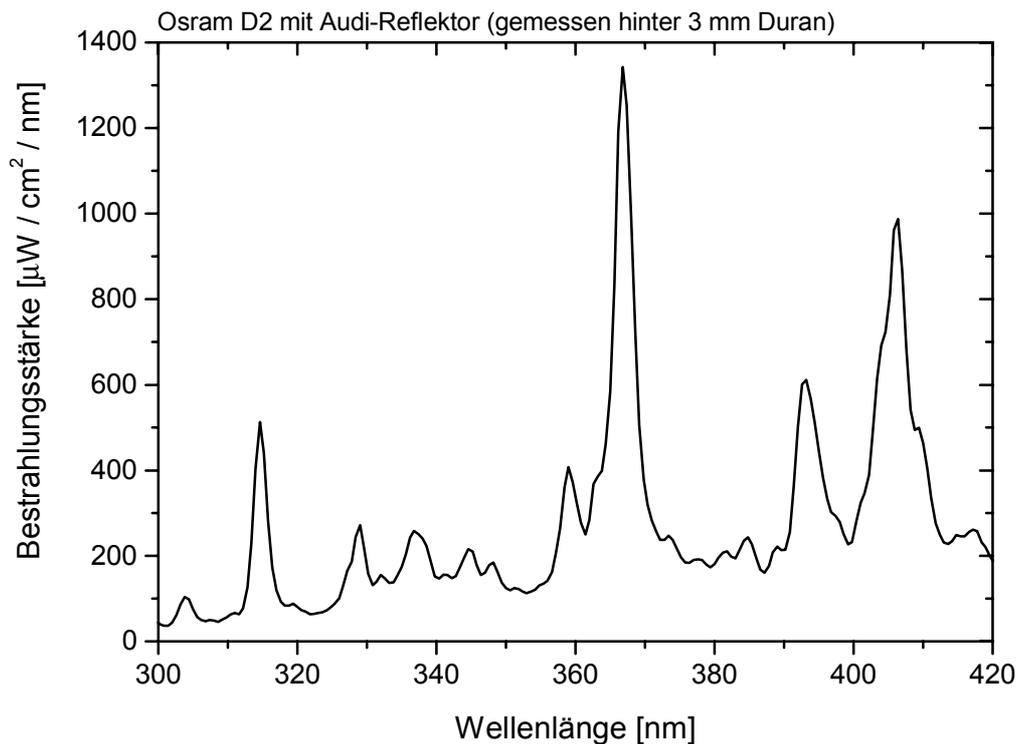


Abb. 4.13: Bestrahlungsstärke in Abhängigkeit der Wellenlänge für eine Osram D2-Lampe

Durch die Verwendung eines für diese Lampe optimal berechneten, verspiegelten Reflektors der Fa. Audi (Ingolstadt, Deutschland), kann das Licht optimal in den Reaktor bzw. in das in [63] beschriebene Probengefäß eingekoppelt werden. Der Abstand zwischen Messkopf des Photodiodenarrayspektrometers und Lampe betrug 30 mm. Im Vergleich zur Leuchtstofflampe TL 8W/08 zeigt die D2-Lampe die charakteristischen Quecksilber-Linien sehr ausgeprägt, wobei das Strahlungsmaximum wiederum bei ca. 365 nm liegt.

Im Hinblick auf eine praxistaugliche Anwendung wurden nur UV-Strahler verwendet, die kommerziell erhältlich sind und sich durch eine kompakte Bauweise auszeichnen.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Die Photoadsorption

Wie bereits in Kapitel 4.4 *Probenpräparation und Versuchsdurchführung* erläutert wurde, ist der in Abb. 4.3 dargestellte starke Abfall des NO-Gehalts zu Beginn der photoassistierten katalytischen Reaktion nicht auf eine erhöhte Katalysatoraktivität, sondern auf die sogenannte Photoadsorption zurückzuführen. Die Photoadsorption beschreibt das Phänomen, dass die adsorbierte Menge des Adsorbats durch Einstrahlung von Licht erhöht werden kann. Die adsorbierten Moleküle treten dabei mit den durch Strahlung generierten Elektron/Loch-Paaren in Wechselwirkung. Stickstoffmonoxid wird dabei sehr fest an die TiO₂-Oberfläche gebunden. TPD-Messungen mit Titandioxid des Typs Hombifine N zeigten lediglich eine NO-Desorption bei 560 K, was einer Desorptionsenergie von 150 kJ/mol entspricht [64].

Neben Stickstoffmonoxid besitzt auch Sauerstoff nach Berichten von *Yates et al.* [17], *Bickley* [65] und *Schiavello* [66] die Fähigkeit an TiO₂ photoassistiert zu adsorbieren, wobei u. a. O₂⁻-Ionen gebildet werden. Diese O₂⁻-Ionen sollen die aktiven Spezies bei Oxidationsprozessen sein [67][68][69]. *McLintock et al.* nimmt u. a. auch O₂⁻-Spezies auf der Oberfläche an, die durch die Photoadsorption von Sauerstoff gebildet werden. Ferner wird von dieser Forschergruppe eine Erhöhung der photoadsorbierten O₂-Menge nach vorher durchgeführter Photoadsorption eines Kohlenwasserstoffs gemessen [70].

Im Gegensatz dazu führen *Vishwanathan* und *Peral et al.* die Sauerstoff-Photoadsorption auf Hydroxyl-Gruppen an der Katalysator-Oberfläche zurück, bei denen geladene Wasserstoff-Sauerstoff-Spezies gebildet werden, die ebenfalls oxidierend wirken können [41][43].

Die Photoadsorption der an der Reaktion beteiligten Komponenten ist eine wesentliche Einflussgröße auf die photokatalytische NO_x-Reduktion und soll im folgenden genauer betrachtet werden.

Hierzu wurden die vorliegenden Ergebnisse [71] für die Photoadsorption aufgegriffen und unter Einbeziehung weiterer Untersuchungen [72] anhand eines kinetischen Modells ausgewertet.

Sämtliche Messungen zur Untersuchung der Photoadsorption wurden mit dem in Kap. 4.6 beschriebenen ASAP 2000-System durchgeführt, wobei als UV-Strahlungsquellen

die in Kap. 4.7 näher spezifizierten Lampen des Typs Philips TL 8W/08 und Osram D2 zum Einsatz kamen. Die Aufnahme einer Adsorptionsisothermen erfolgt über die Berechnung der adsorbierten Stoffmenge aus der Differenz des Druckes zu Beginn der Adsorption und des Druckes im Gleichgewichtszustand, wobei das ideale Gasgesetz angewendet wird. Die adsorbierte Stoffmenge n_{ad} wird dabei jeweils in mol pro Gramm Adsorbat angegeben. Die für die Messungen verwendeten Probengefäße sind in [63] und [73] näher beschrieben.

Betrachtet man die im Abgas von Verbrennungskraftmaschinen auftretenden Gaskomponenten Stickstoffmonoxid, Sauerstoff, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid sowie Stickstoff, welches bei den Synthesegasuntersuchungen als Trägergas dient, so lassen sich anhand der Ergebnisse bei den Photoadsorptionsuntersuchungen die Gaskomponenten in zwei Gruppen einteilen: Bei den Kohlenwasserstoffen Propen, Propan, n-Butan, 1-Buten, *cis*-2-Buten sowie bei Stickstoff und CO erhält man die gleichen Resultate wie bei Adsorptionsmessungen ohne Licht. Hierbei adsorbieren erwartungsgemäß Stickstoff und das dazu isoelektronische CO nur gering, während die Kohlenwasserstoffe ausnahmslos stärker sorbieren.

Für Sauerstoff und insbesondere für Stickstoffmonoxid erhält man abweichende Ergebnisse von denen für die Adsorption ohne Licht. In beiden Fällen lässt sich die adsorbierte Menge durch die Einstrahlung von Licht erhöhen.

In den Abbildungen 5.1 und 5.2 sind zunächst die erhaltenen Adsorptionsisothermen für die Adsorption mit und ohne UV-Belichtung für Stickstoff und Kohlenmonoxid dargestellt.

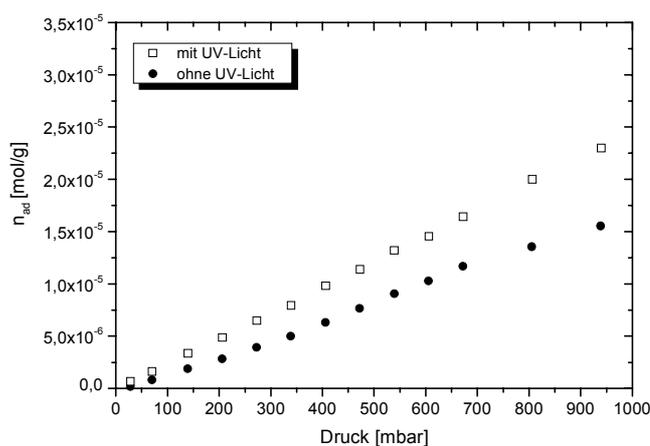


Abb. 5.1: Adsorptionsisotherme von N_2 an TiO_2 mit und ohne UV-Belichtung ($T=35^\circ C$; Lampen: TL 8W/08) [71]

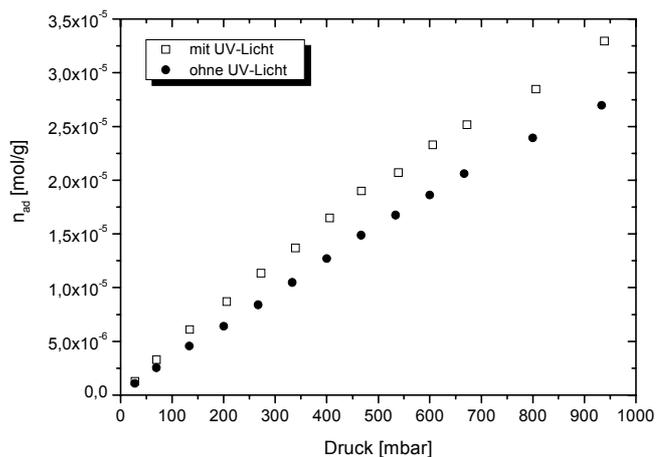


Abb. 5.2: Adsorptionsisotherme von CO an TiO_2 mit und ohne UV-Belichtung ($T=35^\circ\text{C}$; Lampen: TL 8W/08) [71]

Im Vergleich hierzu adsorbieren alle untersuchten Kohlenwasserstoffe wesentlich stärker. Beispielhaft für diese sind in Abb. 5.3 die Dunkel- und die Photoadsorptionsisotherme von Propen wiedergegeben. Dabei folgen die Kohlenwasserstoffe innerhalb des untersuchten Druckintervalls bei der Adsorption dem Langmuir-Modell [74][75].

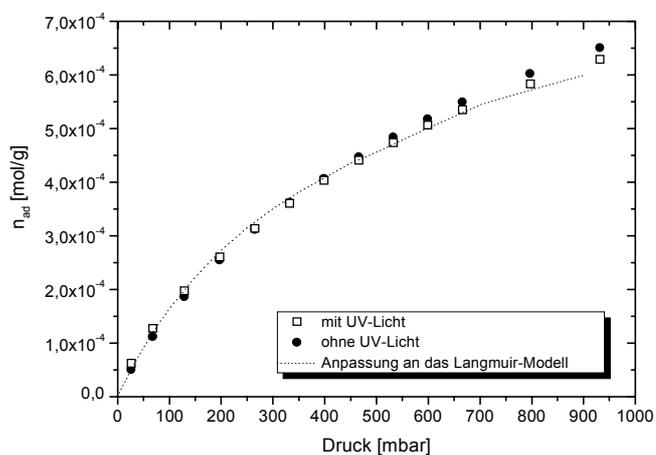


Abb. 5.3: Adsorptionsisotherme von Propen an TiO_2 mit und ohne UV-Belichtung ($T=35^\circ\text{C}$; Lampen: TL 8W/08) [71]

Geht man davon aus, dass es nur dann zu einer starken photoassistierten Adsorption kommt, wenn beide Ladungsträger des durch Lichteinstrahlung generierten Elektron/Loch-Paares innerhalb ihrer Lebensdauer von einigen Nanosekunden durch Gasmoleküle stabilisiert werden, so scheinen N_2 , CO und Kohlenwasserstoffe hierzu nicht in der Lage zu sein.

Beim Sauerstoff und Stickstoffmonoxid kann jedoch durch Einstrahlung von UV-Licht die adsorbierte Stoffmenge erhöht werden. Bedingt durch eine Elektronenaffinität des Sauerstoffs von 0,45 eV, scheint das O₂-Molekül zwar negative Ladungen stabilisieren zu können, jedoch ist die Ionisierungsenergie mit 12,1 eV relativ hoch, so dass kaum eine Wechselwirkung mit den Defektelektronen auftritt [25]. Bei dieser Art der Adsorption bildet sich in der Nähe der Oberfläche nicht nur ein elektrisches Feld aus, es kommt des Weiteren zur gegenseitigen Abstoßung der adsorbierten O₂⁻-Spezies [76]. Unter der Annahme, dass die geladenen Teilchen an der Oberfläche unbeweglich sind, sollte sich die Photoadsorption in guter Näherung anhand Gl. (5.1) [77]

$$bp = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp\left\{\frac{B_L}{RT} \Theta\right\} \quad (5.1)$$

beschreiben lassen, wobei B_L ein Maß für die molare Wechselwirkungsenergie, Θ den Bedeckungsgrad, b den Adsorptionskoeffizienten und p den Gasdruck bezeichnet. Abbildung 5.4 zeigt die Adsorptionsisothermen mit und ohne UV-Bestrahlung für Sauerstoff. Die experimentell ermittelte Photoadsorptionsisotherme (Abb. 5.4) lässt sich mittels Gl. (5.1) beschreiben, wenn man für die Monoschichtkapazität $9,5 \cdot 10^{-4}$ mol/g einsetzt. Für B_L erhält man mit 101 kJ/mol einen Wert, der tatsächlich auf eine starke Wechselwirkung schließen lässt. Weiterhin ist der ermittelte b -Wert mit $2,6 \cdot 10^{-4}$ mbar⁻¹ deutlich höher als der für die Physisorption ($b = 8,2 \cdot 10^{-6}$ mbar⁻¹).

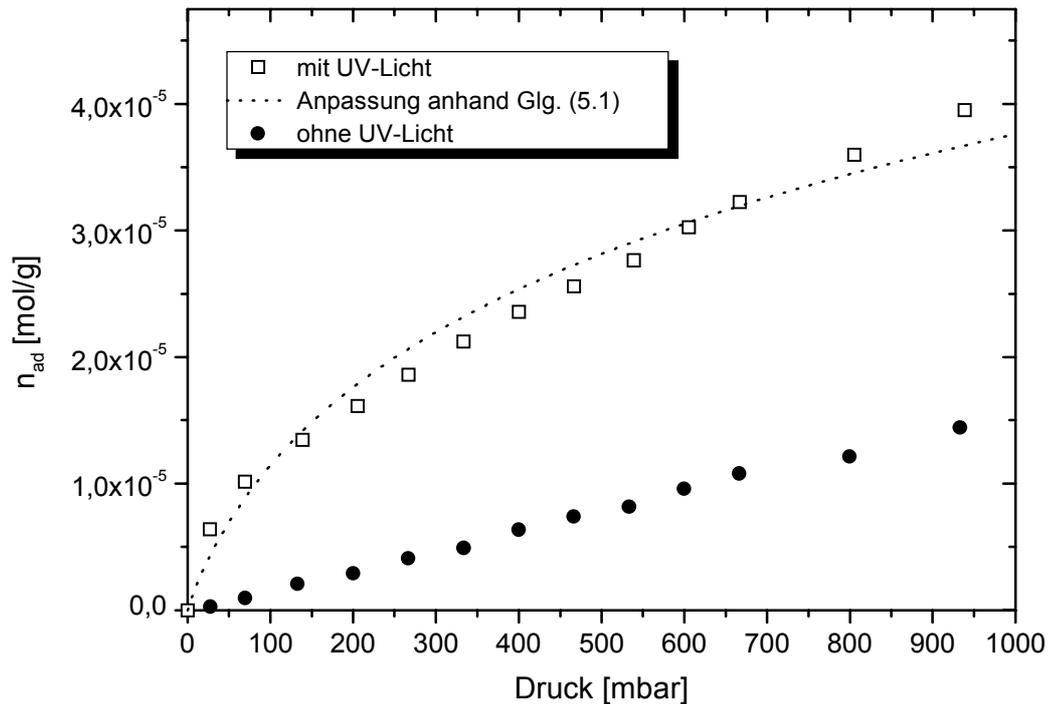


Abb. 5.4: Adsorptionsisotherme für O_2 an TiO_2 mit und ohne UV-Bestrahlung ($T=35^\circ C$, Lampen: TL 8W/08); Photoadsorption angepasst nach Gl. (5.1)

Diese Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten O_2^- -Spezies können abgeschwächt bzw. aufgehoben werden, indem z. B. neben dem Sauerstoff eine weitere Gas-Spezies vorliegt, die hauptsächlich mit den Defektelektronen wechselwirkt. Eine Aufladung der Oberfläche wird somit vermieden, die durch Photoadsorption adsorbierte Stoffmenge sollte erhöht werden können. *McLintock et al.* berichtet über solche Beobachtungen bei der Photoadsorption von Sauerstoff, nachdem an der Oberfläche Ethen bzw. Propen adsorbiert wurde [70]. Eine Oxidation der Kohlenwasserstoffe wird bei den Versuchsbedingungen ausgeschlossen, was jedoch nach Untersuchungen von *Kleinschmidt* durchaus in Betracht gezogen werden muss, da hier Oxidationsprozesse bei ähnlichen Versuchsbedingungen nachweisbar sind [50].

Beim Stickstoffmonoxid ist der Unterschied zwischen Dunkeladsorption und Photoadsorption am größten. NO scheint aufgrund seines Molekülcharakters sowohl die negativen als auch die positiven Ladungsträger stabilisieren zu können. Das NO -Molekül ist ein sog. *odd-molecule*, da es ein ungepaartes Elektron besitzt, und ist aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Stickstoff (3,1) und Sauerstoff (3,5) polar. Es kann

sowohl ein Elektron aus dem antibindenden π^* -Orbital abgeben als auch aufnehmen und kann somit Elektronen und Löcher stabilisieren. Die Adsorptionsisothermen für NO an Titandioxid gibt Abb. 5.5 wieder.

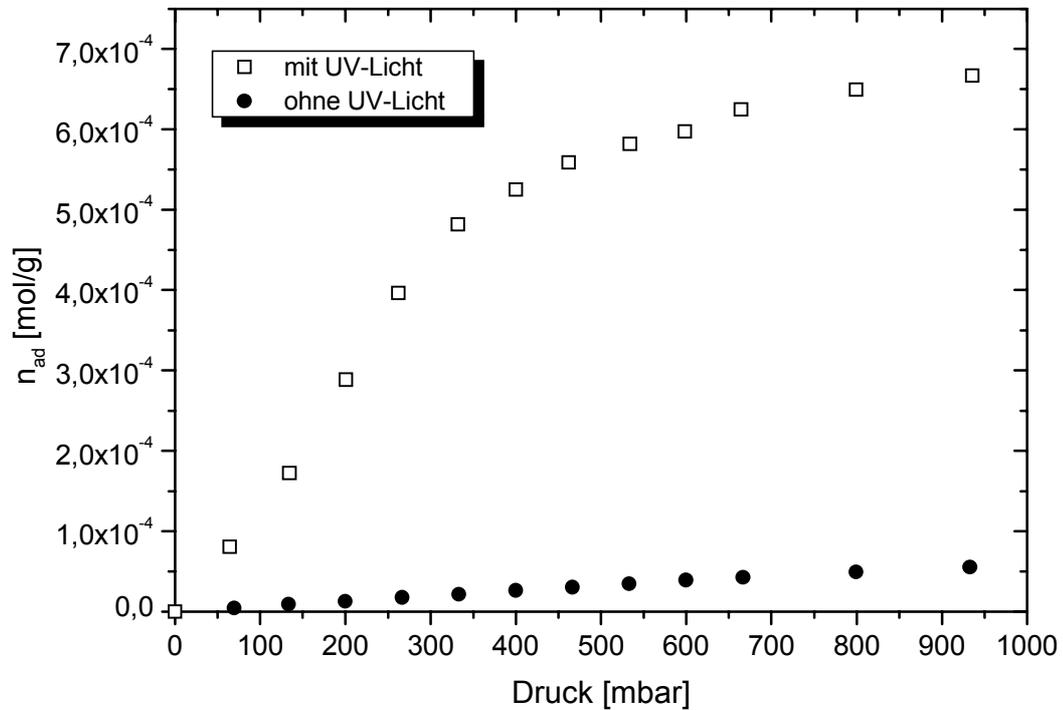


Abb. 5.5: Adsorptionsisothermen mit und ohne UV-Bestrahlung von NO an TiO_2 ($T=35^\circ\text{C}$, Lampen: TL 8W/08) [71]

Für die Herleitung einer Adsorptionsisothermen kann man von zwei unterschiedlichen Vorstellungen ausgehen: Einerseits kann man annehmen, dass ein Elektron/Loch-Paar an der Oberfläche nur dann stabilisiert werden kann, wenn auf ein Flächenelement gleichzeitig ein Photon und zwei NO-Moleküle auftreffen. Andererseits besteht die Möglichkeit, dass ein Photon ein Elektron/Loch-Paar in Nachbarschaft eines bereits physisorbierten NO-Moleküls generiert. Dieses Teilchen stabilisiert eine der Ladungen und erhöht damit die Lebensdauer des Elektron/Loch-Paares über den üblichen Wert von einigen Nanosekunden hinaus. Während dieser „verlängerten“ Lebensdauer wird die zweite, bisher noch nicht stabilisierte Ladung durch ein auftreffendes Molekül aus der Gasphase stabilisiert. Letztgenannter Adsorptionsvorgang scheint wahrscheinlicher, da er ohne einen Dreierstoß auskommt. Er wird für die weiteren Überlegungen zu Grunde gelegt.

Nimmt man an, dass die Generierung von Elektron/Loch-Paaren und die photoassistierte Adsorption von NO voneinander unabhängig sind, so erhält man für die Zahl an Elektron/Loch-Paaren pro Volumeneinheit TiO_2 , N_{00} , Gleichung (5.2):

$$\frac{dN_{00}}{dt} = \beta \cdot k^* \cdot I - \frac{1}{\tau} N_{00} \quad (5.2)$$

wobei β für die Quantenausbeute, k^* für den spezifischen, wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten des Materials, τ für die mittlere Lebensdauer eines Elektron/Loch-Paares und I für die Intensität des eingestrahlten Lichts steht. Unter stationären Bedingungen ergibt sich aus (5.2) für die Zahl an generierten Ladungspaaren:

$$N_{00} = \beta k^* \tau \cdot I \quad (5.3)$$

Die Anzahl an Elektron/Loch-Paaren pro Oberflächeneinheit, N_{00}^* , ist

$$N_{00}^* = a \cdot N_{00} \quad (5.4)$$

bzw. durch Einsetzen von (5.3) in (5.4)

$$N_{00}^* = a \cdot \beta k^* \tau I \quad (5.5)$$

in der a eine Proportionalitätskonstante bezeichnet. Die Photoadsorption von NO an den Elektronen/Loch-Paaren lässt sich durch die folgende Gleichung beschreiben:

$$\frac{dN_{11}}{dt} = \alpha_{11} \Theta_1 p \tilde{N}_{00}^* - \beta_{11} N_{11} - \gamma_{11} N_{11} N_{00} \quad (5.6)$$

Hierbei steht N_{11} für die Anzahl der NO-Paare, die pro Oberflächeneinheit adsorbiert sind, p steht für den Druck in der Gasphase, α_{11} beschreibt den Photoadsorptionskoeffizienten, β_{11} den thermischen Desorptionskoeffizienten des NO und γ_{11} beschreibt den Photodesorptionskoeffizienten. Θ_1 gibt den Bedeckungsgrad an physisorbierten NO-Molekülen an. Gleichung (5.6) berücksichtigt die Annahme, dass ein NO-Paar nur dann adsorbiert werden kann, wenn ein Ladungsträger eines freien Elektron/Loch-Paares (\tilde{N}_{00}^*) bereits von einem physisorbierten NO-Molekül stabilisiert wird und dieses somit dessen Lebensdauer erhöht. Innerhalb dieser, im Vergleich zu freien Elektron/Loch-Paaren nun

verlängerten Lebensdauer kann ein zweites NO aus der Gasphase adsorbiert werden, um mit dem bereits physisorbierten NO ein photoadsorbiertes NO-Paar auf der Oberfläche zu bilden. Aufgrund der hohen Desorptionsenergie von 150 kJ/mol, kann die thermische Desorption gegenüber der Photodesorption vernachlässigt werden, so dass

$$\beta_{11}N_{11} \ll \gamma_{11}N_{11}N_{00} \quad (5.7)$$

gilt. Weiterhin kann eine Photodesorption nur dann stattfinden, wenn ein Elektron/Loch-Paar, das von zwei NO-Molekülen stabilisiert wird, von einem anderen Elektron/Loch-Paar neutralisiert wird (5.5). Für stationäre Bedingungen folgt aus Glg. (5.6) und (5.7):

$$\alpha_{11}\Theta_1 p \tilde{N}_{00}^* = \gamma_{11}N_{11}N_{00} \quad (5.8)$$

Da ebenfalls gilt

$$\tilde{N}_{00}^* = N_{00}^* - N_{11} \quad (5.9)$$

erhält man aus Gl. (5.8) die folgende Beziehung:

$$\alpha_{11}\Theta_1 p \cdot N_{00}^* - \alpha_{11}\Theta_1 p \cdot N_{11} = \gamma_{11}N_{11}N_{00} \quad (5.10)$$

Umformen von (5.10) ergibt unter Einbeziehung von Glg. (5.3) und (5.4)

$$N_{11} = N_{00}^* \cdot \frac{\kappa\Theta_1 p}{N_{00} + \kappa\Theta_1 p} \quad (5.11)$$

wobei die Abkürzung

$$\kappa = \frac{\alpha_{11}}{\gamma_{11}} \quad (5.12)$$

verwendet wird. Unter der Annahme, dass die adsorbierten NO-Paare isoliert voneinander sind und keine lateralen Wechselwirkungen ausüben, kann die Zahl der adsorbierten NO-Moleküle n_{ad} in Mol pro Gramm Titandioxid durch Gl. (5.13) beschrieben werden

$$N_A \cdot n_{ad} = 2N_{11} \cdot S \quad (5.13)$$

wobei S für die BET-Oberfläche des Halbleitermaterials steht. Berücksichtigung der Gleichungen (5.3), (5.5) und (5.11) liefert:

$$N_A \cdot n_{ad} = 2a\beta k^* \tau l \cdot \frac{\kappa \Theta_1 p}{\beta k^* \tau l + \kappa \Theta_1 p} S \quad (5.14)$$

Da der Bedeckungsgrad der physisorbierten NO-Moleküle unter den gegebenen experimentellen Bedingungen sehr gering ist, gilt für diesen (5.15)

$$\Theta_1 = bp \quad (5.15)$$

wobei b den Physisorptionskoeffizienten angibt. Unter Verwendung der Abkürzung

$$B = \kappa b \quad (5.16)$$

erhält man für die Photoadsorptionsisotherme von Stickstoffmonoxid an einer Halbleiteroberfläche:

$$N_A \cdot n_{ad} = 2a\beta k^* \tau l S \cdot \frac{Bp^2}{\beta k^* \tau l + Bp^2} \quad (5.17)$$

Der in (5.16) definierte und in (5.17) verwendete Koeffizient B ist Abhängig von der Temperatur, nicht jedoch von der Lichtintensität, während das Produkt

$$D = \beta k^* \tau \quad (5.18)$$

eine von der Temperatur und der Intensität unabhängige Größe darstellt. Einbeziehen von Glg. (5.18) in Glg. (5.17) und Umformen in eine Geradengleichung gibt:

$$\frac{p^2}{n_{ad}} = \frac{N_A}{2aSB} + \frac{p^2 N_A}{2aDIS} \quad (5.19)$$

Die Auftragung der Messwerte in der Form p^2/n gegen p^2 sollte eine Gerade liefern, bei der die Steigung nur von der Intensität, und der y-Achsenabschnitt nur von der Temperatur abhängt. Wie aus Abbildung 5.6 zu erkennen ist, ergibt die Auftragung der in Abb. 5.5

dargestellten Messwerte für die Photoadsorption gemäß Gleichung (5.19) tatsächlich eine Gerade, für die man mittels linearer Regression einen Regressionskoeffizienten von 0,999 bestimmen kann.

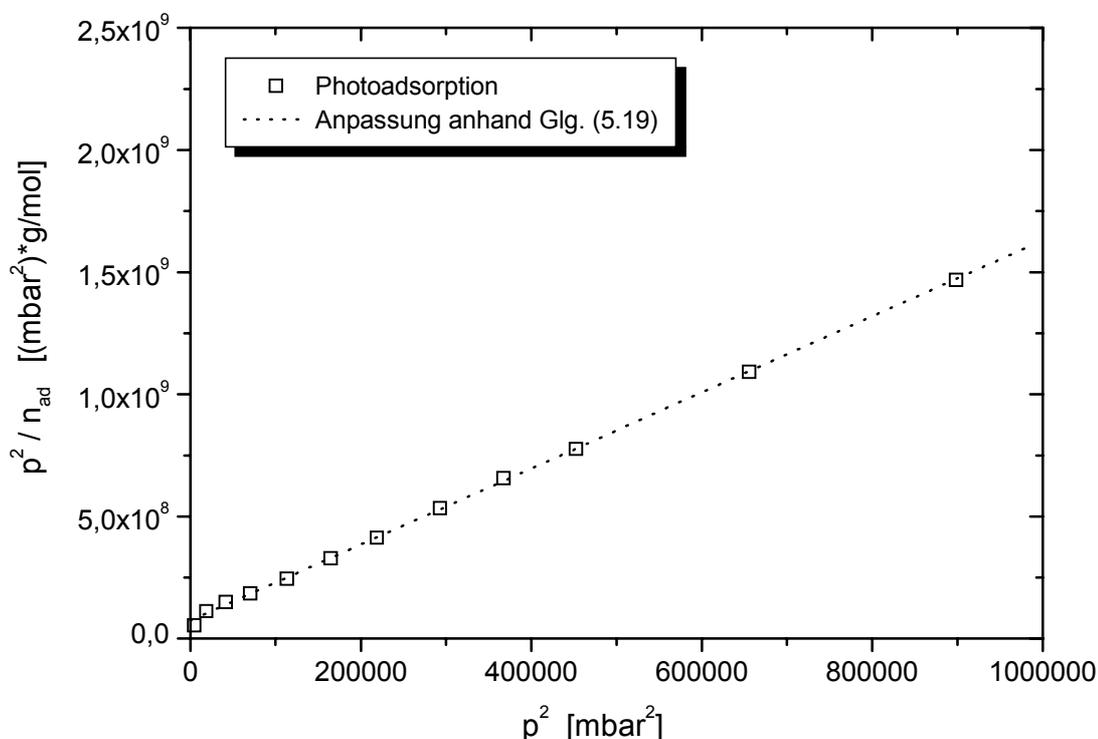


Abb. 5.6: Auftragung der Messwerte für die Photoadsorption von NO an TiO₂ gemäß Gleichung (5.19) (T=35° C, Lampen: TL 8W/08)

Im Folgenden wurden von *de Buhr* Adsorptionsmessungen bei verschiedener Lichtintensität und bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, um die allgemeine Gültigkeit von Gleichung (5.19) mit den dabei erhaltenen Ergebnisse zu prüfen [63].

Zur Realisierung verschiedener Lichtintensitäten wurde die Lampenanzahl variiert. Unter der Voraussetzung, dass die verwendeten Lampen (TL 8W/08) alle die gleiche Strahlungsintensität besitzen und der Photokatalysator gleichmäßig ausgeleuchtet wird, sollte auf diese Weise eine einfache und effektive Veränderung der eingestrahelten Intensität möglich sein. Eine analoge Vorgehensweise zur Veränderung der Lichtintensität findet sich beispielsweise bei [67]. Die Adsorptionsmessungen zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wurden mit einem Edelstahl-Probengefäß durchgeführt, das mittels einer Heizplatte temperiert werden kann [63]. Ferner kam eine D2-Lampe der Fa. Osram zum Einsatz.

Die Photoadsorptionsisothermen für NO an Titandioxid bei verschiedenen Lichtintensitäten und bei verschiedenen Temperaturen sind zunächst in den Abbildungen 5.7 und 5.8 dargestellt.

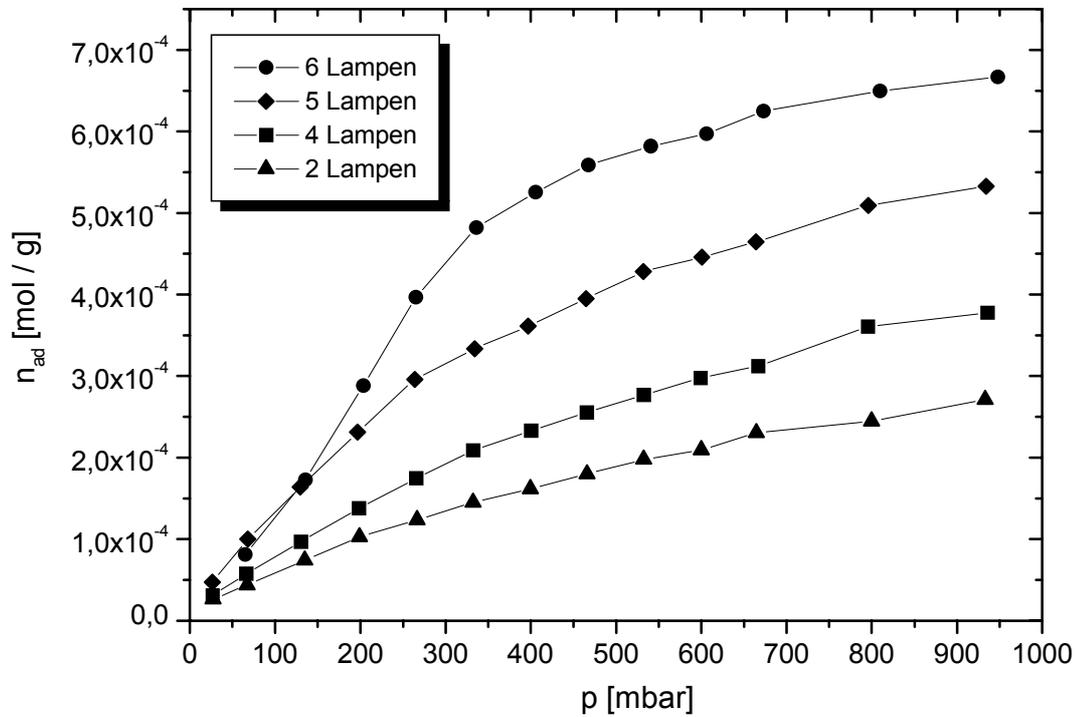


Abb. 5.7: Adsorptionsisothermen für die Photoadsorption von NO an TiO₂ bei verschiedenen Lichtintensitäten ($T=35^{\circ}\text{C}$, Lampe(n) TL 8W/08) [71]

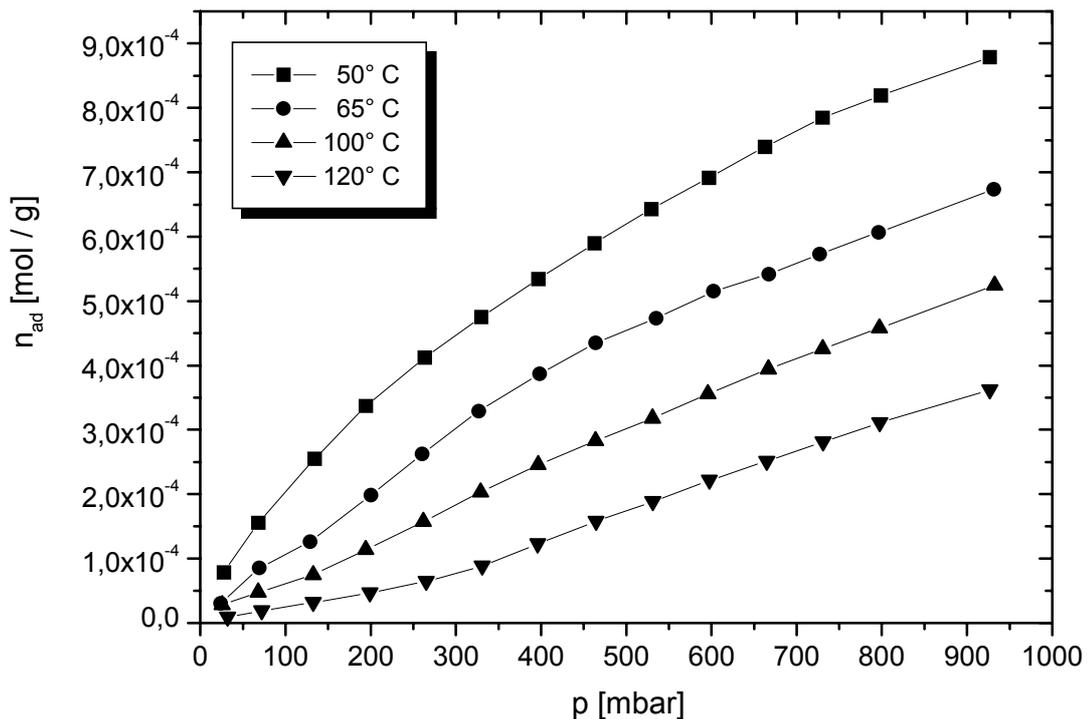


Abb. 5.8: Adsorptionsisothermen für die Photoadsorption von NO an TiO₂ bei verschiedenen Temperaturen (Lampe Osram D2) [72]

Die adsorbierte Stoffmenge n_{ad} nimmt demnach mit steigender Lichtintensität zu bzw. innerhalb des untersuchten Temperaturintervalls mit steigender Temperatur ab. Zur Überprüfung der o. a. Gleichung (5.19) werden wiederum die Messwerte in der Form p^2/n gegen p^2 aufgetragen.

Da die Steigung nur von der Intensität des eingestrahlt Lichts abhängt, sollten sich die aus den Messwerten erhaltenen Geraden lediglich in ihrer Steigung unterscheiden, der y-Achsenabschnitt sollte für die vier Messungen identisch sein.

Bei den Photoadsorptionsmessungen bei verschiedenen Temperaturen sollten die durch Auftragung nach (5.19) erhaltenen Geraden parallel verschoben sein, also die gleiche Steigung besitzen, sich jedoch in ihrem y-Achsenabschnitt voneinander unterscheiden.

In Abb. 5.9 sind zunächst die Messwerte für die Photoadsorption bei verschiedenen Lichtintensitäten, in Abb. 5.10 die Messwerte für die Photoadsorptionsisothermen bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

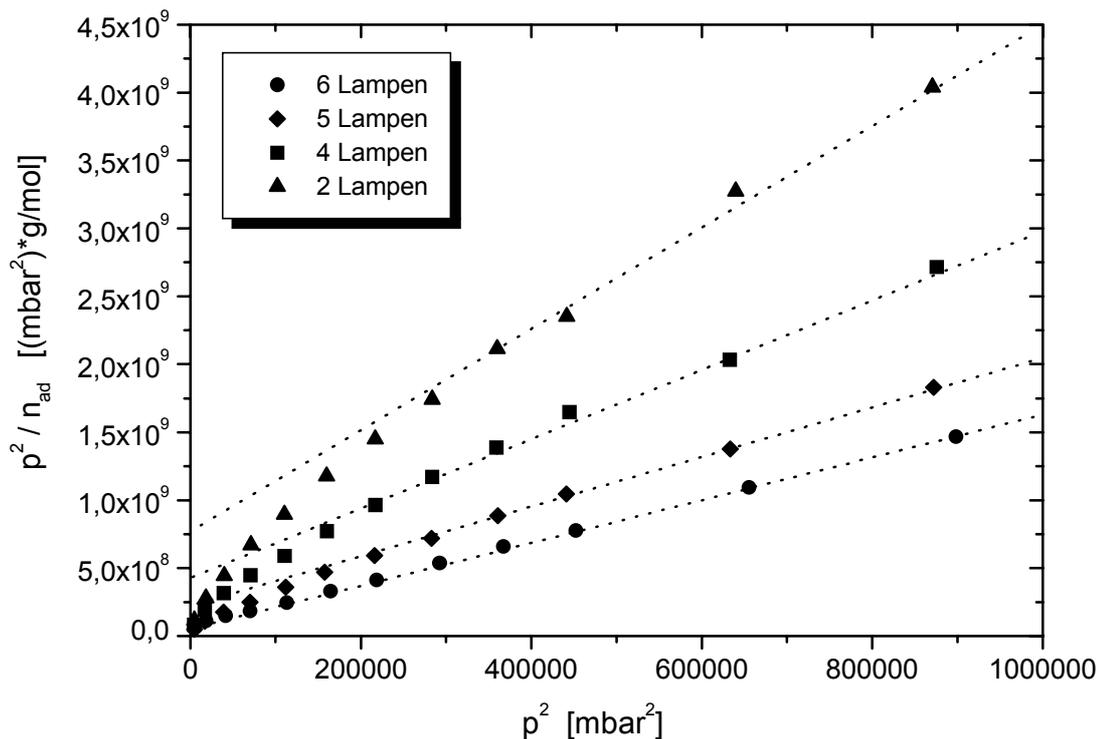


Abb. 5.9: Auftragung der Messwerte für die Photoadsorption von NO an TiO_2 gemäß Gleichung (5.19) bei verschiedenen Lichtintensitäten ($T=35^\circ C$, Lampen: TL 8W/08)

Während man für hohe Lichtintensitäten durch Auftragung der Messwerte in der Form p^2/n gegen p^2 tatsächlich eine Gerade erhält, kommt es mit kleiner werdender Intensität zu Abweichungen. Während es bei der Messung unter Verwendung von 5 Lampen unterhalb eines p^2 -Wertes von ca. 10000 zu einer Abweichung vom linearen Verlauf kommt, tritt diese Abweichung bei der Messung mit vier Lampen bei $p^2 \approx 20000$; bei der Messung mit lediglich zwei Lampen unterhalb eines p^2 -Wertes von ca. 30000 auf. Des Weiteren besitzen die an die Messwerte angepassten Geraden nicht den gleichen y-Achsenabschnitt.

Es kommt somit zu Abweichungen von einem linearen Verlauf für geringe Intensitäten bei kleinen Drücken, d. h. wenn die adsorbierte Stoffmenge sehr gering ist. Daraus kann man folgern, dass es auch bei den Photoadsorptionsmessungen bei verschiedenen Temperaturen mit steigender Temperatur zu Abweichungen von einem linearen Verlauf kommen sollte. Abbildung 5.10 zeigt, dass dieses tatsächlich der Fall ist.

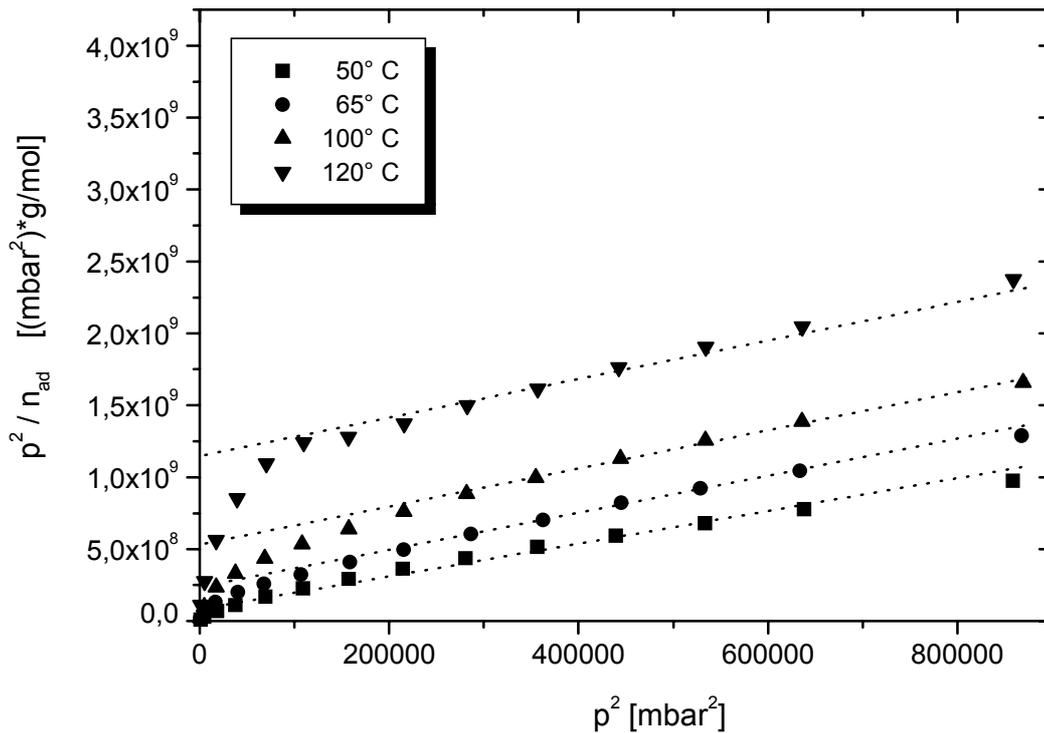


Abb. 5.10: Auftragung der Messwerte für die Photoadsorption von NO an TiO_2 gemäß Gleichung (5.19) bei verschiedenen Temperaturen (Lampe: Osram D2)

Zwar besitzen die durch entsprechende Auftragung der Messwerte erhaltenen Geraden die gleiche Steigung und unterscheiden sich lediglich in ihrem y-Achsenabschnitt, jedoch gilt auch für die Messungen bei verschiedenen Temperaturen, dass es zu einem abweichenden Verhalten vom linearen Verlauf kommt, wenn die adsorbierte Stoffmenge sehr gering ist. Dieses ist der Fall bei kleinen Drücken und sehr hoher Temperatur.

Eine Ursache für die Nicht-Übereinstimmung von Theorie und experimentellen Messwerten für kleine Drücke, kleine Intensitäten und hohe Temperaturen könnte die Existenz von *traps* an der Oberfläche sein. Da diese *traps* einzelne Ladungsträger eines generierten Elektron/Loch-Paares stabilisieren können, können sie mit physisorbierten NO-Molekülen verglichen werden. Anstatt zur Ausbildung von chemisorbierten NO/NO-Paaren kommt es zur Bildung von *trap*/NO-Paaren. Demnach muss vorausgesetzt werden, dass es verschiedene Plätze für die Photoadsorption von NO an einer Titandioxid-Oberfläche gibt.

Das Modell zur Beschreibung der Photoadsorption, Gleichung (5.17), muss deshalb um einen Ausdruck erweitert werden, der die Existenz von *traps* als besonderen

Adsorptionsplatz für NO berücksichtigt. Unter der Annahme, dass alle *traps* identisch sind, ergibt sich für die Anzahl an *traps* pro Flächeneinheit, N_2^0 :

$$N_{20} + \tilde{N}_{20} = N_2^0 \quad (5.20)$$

wobei N_{20} die Anzahl der *traps* ist, die ein Elektron/Loch-Paar stabilisieren; und \tilde{N}_{20} beschreibt die Anzahl an *traps*, die nicht mit Ladungsträgern wechselwirken. Definiert man

$$\Theta_2 = \frac{\tilde{N}_{20}}{N_2^0} \quad (5.21)$$

so ergibt sich für die Anzahl an *traps*, die einen Ladungsträger stabilisieren, die folgende Gleichung (5.22):

$$\frac{dN_{20}}{dt} = a^* \beta k^* l \cdot \Theta_2 - \frac{1}{\tau_{20}} N_{20} \quad (5.22)$$

Hierin steht τ_{20} für die mittlere Lebensdauer eines *trap*/Ladungsträger-Paares. Unter stationären Bedingungen ergibt sich nach Glg. (5.22) und mit Glg. (5.20)

$$N_{20} = N_2^0 \frac{K \cdot l}{1 + K \cdot l} \quad (5.23)$$

wobei die Abkürzung

$$K = \frac{a^* \beta k^* \tau_{20}}{N_2^0} \quad (5.24)$$

verwendet wurde. Da die zeitliche Änderung der Anzahl an NO-Molekülen, die an ein Elektron/Loch-Paar adsorbieren, bei dem ein Ladungsträger durch ein *trap* stabilisiert wird durch

$$\frac{dN_{21}}{dt} = \alpha_{21} N_{20}^* p - \beta_{21} N_{21} - \gamma_{21} N_{21} N_{00} \quad (5.25)$$

beschrieben werden kann, wobei

$$N_{20}^* = N_{20} - N_{21} \quad (5.26)$$

gilt, ergibt sich für stationäre Bedingungen:

$$\alpha_{21} N_{20} p - \alpha_{21} p N_{21} - \beta_{21} N_{21} - \gamma_{21} N_{21} N_{00} = 0 \quad (5.27)$$

In Gleichung (5.27) steht β_{21} für den Koeffizienten der thermischen Desorption, γ_{21} beschreibt den Photodesorptionskoeffizienten, α_{21} den Adsorptionskoeffizienten und p beschreibt den Gasdruck. Setzt man

$$\frac{\alpha_{21}}{\beta_{21}} = E^* \quad \text{und} \quad N_{00} \frac{\gamma_{21}}{\beta_{21}} = D^* I \quad (5.28)$$

erhält man mit Gleichung (5.23)

$$N_{21} = N_2^0 \cdot \frac{K \cdot I}{1 + K \cdot I} \cdot \frac{Ep}{1 + Ep} \quad (5.29)$$

wobei die Abkürzung

$$E = \frac{E^*}{1 + D^* I} \quad (5.30)$$

verwendet wurde. Da die Gesamtzahl an Molen NO, n_{ad} , die pro Gramm Titandioxid adsorbiert werden, durch

$$n_{ad} = (2N_{11} + N_{21})S / N_A \quad (5.31)$$

beschrieben werden kann, ergibt sich für die Photoadsorptionsisotherme von NO an TiO₂ in Gegenwart von *traps* unter Berücksichtigung von (5.11) und (5.29):

$$N_A \cdot n_{ad} = 2aDIS \frac{Bp^2}{DI + Bp^2} + N_2^0 S \frac{K \cdot I}{1 + K \cdot I} \cdot \frac{Ep}{1 + Ep} \quad (5.32)$$

Für den Fall, dass die Anzahl an *traps* pro Oberflächenelement klein ist gegenüber der Anzahl an adsorbierten NO-Paaren, kann der Einfluss von *traps* auf die Photoadsorption

vernachlässigt werden. Dieses ist der Fall bei höheren Drücken, hohen Lichtintensitäten und nicht zu hohen Temperaturen. Um die Brauchbarkeit der um den Einfluss von *traps* erweiterten Adsorptionsisotherme von NO zu überprüfen, wurden Modellrechnungen mit (5.32) durchgeführt.

Unter Verwendung der in Abb. 5.11 angegebenen Werte für die entsprechenden Parameter bzw. Variablen erhält man für verschiedene Lichtintensitäten ähnliche Ergebnisse wie die in Abb. 5.9 dargestellten experimentellen Messwerte.

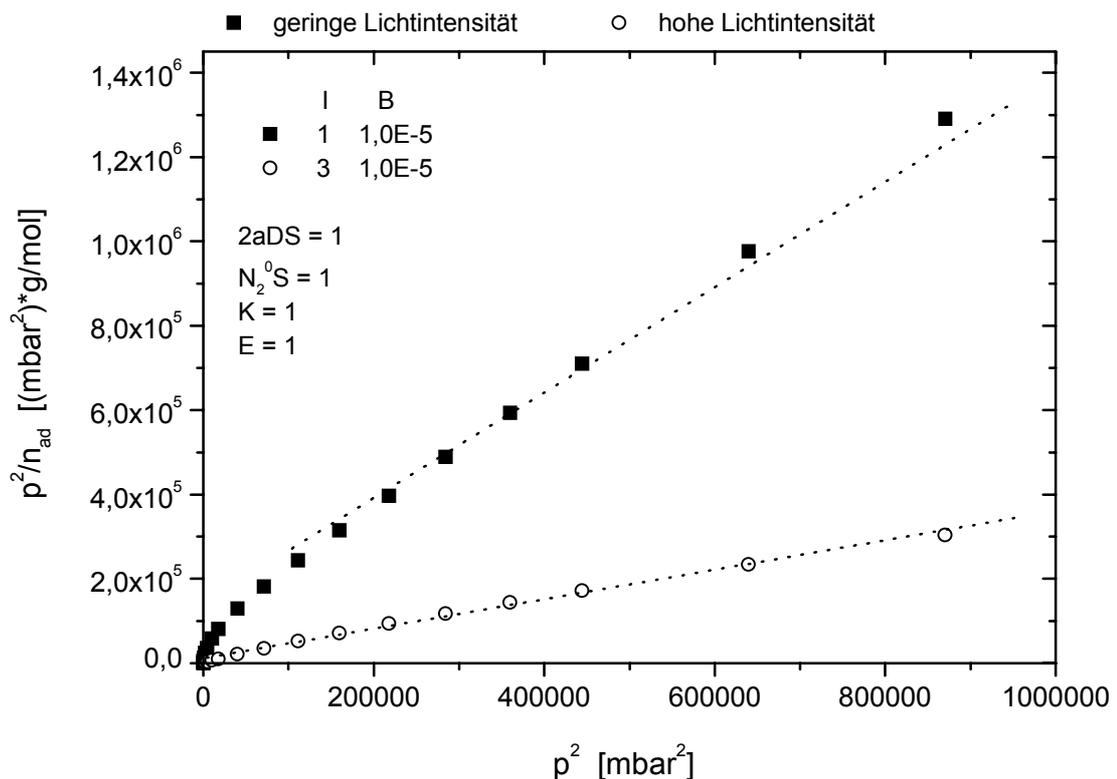


Abb. 5.11: Modellrechnung für die Photoadsorption von NO an TiO₂ gemäß Gleichung (5.32) bei verschiedenen Lichtintensitäten

Die Ergebnisse einer Modellrechnung nach (5.32) für verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 5.12 wiedergegeben. Auch hier stimmt der qualitative Verlauf mit den experimentell erhaltenen Daten überein (vgl. Abb. 5.10).

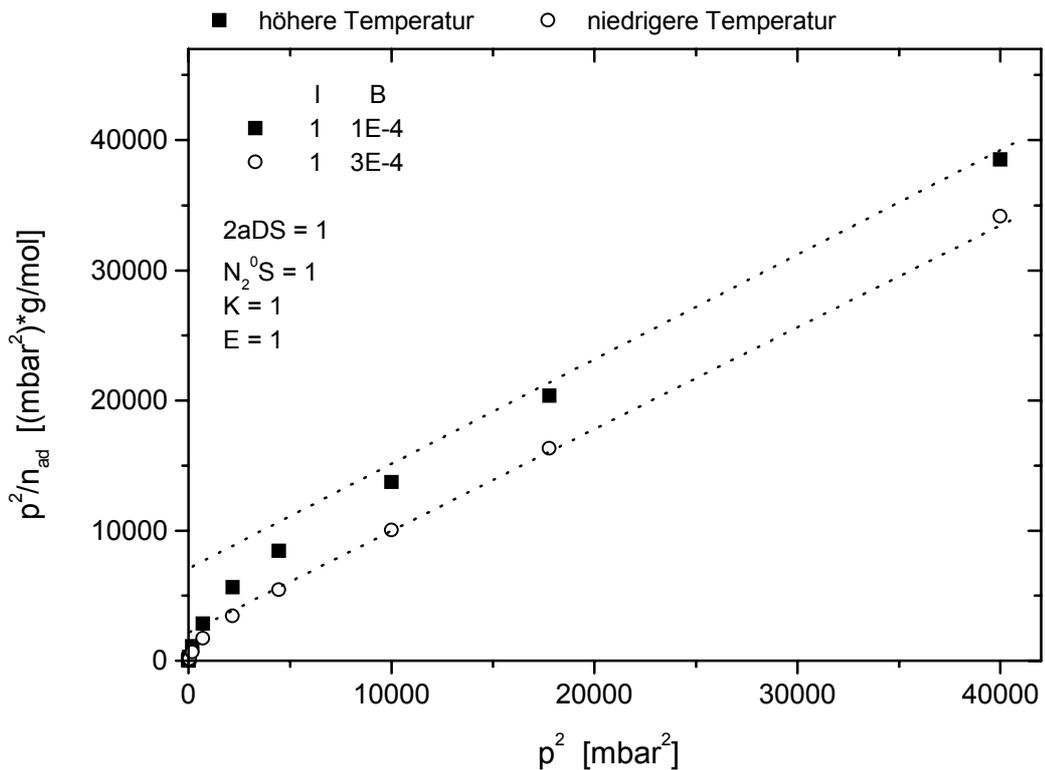


Abb. 5.12: Modellrechnung für die Photoadsorption von NO an TiO₂ gemäß Gleichung (5.32) bei verschiedenen Temperaturen

Durch Gleichung (5.19) lässt sich die Photoadsorption gut beschreiben, wenn viel NO adsorbiert wird. Deutliche Abweichungen treten bei höheren Temperaturen oder bei geringer Lichtintensität auf, für die *traps* in der Oberfläche verantwortlich sind. Die Existenz von *traps*, die in der Lage sind, nur einen Ladungsträger des Elektron/Loch-Paares zu stabilisieren, muss dann bei der Beschreibung der Photoadsorption berücksichtigt werden (vgl. Gleichung (5.32)).

Traps stellen einen besonderen Adsorptionsplatz dar, der nur als Einzelplatz wirksam ist, da für die Photoadsorption nur die nicht *getrapte* Ladung zur Verfügung steht. Auf diese Weise wird die Ausbildung von Molekülpaaren verhindert, was die katalytische Aktivität einer Oberfläche erniedrigen kann. In einem Halbleiter mit hoher photokatalytischer Aktivität sollten einerseits wenige dieser *traps* vorhanden sein, da die Lebensdauer eines Elektron/Loch-Paares reziprok proportional zu dem Produkt aus Dichte der *traps* und einem trapping Koeffizienten ist (siehe auch Kap. 3.3 *Photokatalyse*). Andererseits kann ein *trap* einen Ladungsträger eines Elektron/Loch-Paares stabilisieren, der sonst nicht durch im Gasraum vorhandene Gasspezies stabilisiert werden könnte. Die nicht *getrapte* Ladung des Elektron/Loch-Paares steht für die photoassistierte Adsorption zur Verfügung.

Auf Grund der Generierung von Elektron/Loch-Paaren und deren räumlicher Nähe zueinander, kommt es zur Adsorption von Molekülpaaren. Sind dieses im Falle der Adsorptionsuntersuchungen noch Paare der gleichen Molekülspezies, so werden bei Belichtung des Photokatalysators in Gegenwart eines Reaktionsgases verschiedene Molekülspezies als reaktionsfähiges Paar adsorbiert werden, die zwei aktive Plätze belegen. Im Folgenden wird daher ein Zweier-Platz-Modell angenommen und in die weitere Diskussion mit einbezogen. Hierbei wird anhand physikalischer Größen, wie Elektronenaffinität, Ionisierungsenergie oder Kondensationsenthalpie, versucht abzuschätzen, welche Spezies die positiven und welche die negativen Ladungen stabilisieren wird.

5.2 Mechanistischer Ansatz des Zweier-Platz-Modells für die NO_x -Reduktion

Überträgt man sinngemäß die in Kap. 5.1 gewonnen Erkenntnisse auf ein Reaktionsgemisch bestehend aus NO, 6 Vol.-% O_2 und N_2 als Trägergas, so lassen sich die Ergebnisse von Kösters anhand des Zweier-Platz-Modells deuten. Bei Verwendung eines Synthesegases o. g. Zusammensetzung wurde sowohl eine photokatalytische NO-Oxidation zu NO_2 als auch eine photokatalytische NO-Reduktion zu elementarem Stickstoff und N_2O beobachtet [56].

Hierbei wurde unabhängig von der Intensität des eingestrahlen Lichts als Ergebnis von 29 Messungen eine Selektivität von 0,5 ermittelt, d. h. für jedes NO-Molekül, das oxidiert wird, wird ein NO-Molekül reduziert [78]. Betrachtet man die photokatalytische Oxidation des NO zu NO_2 , so scheint dafür folgendes mechanistisches Modell sinnvoll (Abb. 5.13).

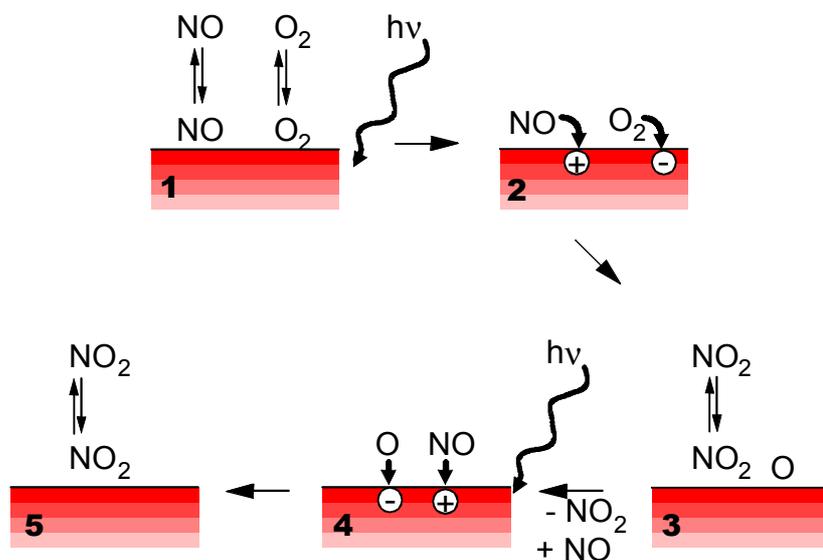


Abb. 5.13: Möglicher Mechanismus der photokatalytischen Oxidation des NO zu NO_2

Die Spezies NO und O_2 werden an der Oberfläche physisorbiert und desorbieren wiederum in die Gasphase (1). Wird durch die Einstrahlung von Licht der geeigneten Wellenlänge ein Elektron/Loch-Paar generiert, so können die Gasspezies mit den Ladungen in Wechselwirkung treten und diese stabilisieren. Dabei wird auf Grund der höheren Elektronenaffinität das Sauerstoff-Molekül die negative Ladung, und das NO-Molekül auf

Grund der im Vergleich zu Sauerstoff kleineren Ionisierungsenergie die positive Ladung stabilisieren (2). Die hierdurch gebildete O_2^- -Spezies stellt ein gutes Oxidationsmittel dar [43], die das NO^+ -Kation zu NO_2 oxidieren kann. Dabei bleibt auf der Oberfläche ein O-Atom zurück, das in weiteren Betrachtungen von besonderer Bedeutung sein wird (3). Dieses O-Atom kann nun im weiteren Verlauf durch Stabilisierung einer negativen Ladung als O^- -Spezies wiederum ein NO (4) zu NO_2 oxidieren (5), wobei es zu einer Rekombination der Ladungsträger kommt. Außerdem kann das ungeladene, nicht eine negative Ladung stabilisierende O-Atom an anderen Reaktionen teilnehmen, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll.

Auch ohne Gegenwart eines Reduktionsmittels konnte von Kösters eine NO-Reduktion beobachtet werden. Berücksichtigt man die Tatsache, dass für jedes NO-Molekül, das reduziert wird, ein NO-Molekül oxidiert wird, so scheint der in Abb. 5.14 dargestellte Mechanismus möglich, bei dem eine Reduktion erst durch die Anwesenheit von O-Atomen auf der Oberfläche möglich wird. Der hierbei zu erzielende Umsatz der NO-Reduktion liegt jedoch außerhalb jeden praktischen Interesses.

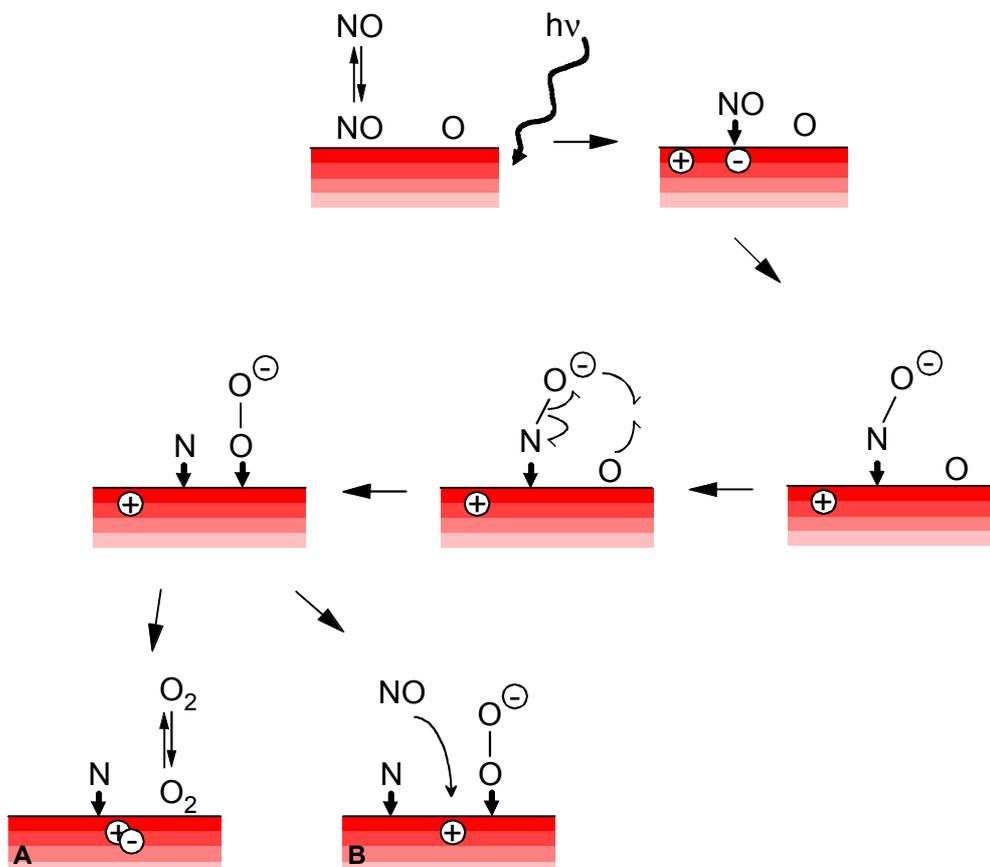


Abb. 5.14: Möglicher Mechanismus der photokatalytischen Reduktion des NO in Gegenwart von Sauerstoff

Die dabei nicht durch eine Gasspezies stabilisierte positive Ladung könnte beispielsweise durch eine Fehlstelle auf der Oberfläche stabilisiert werden (*getrapte* Ladung). Vorstellbar sind hierfür Bereiche der Oberfläche mit einem unterstöchiometrischen Sauerstoff-Gehalt, z. B. in Gegenwart von Ti^{3+} anstatt Ti^{4+} .

Im letzten Reaktionsschritt sind bei dem in Abb. 5.14 vorgeschlagenen Mechanismus zwei Möglichkeiten vorstellbar: Die O_2^- -Spezies desorbiert als molekularer Sauerstoff, wodurch es zur Rekombination der positiven und negativen Ladung kommt. Auf der Oberfläche bleibt ein Stickstoff-Atom zurück, das mit einem NO zu N_2O oder mit einem anderen Stickstoff-Atom zu N_2 reagieren kann (**A**). Daneben könnte die O_2^- -Spezies wiederum ein Stickstoffmonoxid oxidieren und durch das hierdurch verbleibende O-Atom ein weiterer Reduktionsschritt initiiert werden (**B**).

Eine Reduktion von NO in Abwesenheit von Sauerstoff konnte nicht beobachtet werden; die photokatalytische NO-Reduktion in sauerstoffreicher Umgebung stellt demnach einen scheinbaren Widerspruch dar, den es im Weiteren genauer zu untersuchen gilt.

Durch die Zugabe eines Kohlenwasserstoffes als Reduktionsmittels, kann die Geschwindigkeit der NO- bzw. der NO_x -Reduktion bei den gegebenen Bedingungen um den Faktor 15 erhöht werden [78]. Dabei wird der Kohlenwasserstoff (neben NO_2) durch O_2 praktisch vollständig oxidiert. Ein möglicher Mechanismus der photokatalytischen Propan-Oxidation ist in Abb. 5.15 (Oxidation zunächst zum Aldehyd) und in Abb. 5.16 dargestellt (Oxidation des Aldehyds bis zur Verkürzung der C-Kette durch CO_2 -Abspaltung). Hierbei verbleiben O-Atome auf der Oberfläche, die für die NO-Reduktion benötigt werden. Zwar besitzt NO_2 im Vergleich zu Sauerstoff eine um den Faktor 5 höhere Elektronenaffinität und sollte deshalb bevorzugt die negativen Ladungen auf der Oberfläche stabilisieren, jedoch stehen in dem Reaktionssystem maximal 100 ppm NO_2 einem Überschuss von 6 Vol.-% O_2 gegenüber, so dass davon ausgegangen werden kann, dass ein erheblich größerer Anteil des Kohlenwasserstoffs durch Sauerstoff oxidiert wird.

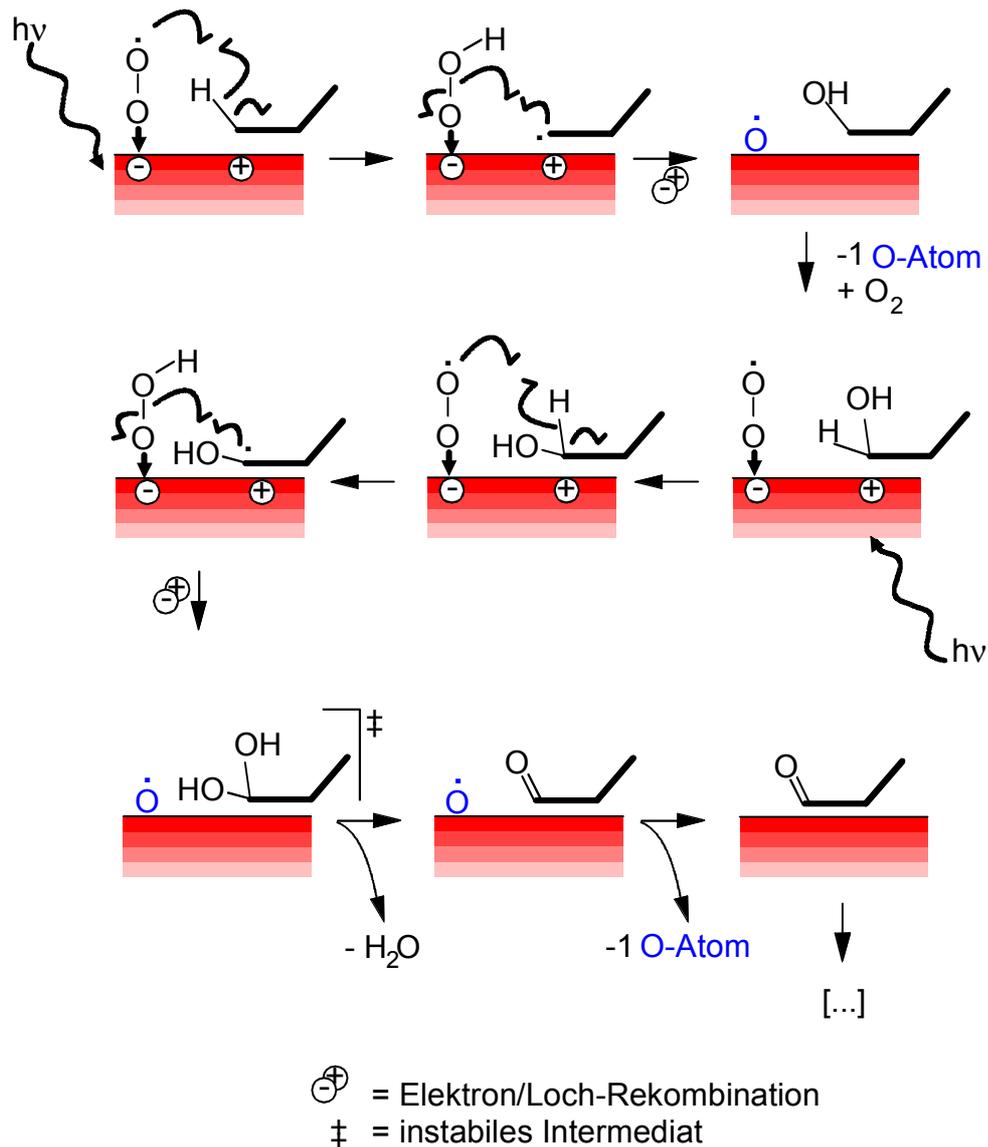


Abb. 5.15: Möglicher Mechanismus der photokatalytischen Kohlenwasserstoff-Oxidation am Beispiel des Propan (bis zum Aldehyd)

Zunächst wird das auf der Oberfläche physisorbierte Propan (bzgl. der Adsorption von Propan vgl. Kap. 5.1) durch Sauerstoff bzw. photoadsorbierte O_2^- -Spezies unter Wasserabspaltung zum Aldehyd oxidiert, wobei mehrere O-Atome auf der Oberfläche zurückbleiben, die entweder in Form einer O^- -Spezies den Kohlenwasserstoff weiter oxidieren, oder für die NO-Reduktion gemäß Abb. 5.14 genutzt werden können. Tatsächlich konnte *Kleinschmidt* bei Untersuchungen zur Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen Aldehyde und Ketone als Zwischenprodukte analysieren [50]. Diese Zwischenprodukte werden nun weiter oxidiert, wobei es durch Spaltung oder CO_2 -Abgabe zum Abbau der C-Kette bis hin zur Totaloxidation kommt. Hierbei kann nach Berichten von *Ollis et al.* bei C_1 - und C_2 -Alkanen sowie bei C_2 bis C_4 -Alkenen von einer Totaloxidation ausgegangen werden,

während bei länger-kettigen HC-Verbindungen vermehrt auch Partialoxidationsprodukte messbar werden [43].

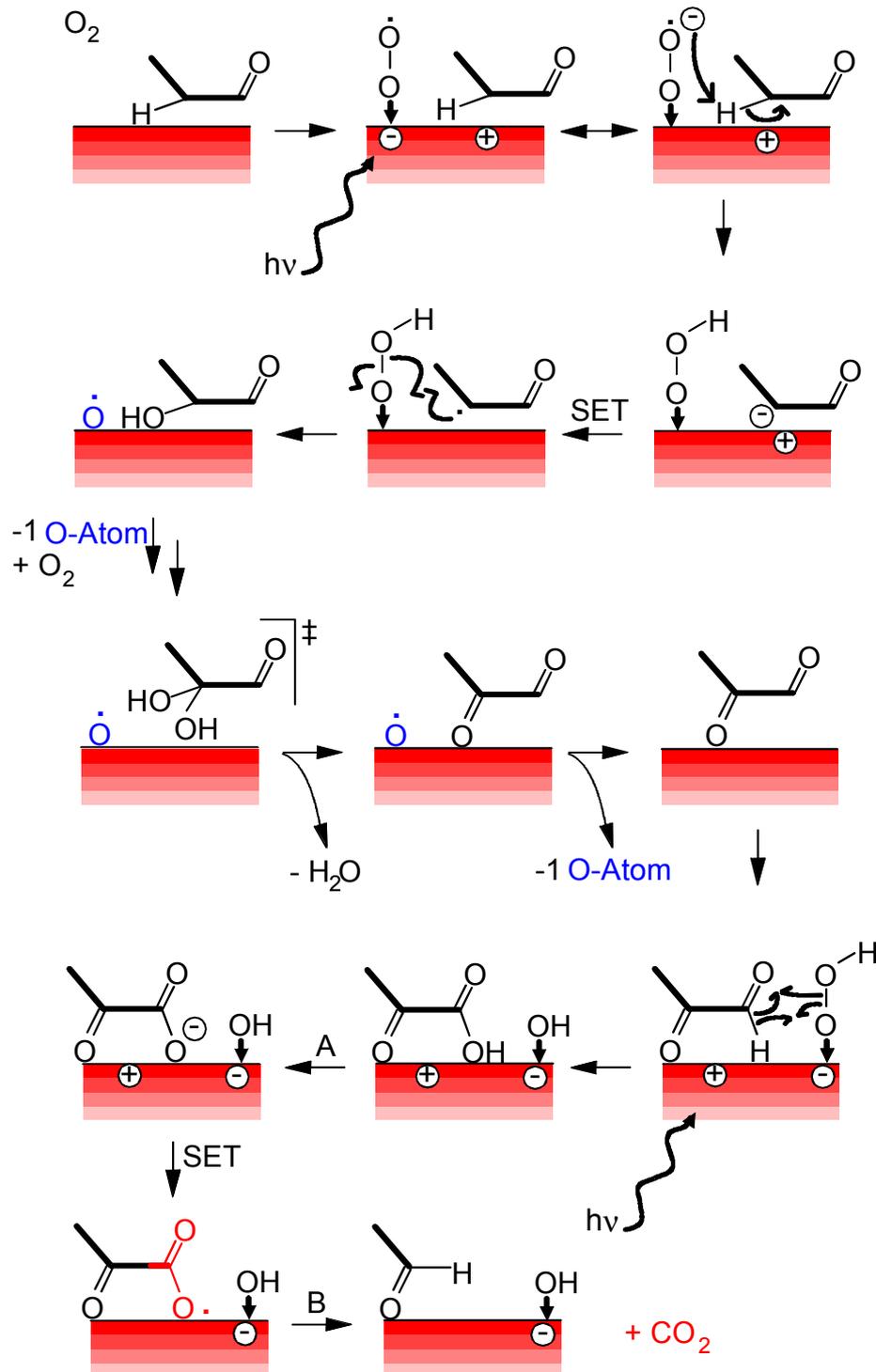


Abb. 5.16: Möglicher Mechanismus der photokatalytischen Kohlenwasserstoff-Oxidation am Beispiel des Propans (vom C_3 -Aldehyd bis zur Verkürzung der C-Kette um ein C-Atom); SET: single electron transfer

Die dabei auf der Oberfläche verbleibende OH⁻-Spezies kann wiederum einen physisorbierten Kohlenwasserstoff nucleophil angreifen und diesen zum Alkohol oxidieren.

Folgende bisherige Ergebnisse lassen sich mit dem aufgestellten Mechanismus erklären: Auch ohne Anwesenheit von Kohlenwasserstoff als Reduktionsmittel ist eine Reduktion des NO zu beobachten. Diese allerdings nur in Gegenwart von Sauerstoff. Die Selektivität hierfür beträgt, unabhängig von der Lichtintensität 0,5. Hierfür sind vermutlich O-Atome auf der Katalysatoroberfläche verantwortlich.

Eine Zugabe von Kohlenwasserstoff zum Reaktionssystem erhöht die NO-Reduktion drastisch, wobei die einzelnen Kohlenwasserstoff-Moleküle praktisch vollständig zu CO₂ und Wasser oxidiert werden. Hierbei werden vermehrt O-Atome gebildet, die dann auch für den Reduktionsschritt zur Verfügung stehen. Zwar adsorbiert der Kohlenwasserstoff relativ gut an Titandioxid, jedoch kann er in Abhängigkeit seiner chemischen Natur nur mit positiven Ladungsträgern (Alkene) wechselwirken, bzw. wechselwirkt nicht mit Ladungsträgern (Alkane). Somit sollten negative Ladungsträger für die in Abb 5.14 postulierte NO-Reduktion zur Verfügung stehen,

Das Zweier-Platz-Modell berücksichtigt zu jedem Zeitpunkt die Elektroneutralitätsbedingung, da die Ladungsträger stets als räumliches Paar auf der Oberfläche vorliegen. Eine photokatalytische Reaktion kann anhand des aufgestellten Mechanismus in den Abb. 5.13 bis 5.16 als eine durch chemische Reaktion vermittelte Rekombination von Elektron/Loch-Paaren verstanden werden.

Nach dem hier aufgestellten Mechanismus, sollte demnach eine HC-Oxidation unabhängig vom NO_x-Gehalt im Synthesegas sein, da der Kohlenwasserstoff in Gegenwart von Sauerstoff hauptsächlich durch diesen oxidiert wird, wobei Sauerstoff-Atome auf der Oberfläche zurückbleiben. Die NO_x-Reduktion sollte hingegen vom HC-Gehalt im Reaktionssystem abhängen, wobei mit steigendem HC-Gehalt eine höhere NO_x-Reduktion zu beobachten sein sollte. Dieses kann dadurch begründet werden, dass die Anzahl der auf der Oberfläche generierten O-Atome vom HC-Gehalt abhängig ist. Längerkettige Kohlenwasserstoffe erzeugen bei der Totaloxidation mehr O-Atome auf der Oberfläche, so dass sie für die NO_x-Reduktion geeigneter erscheinen, als ihre kürzerkettigen Homologen. Auf Grund der Tatsache, dass NO₂ photochemisch in der Gasphase zu NO und O₂ zerfällt (vgl. Gl. (3.6)), sollte die NO_x-Reduktion unabhängig davon sein, ob im Synthesegas NO oder NO₂ vorliegt.

Im Folgenden sollen diese, sich aus dem oben erläuterten Mechanismus ergebenden Hypothesen bei der photokatalytischen NO_x-Reduktion in Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffs untersucht werden und die gewonnenen Erkenntnisse den Mechanismus

verfeinern bzw. untermauern. Da der Kohlenwasserstoff nach dem oben beschriebenen Modell nicht direkt als Reduktionsmittel in die Stickoxid-Reduktion eingreift, sondern nur die für die Reduktion benötigten O-Atom bereitstellt, kann er als *Reduktionsvermittler* angesehen werden.

Betrachtet man das Reaktionssystem Propan / NO / 6 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂ so findet man, dass der Kohlenwasserstoff-Umsatz tatsächlich nicht von dem NO-Gehalt abhängig ist. In Abb. 5.17 sind die Ergebnisse zweier Messungen dargestellt.

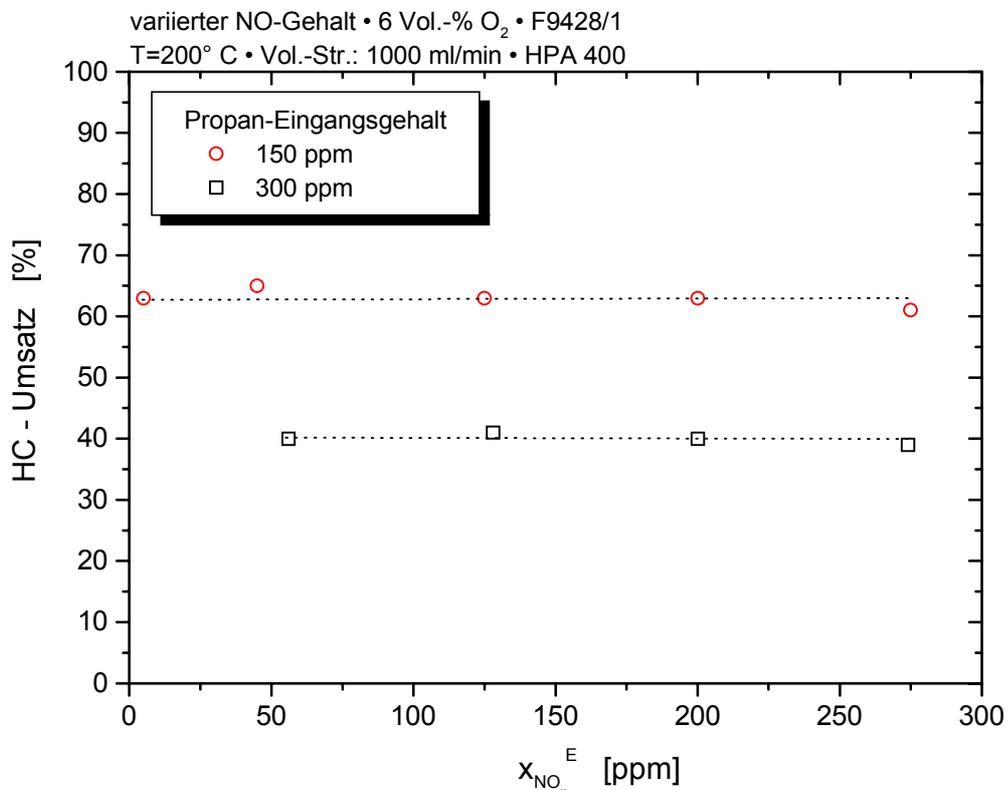


Abb. 5.17: Umsatz der photokatalytischen Propan-Oxidation in Abhängigkeit des NO-Gehaltes im Reaktorablauf für zwei verschiedene HC-Eingangsgehalte (Reaktionssystem Propan / NO / 6 Vol.-% O₂ / TiO₂)

Bei konstantem HC-Zulaufgehalt findet man in dem untersuchten Bereich keine Abhängigkeit des Propan-Umsatzes vom NO_x-Gehalt. Hierbei liegt der HC-Umsatz bei höherem Zulaufgehalt (300 ppm) niedriger, als bei geringem Zulaufgehalt (150 ppm). Dieses überrascht nicht, denn wie in Kap. 5.1 erläutert, adsorbieren Kohlenwasserstoffe – auch ohne Stabilisierung von Ladungsträgern – recht gut an der TiO₂-Oberfläche, so dass

Sauerstoff mit Propan-Molekülen um freie Plätze an der Oberfläche in der Nähe von negativen Ladungsträgern konkurrieren muss.

Weiterhin stützt dieses Ergebnis den oben vorgeschlagenen Mechanismus, da sich die Anwesenheit von NO und NO₂ im Reaktionssystem in einem Größenordnungsbereich entsprechend dem Gehalt in einem realen Abgas nicht auf die HC-Oxidation auswirkt. Somit muss davon ausgegangen werden, dass hauptsächlich Sauerstoff für die Oxidation des Kohlenwasserstoffs verantwortlich ist. Hierbei wird eine nucleophile Spezies des photoadsorbierten Sauerstoffs, beispielsweise O₂⁻, den physisorbierten Kohlenwasserstoff angreifen. Dieser kann jedoch, abhängig von seinen chemischen Eigenschaften, nicht nur an der Oberfläche physisorbiert sein, sondern auch in Folge von Wechselwirkungen mit positiven Ladungen chemisorbiert sein [50][66].

Führt man Messungen in dem gleichen Reaktionssystem mit verschiedenen Kohlenwasserstoff-Gehalten bei einem festen NO- bzw. NO_x-Gehalt im Reaktorzulauf durch, so hat dieses einen Einfluss auf den NO_x-Umsatz, auf den im nächsten Kapitel 5.3 *Einfluss der Kohlenwasserstoffe auf die photokatalytische NO_x-Reduktion* näher eingegangen werden soll.

5.3 Einfluss der Kohlenwasserstoffe auf die photokatalytische NO_x-Reduktion

Da der Kohlenwasserstoff (im Folgenden auch als „HC“ bezeichnet) in dem Reaktionssystem HC / NO / O₂ / N₂ / TiO₂ die die Reduktion vermittelnde Komponente darstellt, sollte sich der HC-Gehalt direkt auf die NO_x-Reduktion auswirken. Denn unter Annahme des in den Abb. 5.15 und 5.16 dargestellten Mechanismus werden in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen durch die photokatalytische HC-Verbrennung mehr O-Atome auf der Oberfläche generiert, die im Folgenden entweder den Kohlenwasserstoff weiter oxidieren können (O⁻-Spezies), oder für die NO_x-Reduktion zur Verfügung stehen (O-Atom). Dabei sollten um so mehr O-Atome gebildet werden, je höher der HC-Gehalt und je längerkettiger der Kohlenwasserstoff ist. Aus diesem Grund werden beim Vergleich verschiedener Kohlenwasserstoffe nicht der HC-Gehalt, sondern der C1-Gehalt (ppm) angegeben, der die Anzahl der Kohlenstoff-Atome pro einer Million Teilchen angibt.

Die durch die HC-Oxidation gebildeten Sauerstoff-Atome können dann den Kohlenwasserstoff weiter oxidieren oder NO reduzieren (s. S. 67). Da für die Oxidation des Kohlenwasserstoffs weiterhin Sauerstoff benötigt wird, sollte sich auch der Sauerstoff-Gehalt auf die Stickoxid-Reduktion auswirken.

Im Abgas von PKW-Dieselmotoren liegen in der Regel 2 bis 18 Vol.-% Sauerstoff und 50 bis 500 ppm C1 in Form von u. a. Alkanen, Alkenen, Aldehyden, Ketonen sowie Aromaten vor, die nach heutigem Stand der Technik durch Sekundärmaßnahmen zu CO₂ und Wasser oxidiert werden können („Oxi-Kat“) [8][79]. Auch photokatalytisch lassen sich Kohlenwasserstoffe nach Untersuchungen von *Kleinschmidt* vollständig oxidieren [80], wobei je nach chemischer Natur des Kohlenwasserstoffs Alkohole sowie Aldehyde und Ketone als Zwischenprodukte auftreten [43][67].

Alle im Rahmen der Photoadsorptionsmessungen untersuchten Kohlenwasserstoffe (Propan, Propen, *n*-Butan, 1-Buten, *cis*-2-Buten) zeigen auch ohne Einstrahlung von Licht eine hohe Tendenz zur Physisorption an Titandioxid (Kap. 5.1), so dass weiterhin zu untersuchen ist, ob es bei zu hoher Belegung der Oberfläche zu reversiblen oder irreversiblen Blockierungen kommen kann.

Für die weiteren Messungen zur Untersuchung des HC-Einflusses wurden hauptsächlich Propan und Propen verwendet. Beide Kohlenwasserstoffe gehören zur Gruppe der zehn anteilsgrößten HC-Komponenten im Abgas eines Dieselmotors, wobei

Alkene mit nahezu 30 Massen-% die am häufigsten auftretende Verbindungsklasse darstellen [79].

Zunächst ist in Abb. 5.18 der NO_x -Umsatz in Gegenwart von Propan für verschiedene Sauerstoff-Gehalte für das Reaktionssystem 300 ppm Propan / 300 ppm NO / O_2 / N_2 / TiO_2 dargestellt.

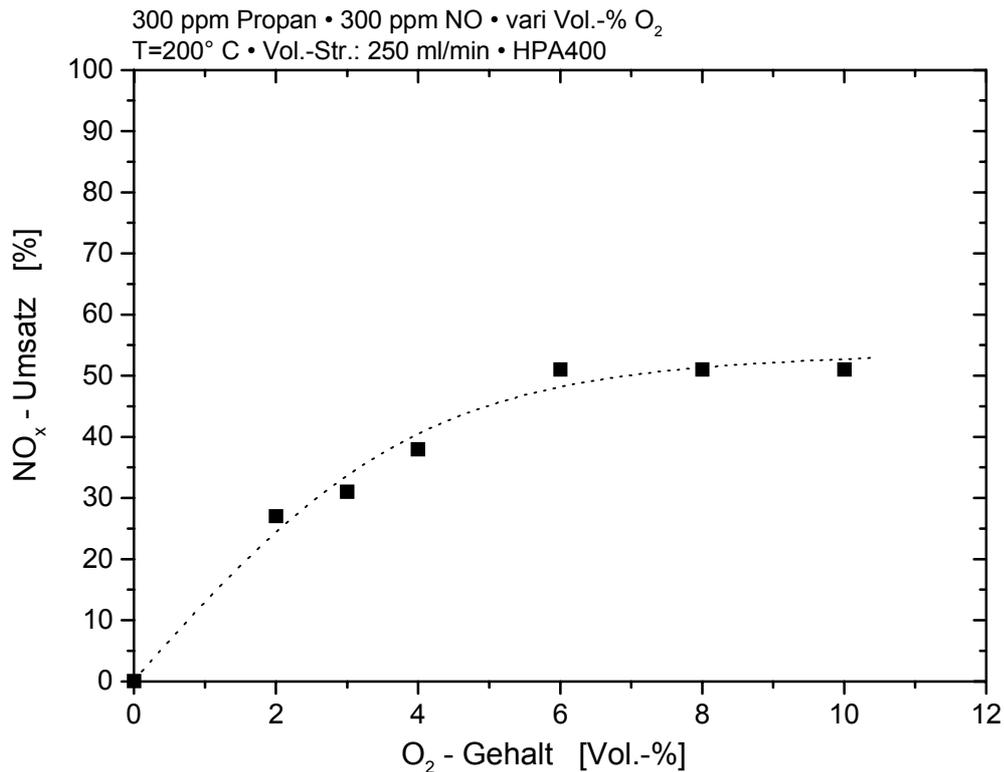


Abb. 5.18: Stickoxid-Umsatz als Funktion des Sauerstoff-Gehalts für das Reaktionssystem 300 ppm Propan / 300 ppm NO / O_2 / N_2 / TiO_2

Der NO_x -Umsatz steigt mit zunehmendem Sauerstoff-Gehalt an, bis sich bei einem O_2 -Gehalt von ca. 6 Vol.-% ein konstanter Wert einstellt. Dieses sollte nach dem in Abb. 5.15 vorgeschlagenen Mechanismus tatsächlich so sein, da sich durch einen höheren Sauerstoff-Gehalt mehr Kohlenwasserstoff-Moleküle oxidieren lassen, die für die NO_x -Reduktion benötigte O-Atome auf der Oberfläche generieren. In Abwesenheit von Sauerstoff ist keine NO_x -Reduktion zu beobachten. Weiterhin lassen sich Kohlenwasserstoffe nicht durch NO in Abwesenheit von Sauerstoff photokatalytisch oxidieren. Die Notwendigkeit der Anwesenheit von Sauerstoff zur NO_x -Reduktion mittels HC wurde auch bei anderen

Abgasnachbehandlungsverfahren festgestellt. So wurde von *Engler et al.* bei Verwendung eines Pt/Zeolith-Katalysators keine NO_x -Reduktion in Abwesenheit von O_2 beobachtet [81].

Jedoch ist anzumerken, dass der Einfluss des Sauerstoffs auf die NO_x -Reduktion stark von den Betriebsbedingungen abhängt. So hat *Haeger* [49] beispielsweise bei tiefen Temperaturen zwischen 0 und 50° C eine Umsatz senkende Wirkung mit zunehmendem Sauerstoff-Gehalt festgestellt. Hierbei wurde ein zu Abb. 4.2 vergleichbarer Photoreaktor und ebenfalls TiO_2 als Photokatalysator verwendet.

Da bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen ab 6 Vol.-% O_2 kein Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Stickoxid-Reduktion erkennbar ist, wurden alle weiteren Messungen – sofern nicht anders angegeben – mit einem O_2 -Gehalt von 6 Vol.-% durchgeführt.

Der NO_x -Umsatz in Abhängigkeit des Propan-Gehalts im Reaktorablauf bei 6 Vol.-% Sauerstoff ist in Abb. 5.19 wiedergegeben.

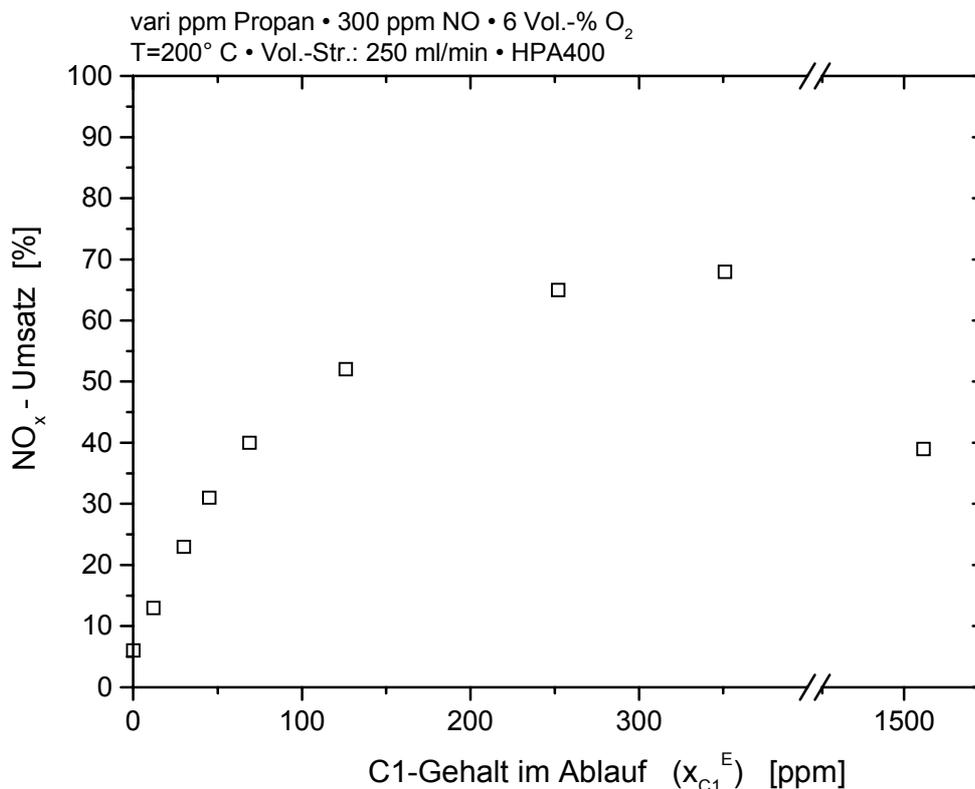


Abb. 5.19: NO_x -Umsatz als Funktion vom C1-Gehalt im Ablauf für das Reaktionssystem Propan / 300 ppm NO / 6 Vol.-% O_2 / N_2 / TiO_2

Mit zunehmendem C1-Gehalt im Reaktorablauf nimmt zunächst der NO_x-Umsatz zu, bevor dann bei einem C1-Ablaufgehalt von ca. 300 ppm ein Plateau erreicht wird, bei dem der NO_x-Umsatz 70% beträgt. Bei hohen C1-Ablaufgehalten sinkt der Umsatz dann auf einen Wert von ca. 40%. Trotz mehrmaliger Wiederholung des Versuchs konnten keine Messwerte für den C1-Ablaufgehalt im Bereich zwischen 400 und 1500 ppm erhalten werden. Weiterhin wurde bei allen Versuchen reproduzierbar ein Rückgang des NO_x-Umsatzes auf jeweils 40% beobachtet. Dieser lässt sich nicht dadurch begründen, dass für eine Totaloxidation des Kohlenwasserstoffs nicht genügend Sauerstoff zur Verfügung gestanden hat und sich somit Partialoxidationsprodukte auf der Oberfläche festsetzen. Denn auch bei einem C1-Gehalt im Ablauf von 1500 ppm stehen dem Reaktionssystem 20-mal mehr Sauerstoff-Moleküle zur Verfügung, als nach der Stöchiometrie für eine Totaloxidation des Propans nötig sind.

Der Bereich zwischen 400 und 1500 ppm für den C1-Gehalt im Reaktorablauf, in dem keine stabilen Betriebszustände zu existieren scheinen, sowie der Umsatzrückgang bei hohen HC-Gehalten soll Ansatz für die folgenden Untersuchungen sein.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden daher Messungen mit anderen Kohlenwasserstoffen bei ansonsten gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt. Anstatt Propan wurde das homologe Alken Propen sowie ein längerkettiger Kohlenwasserstoff (*n*-Pentan) verwendet. Die bei diesen Messungen erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 5.20 der Messung mit Propan gegenübergestellt.

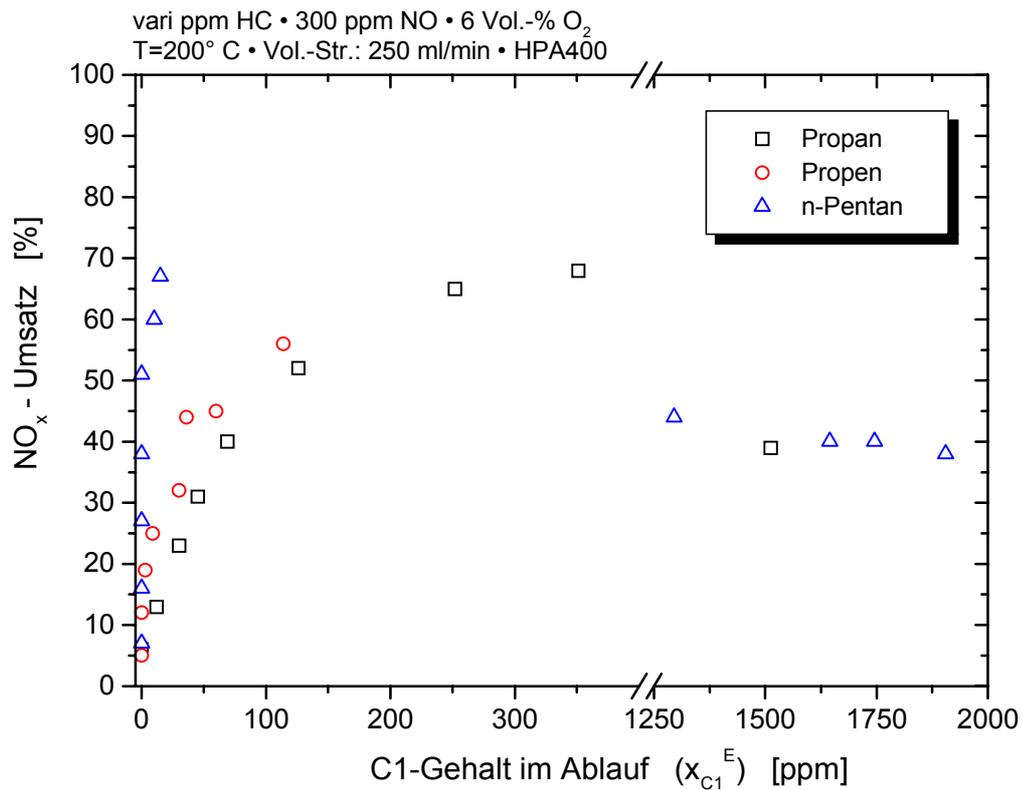


Abb. 5.20: NO_x-Umsatz als Funktion vom C1-Gehalt im Ablauf für das Reaktionssystem HC / 300 ppm NO / 6 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂ bei Verwendung von Propan, Propen oder *n*-Pentan

Auch bei Verwendung von Propen und *n*-Pentan ließen sich keine stabilen Betriebspunkte innerhalb eines großen Bereichs des C1-Ablaufgehalts einstellen. Der bei hohen C1-Gehalten verminderte NO_x-Umsatz von ca. 40% konnte sowohl bei Verwendung von Propan als auch bei *n*-Pentan beobachtet werden. Bei Verwendung von Propen waren aus apparativen Gründen keine Ablaufgehalte einstellbar, bei denen eine Desaktivierung zu erwarten gewesen wäre.

Innerhalb eines großen Bereiches scheinen bei den gegebenen Betriebsbedingungen keine stabilen Betriebspunkte zu existieren. Es scheinen lediglich instabile Zustände für den NO_x-Umsatz zwischen den 40% nach erfolgter Blockierung und den ungefähr 70% vor der Blockierung möglich. Eine kleine Veränderung des HC-Gehalts führt zu einer sprunghaften Veränderung des NO_x-Umsatzes.

Weiterhin scheinen auch die maximal erzielbaren Umsätze vor der teilweisen Katalysator-Desaktivierung nicht unabhängig von der chemischen Natur des Kohlenwasserstoffs zu sein. Bei den beiden Alkanen Propan und *n*-Pentan kann ein höherer

maximaler NO_x -Umsatz erreicht werden, als bei dem Alken Propen. Auf dieses Ergebnis wird am Ende des Kapitels näher eingegangen.

Trägt man anstatt des C1-Gehalts im Ablauf den C1-Gehalt im Zulauf auf der Abszisse auf, so ergibt sich die in Abb. 5.21 wiedergegebene Darstellung.

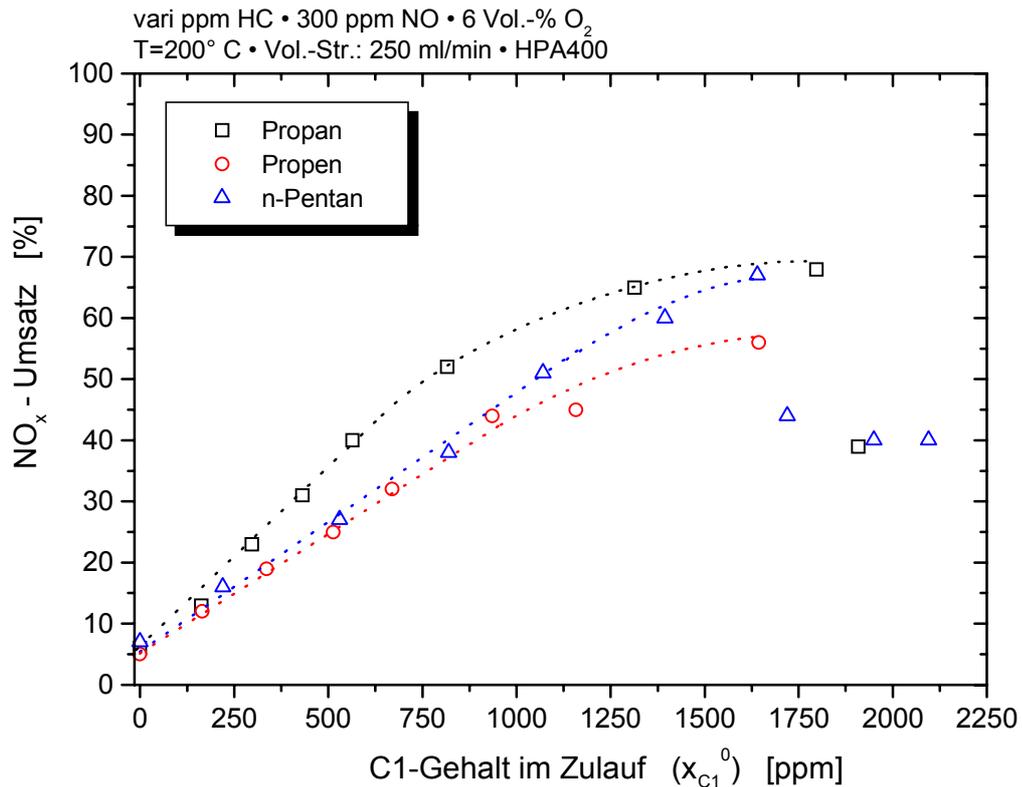


Abb. 5.21: NO_x -Umsatz als Funktion des C1-Gehalts im Zulauf für das Reaktionssystem HC / 300 ppm NO / 6 Vol.-% O_2 / N_2 / TiO_2 bei Verwendung von Propan, Propen oder n-Pentan

Der NO_x -Umsatz steigt mit zunehmendem C1-Gehalt im Zulauf analog zum zunehmenden C1-Gehalt im Ablauf zunächst an, bevor dann ein Plateau erreicht wird. Unabhängig von der Art des Kohlenwasserstoffs erfolgt bei einem bestimmten Gehalt von ca. 1750 ppm C1 im Reaktorzulauf ein plötzlicher Abfall der Kurve auf einen Wert des NO_x -Umsatzes von 40%, der dann bei weiter zunehmendem C1-Gehalt im untersuchten Bereich konstant bleibt. Hierbei handelt es sich um eine Hysterese, da sich die identischen Messwerte sowohl in Richtung zunehmender als auch abnehmender C1-Gehalte erhalten lassen. Dabei wird jedes Mal bei $x_{C1}^0 \approx 1750$ ppm ein sprunghafter Abfall bzw. Anstieg entsprechend einem „Löschen“ und „Zünden“ beobachtet.

Ein vergleichbares Phänomen ist aus der klassischen Katalyse bei der CO-Oxidation an Platin-Katalysatoren bekannt. Auch hier wurde unter isothermen Bedingungen von *Wicke et al.* [82] ein sprunghaftes „Zünden“ und „Löschen“ der Reaktion beobachtet, was auf eine reversible Blockierung durch CO zurückzuführen ist. Für verschiedene Sauerstoff-Gehalte ergibt sich, dass mit steigendem Sauerstoff-Partialdruck der Umsatz erhöht und die Instabilitätsgrenze zu höheren CO-Gehalten verschoben wird.

Vergleicht man den auf einer Edelstahlplatte aufgetragenen Photokatalysator für beliebige Gehalte (C1) im Zulauf vor und nach der beobachteten „Zünd-Lösch-Instabilität“, so stellen sich dem Betrachter die in Abb. 5.22 abgebildeten Oberflächen dar. Für die Messwerte bis zum Einbruch des NO_x -Umsatzes liegt eine weiße Titandioxid-Oberfläche vor (5.22, a)), die augenscheinlich unverändert zu dem Ausgangsmaterial in Pulverform erscheint. Nach dem Umsatzeinbruch ist das Katalysatormaterial bräunlich verfärbt, helle Stellen sind lediglich zu beobachten, wo entweder eine besonders hohe Lichtintensität vorliegt oder der Sauerstoff-Gehalt sehr hoch ist (5.22, b)). Ersteres ist besonders in der Mitte der Edelstahlplatte der Fall (vgl. Kap. 4.7 *Die UV-Lampen*), während letzteres an den drei Gaseinlässen in den Reaktorraum zu erwarten ist.

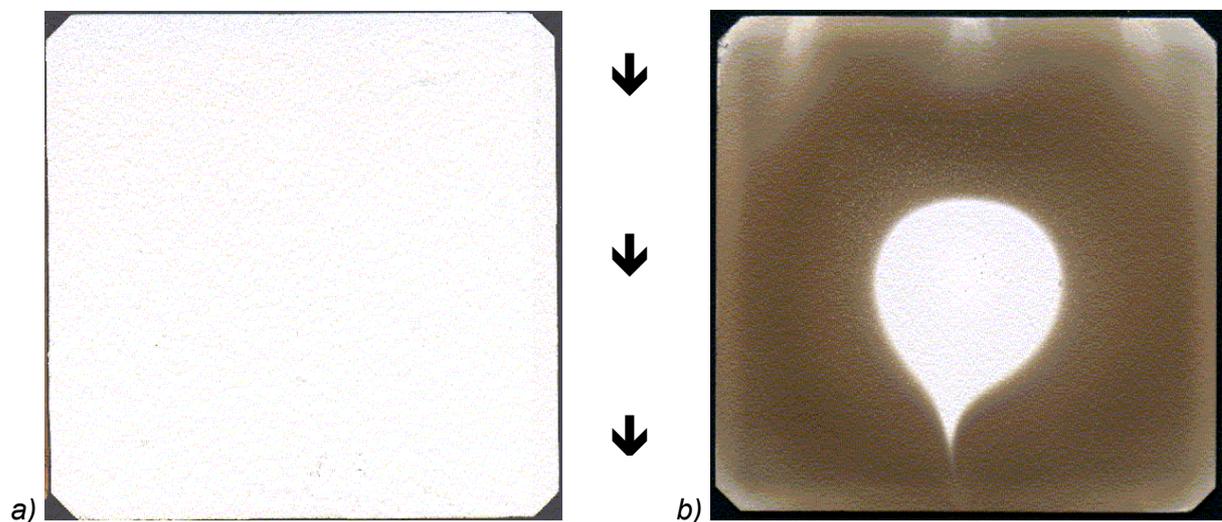


Abb. 5.22: TiO_2 -beschichtete Edelstahlplatte (Aufsicht); a) vor HC-Blockierung; b) nach HC-Blockierung. Strömungsrichtung gemäß Pfeil

Durch eine Verminderung des C1-Gehalts lässt sich eine bereits verfärbte Katalysatorplatte wieder in eine Weiße (Abb. 5.22; a)) überführen, was mit einer sprunghaften Steigerung des Stickoxid-Umsatzes einher geht.

Über Verfärbungen des Katalysatormaterials durch Kohlenwasserstoffe bzw. deren Partialoxidaionsprodukte ist von verschiedenen Autoren in der Literatur berichtet worden [69][70][83]. So wurde von *Schiavello et al.* bei der photokatalytischen Toluol-Oxidation eine bräunliche Verfärbung beobachtet, die nur bei Bestrahlung mit UV-Licht, nicht aber durch Waschen des Katalysators mit Wasser/Acetonitril-Gemischen wieder entfernt werden konnte [69]. Auch *Jacoby et al.* regenerierte ein durch verschiedene Kohlenwasserstoffe dunkel-gelb verfärbtes TiO₂-Material durch Bestrahlung mit UV-Licht [83]. *McLintock et al.* berichtet über eine Verfärbung des Titandioxids bei der Photoadsorption von Ethen und Propen, wobei sich hierbei nach Evakuierung bei 170° C wieder die Ausgangsfarbe des TiO₂ erhalten ließ [70].

Somit muss davon ausgegangen werden, dass sich die Oberfläche bei einem bestimmten kritischen C1-Gehalt zusetzt und bestimmte Bereiche für die photokatalytische NO_x-Reduktion blockiert werden, was sich in einer partiellen Verfärbung des Photokatalysators äußert. Diese Blockierung durch Kohlenwasserstoffe kann dadurch zustande kommen, dass die makroskopische Katalysator-Oberfläche nicht homogen ist. In Bereichen mit z. B. Sauerstoff-Mangel können Kohlenwasserstoffe adsorbieren, ohne dass diese anschließend vollständig oxidiert werden. Es können sich somit Kohlenwasserstoff-Inseln auf der Oberfläche bilden, deren räumliche Ausdehnung durch Überschreiten des kritischen C1-Gehalts weiter zunimmt, bis sich ein stationärer Zustand einstellt. Bei diesem stationären Zustand nach erfolgter HC-Blockierung kann eine photokatalytische Reaktion nur noch an Bereichen der Oberfläche mit hoher Lichtintensität oder hohem Sauerstoff-Gehalt ablaufen (Abb. 5.22; b)). Da lediglich ein Teil der Oberfläche durch HC blockiert wird, ist eine räumliche Verkleinerung der Inseln durch oxidativen Abbau des Kohlenwasserstoffs von den äußeren Inselgrenzen her vorstellbar.

Über eine vergleichbare Bildung von Inseln berichtet *Ertl* bei der CO-Oxidation an Platin [84][85]. Dabei wurden Aufnahmen der Oberfläche mittels *photoemission electron microscopy (PEEM)* aufgezeichnet, auf denen sich in zeitlicher Abhängigkeit das Wachstum der Inseln beobachten lässt. Vergleichbare Aufnahmen mit dem in dieser Arbeit untersuchten photokatalytischen System sollten weitere Aufschlüsse über den Mechanismus der reversiblen HC-Blockierung zulassen.

Da der Sauerstoff-Gehalt sowohl auf die HC-Oxidation [50] als auch auf die NO_x-Reduktion einen Einfluss hat (Abb. 5.18), ist zu klären, ob durch eine Erhöhung des Sauerstoff-Gehalts die Blockierung verhindert bzw. analog zu den Messungen von *Wicke et al.* [82] zu höheren C1-Gehalten verschoben werden kann. Aus diesem Grund wurde in einer weiteren Versuchsreihe der Kohlenwasserstoff-Gehalt bei verschiedenen Sauerstoff-

Gehalten variiert. Dabei wurde der Kohlenwasserstoff *n*-Pentan verwendet, da sich damit bei dem verwendeten apparativen Aufbau die höchsten C1-Gehalte erzielen ließen. Die drei erhaltenen Kurven bei 3, 6 und 10 Vol.-% sind in Abb. 5.23 dargestellt.

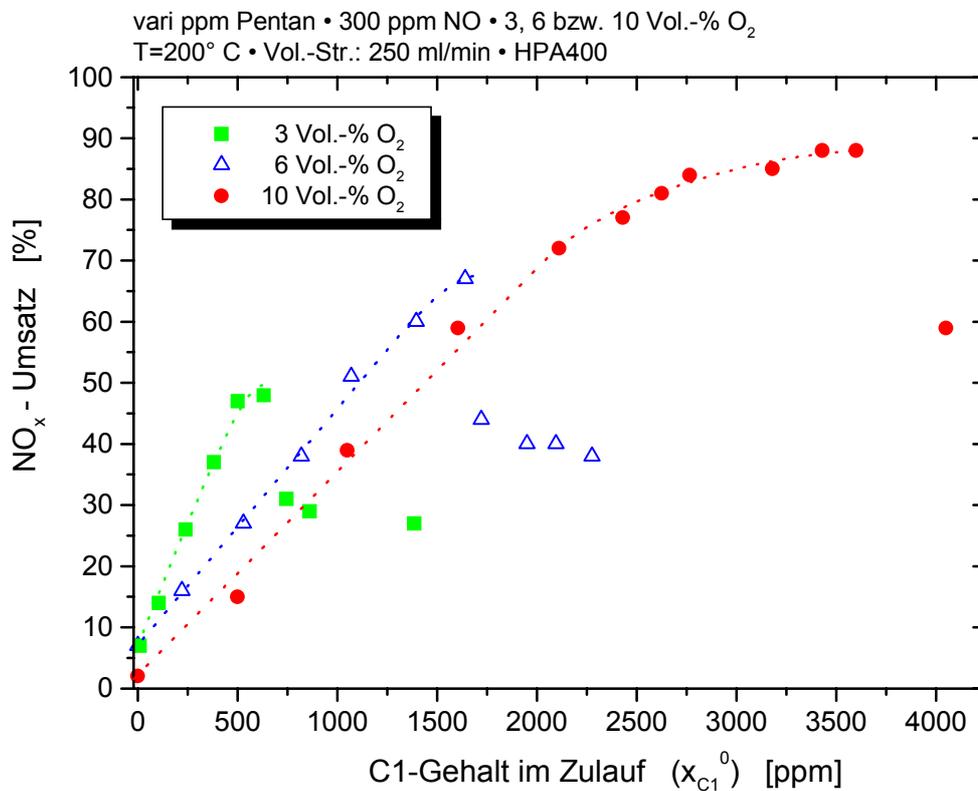


Abb. 5.23: NO_x-Umsatz als Funktion des C1-Gehalts im Zulauf für das Reaktionssystem *n*-Pentan / 300 ppm NO / O₂ / N₂ / TiO₂ in Gegenwart von 3, 6 und 10 Vol.-% Sauerstoff

In Gegenwart von 10 Vol.-% Sauerstoff tritt im Vergleich zu der Messung bei 6 Vol.-% O₂ der Einbruch des NO_x-Umsatzes erst bei wesentlich höheren C1-Gehalten auf. In Analogie dazu tritt in Gegenwart von nur 3 Vol.-% Sauerstoff der Umsatzeinbruch verglichen mit der Messung bei 6 Vol.-% schon bei geringeren C1-Gehalten auf. In allen Fällen liegt jedoch im Reaktionssystem mehr Sauerstoff vor, als für eine Totaloxidation des jeweiligen Kohlenwasserstoffs zum Zeitpunkt des Umsatzeinbruchs nötig wäre.

Weiterhin lassen sich bei hohen Sauerstoff-Gehalten höhere maximale Stickoxid-Umsätze erzielen. Kann bei 3 Vol.-% O₂ im Reaktionssystem bei den gegebenen Betriebsbedingungen nur ein NO_x-Umsatz von maximal 48% erzielt werden, so beträgt dieser bei 6 Vol.-% O₂ bereits 67% und bei 10 Vol.-% Sauerstoff 88%. Auch der Stickoxid-Umsatz nach erfolgter HC-Blockierung liegt mit zunehmendem Sauerstoff-Gehalt bei höheren Werten.

Das Reaktionssystem zeigt demnach in wesentlichen Punkten eine Übereinstimmung mit der bei der CO-Oxidation beschriebenen Beobachtungen [82]; im Einzelnen sind dieses die Verschiebung der Blockierungserscheinung zu höheren Edukt-Gehalten und die erhöhten Umsätze bei steigendem Sauerstoff-Gehalt sowie das reversible „Zünden“ und „Löschen“. Dieses ist von besonderem Interesse, da dieses bei der Photokatalyse erstmals beobachtete Phänomen ein Bindeglied zwischen klassischer und Photokatalyse darstellt.

Trägt man den maximal erzielten NO_x -Umsatz bei den in Abb. 5.23 dargestellten Versuchen gegen den Sauerstoffgehalt auf, so ergibt sich die in Abb. 5.24 wiedergegebene Abhängigkeit.

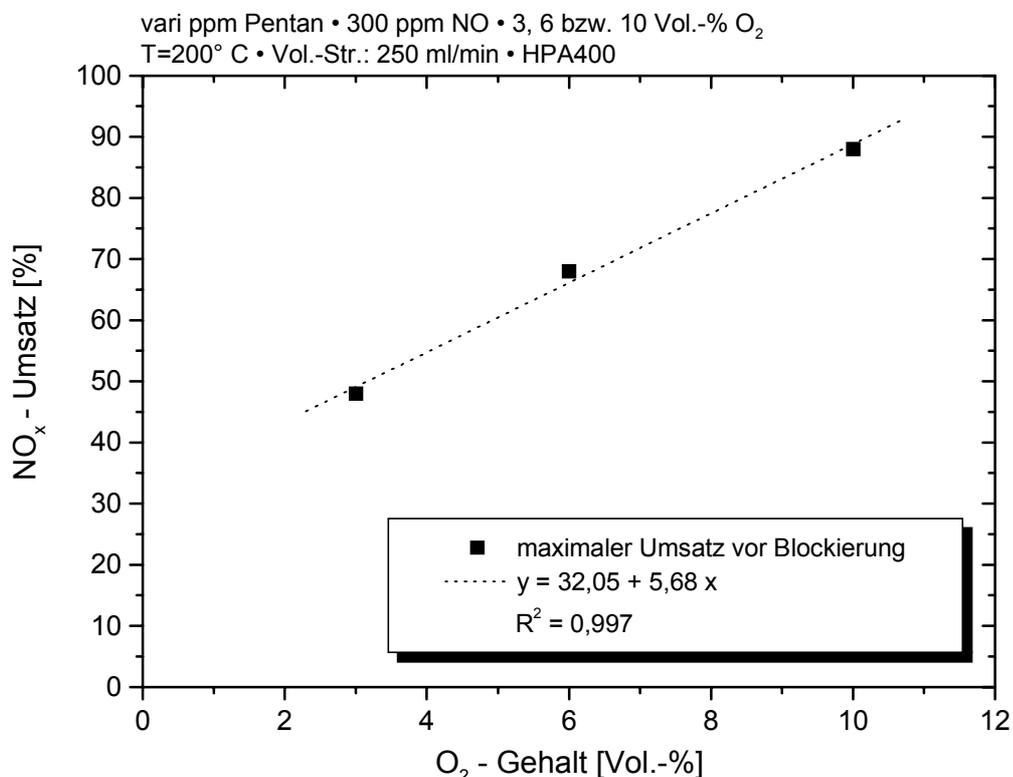


Abb. 5.24: Maximal erzielter NO_x -Umsatz als Funktion des O_2 -Gehalts für das Reaktionssystem *n*-Pentan / 300 ppm NO / O_2 / N_2 / TiO_2 in Gegenwart von 3, 6 und 10 Vol.-% Sauerstoff

In dem untersuchten Bereich des Sauerstoff-Gehalts zwischen 3 und 10 Vol.-% steigt der maximal zu erzielende NO_x -Umsatz proportional mit dem O_2 -Gehalt an. Dieses resultiert daraus, dass bei hohen Sauerstoff-Gehalten relativ viele Kohlenwasserstoff-Moleküle oxidiert werden können, bevor es zu einer reversiblen Blockierung der Katalysator-Oberfläche

kommt. Durch die Kohlenwasserstoff-Oxidation werden für die NO_x -Reduktion benötigte O-Atome auf der Oberfläche generiert, so dass sich der O_2 -Gehalt auf den maximal zu erzielenden NO_x -Umsatz auswirkt. Diese lineare Abhängigkeit gilt nur im untersuchten Bereich des O_2 -Gehalts, da zum Beispiel in Abwesenheit von Sauerstoff keine NO_x -Reduktion beobachtet werden kann. Ferner kann Sauerstoff unter bestimmten Betriebsbedingungen Umsatz mindernd wirken [49].

Setzt man den maximal zu erzielenden NO_x -Umsatz vor dem Auftreten einer Blockierung durch Kohlenwasserstoffe in Bezug zu dem NO_x -Umsatz, der nach dem Auftreten einer Blockierung gemessen wird, so ergibt sich daraus ein Quotient, der in Abb. 5.25 gegen den Sauerstoff-Gehalt aufgetragen ist.

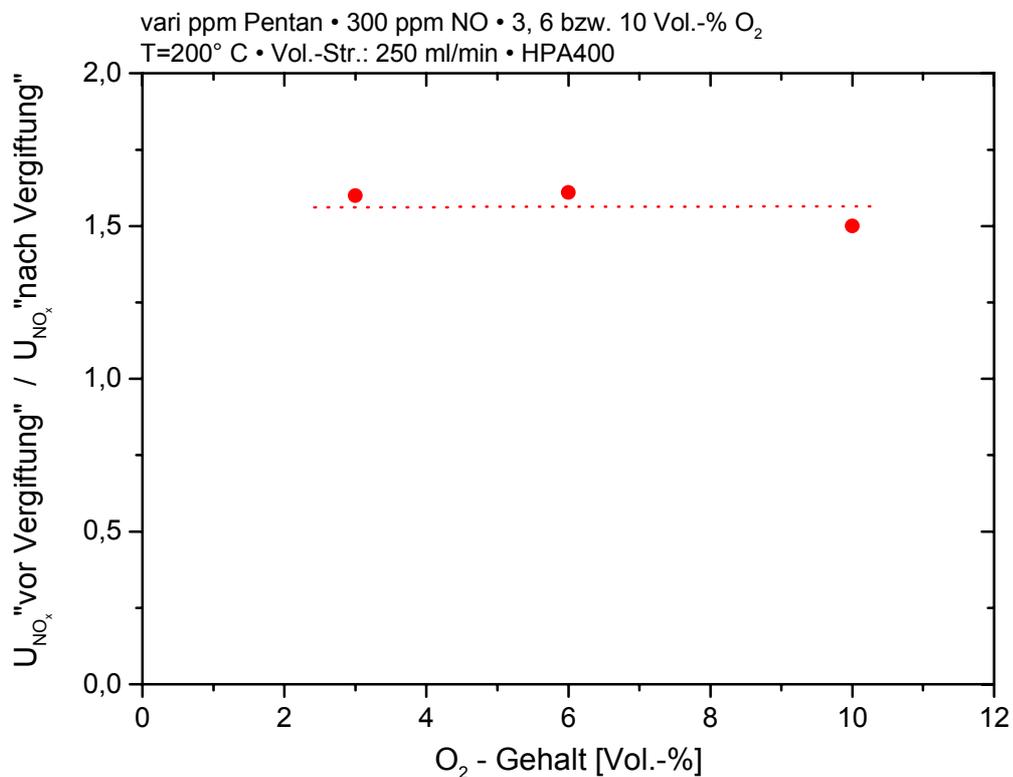


Abb. 5.25: Quotient aus maximal erzieltm NO_x -Umsatz vor einer HC-Blockierung und NO_x -Umsatz nach HC-Blockierung als Funktion des O_2 -Gehalts (Reaktionssystem n-Pentan / 300 ppm NO / O_2 / N_2 / TiO_2)

Das Verhältnis des NO_x -Umsatzes vor und nach einer Blockierung durch HC liegt in dem betrachteten Bereich des O_2 -Gehalts bei einem Wert von ungefähr 1,5. Hierbei stellt sich die Frage, ob sich der Wert 1,5 aus zwei möglichen Reaktionswegen ergibt, von dem der eine nach einer HC-Blockierung nicht mehr möglich ist, oder durch das Material definiert

wird. In letzterem Fall ergäben sich für verschiedene TiO₂-Materialien stoffspezifische Konstanten. So können beispielsweise zwei verschiedene Arten von Reaktionszentren im Verhältnis 2 zu 1 auf der Oberfläche vorliegen, von denen die eine durch Kohlenwasserstoffe blockiert würde. Diese beiden Arten von Reaktionszentren könnten zum einen die reguläre, stöchiometrische Oberfläche und zum anderen *traps* sein. An dem regulären, stöchiometrischen Oberflächenbereich könnte beispielsweise die Oxidation des NO und die des Kohlenwasserstoffs ablaufen, bei der beide Ladungsträger durch adsorbierte Moleküle stabilisiert werden. An dem Oberflächenbereich mit *traps* könnte hingegen die NO_x-Reduktion ablaufen, bei der nur die negative Ladung stabilisiert wird, während die positive Ladung *getrappt* wird. Die erhaltenen Ergebnisse bei den Untersuchungen zur Photoadsorption (Kap. 5.1) liessen bereits auf zwei verschiedene Plätze für die Photoadsorption schliessen, was die Annahme von zwei verschiedenen Reaktionszentren stützt.

Für beide Annahmen, zwei Reaktionswege bzw. zwei Reaktionszentren, spricht die Tatsache, dass sich mit der Katalysator-Desaktivierung die Selektivität ändert. Konnte vor der einsetzenden Katalysator-Desaktivierung eine N₂O-Bildung von bis zu 20 ppm beobachtet werden, so kann nach der Desaktivierung fast keine N₂O-Bildung mehr beobachtet werden. In der Abb. 5.26 ist die Selektivität zu N₂O gegen den C1-Gehalt im Zulauf für verschiedene Sauerstoff-Gehalte wiedergegeben.

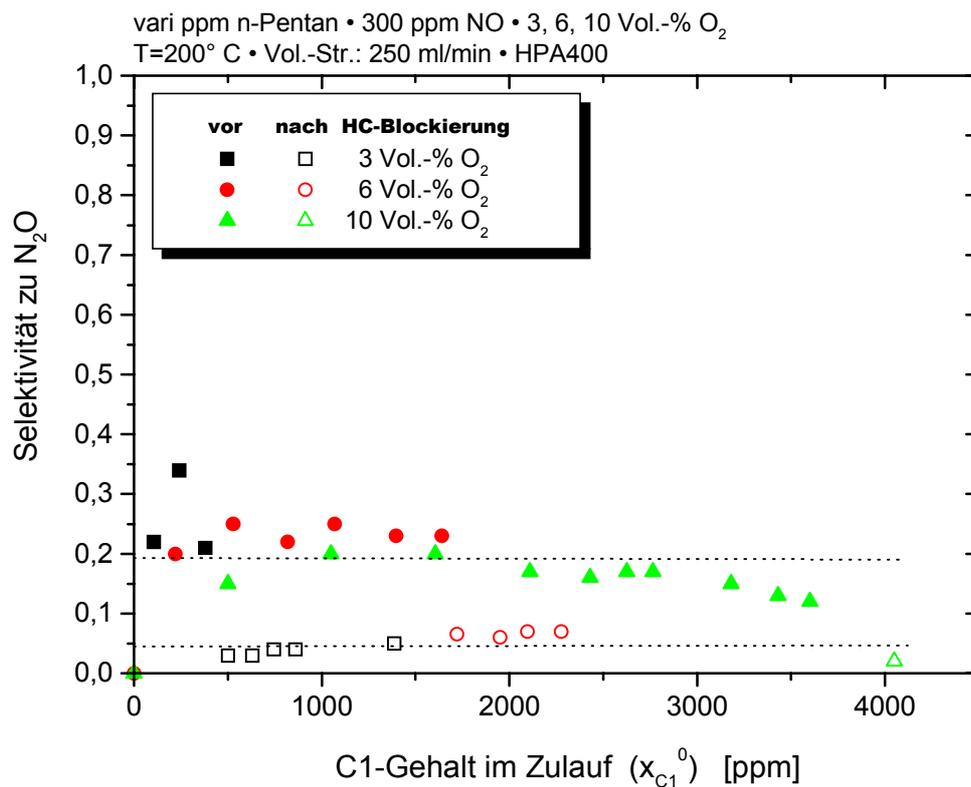


Abb. 5.26: Selektivität zu N₂O vor und nach HC-Blockierung als Funktion des C1-Gehalts im Zulauf (Reaktionssystem n-Pentan / 300 ppm NO / O₂ / N₂ / TiO₂)

Die Selektivität zu N₂O (S_{N_2O}) ändert sich sprunghaft mit beginnender Blockierung des Photokatalysators von 0,2 zu 0,05, wobei der Sauerstoff-Gehalt keinen signifikanten Einfluss auf die N₂O-Selektivität ausübt. Dieses ließe sich zum einen dadurch erklären, dass der Reaktionsweg, bei dem vermehrt N₂O gebildet wird, durch die HC-Blockierung nicht mehr zur Verfügung steht. Zum anderen aber auch dadurch, dass die Reduktionszentren, an denen vermehrt N₂O entstehen, durch den Kohlenwasserstoff blockiert sind. Geht man davon aus, dass N₂O vermehrt in der Nähe von *traps* entsteht, da das *getrapte* N-Atom auf der Oberfläche unbeweglich ist und somit hauptsächlich mit adsorbiertem NO oder NO-Molekülen aus der Gasphase reagieren kann, so kann bei Blockierung dieser *traps* durch HC die N₂O-Bildung drastisch vermindert werden. Wie in Kap. 5.1 aufgezeigt wurde, stellen *traps* einen Einzelplatz für die Adsorption dar. Ein Kohlenwasserstoff-Molekül, das lediglich auf der Oberfläche physisorbiert wird, sollte daher diese Störstelle bevorzugen, da die zwischenmolekularen Kräfte zwischen Oberfläche und Adsorbat größer sind als auf einer nahezu idealen, stöchiometrischen Oberfläche.

Für den Kohlenwasserstoff-Umsatz vor und nach der Katalysator-Desaktivierung erhält man für verschiedene Sauerstoff-Gehalte jeweils identische Werte, die in Abb. 5.27 dargestellt sind.

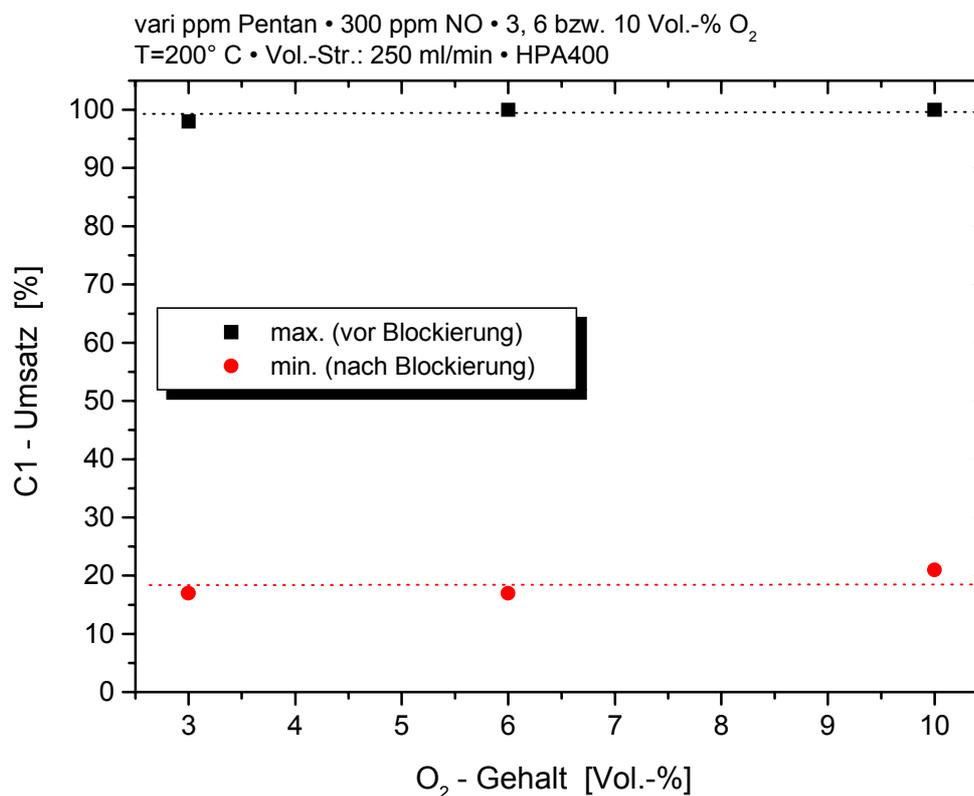


Abb. 5.27: HC-Umsatz (bezogen auf C1) vor einer HC-Blockierung und nach HC-Blockierung als Funktion des O₂-Gehalts (Reaktionssystem *n*-Pentan / 300 ppm NO / O₂ / N₂ / TiO₂)

Das Verhältnis der Pentan-Umsätze vor und nach der Blockierung beträgt in dem untersuchten Bereich des Sauerstoff-Gehalts konstant 5. Dieses könnte auf wiederum zwei verschiedene Reaktionszentren für die Oxidation hindeuten. Denn einerseits erscheint eine Oxidation durch photoadsorbierten Sauerstoff, der als O₂⁻-Species auf der Oberfläche vorliegt, möglich [83][69]. Andererseits können adsorbierte Moleküle durch OH-Gruppen auf der Oberfläche oxidiert werden, die dann durch Sauerstoff „reoxidiert“ werden, so dass der Ausgangszustand der Oberfläche wieder hergestellt wird (*Mars-van-Krevelen*-Mechanismus) [86].

Für genauere Erkenntnisse wären weiterführende Untersuchungen der Titandioxid-Oberfläche mittels beispielsweise *LEED* (*low energy electron diffraction*), *PEEM*

(*photoemission electron microscopy*) oder *X-PES* (*Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie*) von großem Nutzen, da diese Methoden Aufschluss über die räumliche Anordnung und Zusammensetzung der Oberfläche sowie über die Anordnung adsorbierter Moleküle geben können.

Man kann resümieren, dass sich ein hoher NO_x -Umsatz mit hohen HC- und Sauerstoff-Gehalten bei den gegebenen Betriebsbedingungen realisieren lässt, da hierbei anscheinend möglichst viele O-Atome auf der Oberfläche generiert werden.

Einer möglichen Blockierung durch Kohlenwasserstoffe kann durch einen hohen Sauerstoff-Gehalt entgegen gewirkt werden. Mit zunehmendem Sauerstoff-Gehalt verschiebt sich der C1-Gehalt, bei dem eine HC-Blockierung zu beobachten ist, zu höheren Werten. Da jedoch im Abgas eines realen Dieselmotors hohe HC-Gehalte in Verbindung mit einem hohen Sauerstoff-Gehalt (Leerlauf) und kleine HC-Gehalte in Verbindung mit kleinen Sauerstoff-Gehalten (Vollast) auftreten, sollte eine Blockierung durch Kohlenwasserstoffe bei einem technischen Einsatz nicht zu erwarten sein.

Im Hinblick auf die Oxidierbarkeit der Kohlenwasserstoffe lassen sich kurze, ungesättigte Kohlenwasserstoffe leichter oxidieren als längerkettige, gesättigte Kohlenwasserstoffe. Hierbei scheint die Fähigkeit der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit positiven Ladungsträgern wechselzuwirken von Bedeutung zu sein [50]. Durch die Stabilisierung eines *holes* durch π -Elektronen der C-C-Doppelbindung kann ein Carbeniumion entstehen, das leichter nucleophil durch eine negativ geladene Sauerstoff-Spezies angegriffen werden kann, als ein lediglich physisorbiertes Alkan.

Wird der Kohlenwasserstoff jedoch zu schnell oxidiert, so scheinen weniger der auf der Oberfläche generierten O-Atome für die NO_x -Reduktion nutzbar zu sein. Hierbei könnte von Bedeutung sein, dass das O-Atom ein Wasserstoff-Atom von einem Alken einfacher abstrahieren kann als von einem Alkan, da das entstehende Radikal in ersterem Fall durch Mesomerie und Hyperkonjugation stabilisiert ist. Aus diesem Grund lassen sich mit den Alkanen Propan und *n*-Pentan im Vergleich zu dem Propen die maximal höheren NO_x -Umsätze erzielen.

5.4 Einfluss des eingestrahnten Lichts auf die photokatalytische NO_x-Reduktion

Der Einfluss der Lichtintensität sowie der Lichtwellenlänge des eingestrahnten Lichts auf eine bestimmte photokatalytische Reaktion stellen besondere Einflussgrößen dar, die im Folgenden näher untersucht werden sollen.

Während sich in der Literatur einige Untersuchungen zum Einfluss der Lichtintensität finden, beispielsweise für die photokatalytische Ethen-Oxidation [67] oder die Ammoniak-Reduktion [86], gibt es nur vereinzelt Publikationen, die sich mit dem Einfluss der Lichtwellenlänge auf eine gegebene photokatalytische Reaktion befassen [90][91]. Zwar ist allgemein bekannt, dass nur vom Photokatalysator absorbiertes Licht mit einer Energie gleich oder größer der Bandlückenenergie Elektron/Loch-Paare erzeugen kann, jedoch bleibt ungeklärt, ob es eine Lichtwellenlänge bzw. einen -wellenlängenbereich gibt, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit respektive der Umsatz besonders hoch ist.

5.4.1 Einfluss der Lichtintensität

Zur Realisierung verschiedener Lichtintensitäten wurde unter Anwendung des photometrischen Abstandsgesetzes der Abstand der Strahlungsquelle zur Katalysatoroberfläche variiert (s. Kap. 4.7, Abb. 4.8). Hierbei wurde die Kurzbogenlampe HPA 1000 20S verwendet, die mit einem Elektrodenabstand von nur 21 mm bezüglich der Strahlungscharakteristik einem Punktstrahler sehr nahe kommt. Daneben könnten verschiedene Lichtintensitäten durch den Einsatz mehrerer identischer Strahlungsquellen realisiert werden [67] (vgl. auch Kap. 5.1 *Die Photoadsorption*), jedoch besteht hierbei das Problem, dass baugleiche Lampen sich in ihrem Strahlungsspektrum aufgrund ihres Alters oder ihrer geometrischen Einbaulage unterscheiden können [55]. Aus diesem Grund wurden die verschiedenen Lichtintensitäten mit nur einer Strahlungsquelle wie o. a. realisiert.

Mittels den so erzielten verschiedenen Lichtintensitäten wurden zunächst Messungen zur Untersuchung der photokatalytischen NO-Oxidation durchgeführt, bevor der Einfluss der Lichtintensität auf die NO_x-Reduktion untersucht wurde.

Die für verschiedene Lichtintensitäten ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten der photokatalytischen NO-Oxidation bei fester Synthesegaszusammensetzung (300 ppm NO / 6

Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂) und einem Volumenstrom von 250 ml/min sind in Abbildung 5.28 dargestellt. Dabei wurde die eingestrahle Lichtintensität für die verschiedenen Abstände von Strahlungsquelle zur Katalysatoroberfläche anhand der Geradengleichung in Abb. 4.8 ermittelt.

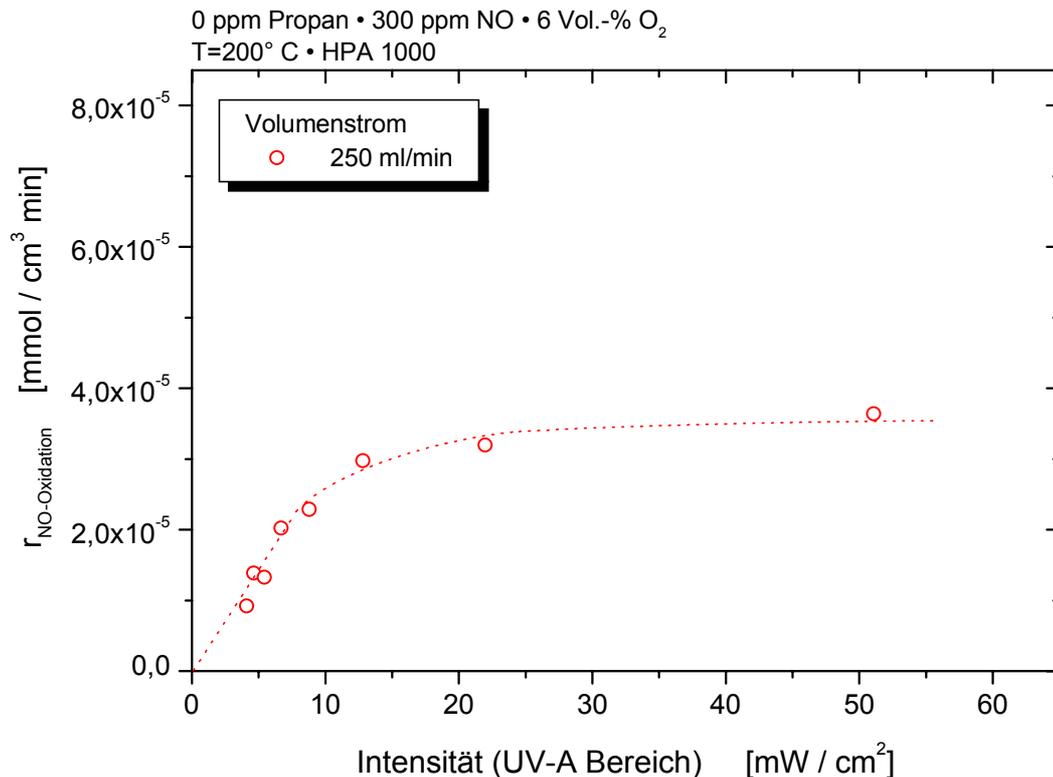


Abb. 5.28: Reaktionsgeschwindigkeit für die NO-Oxidation in Abhängigkeit der Intensität des eingestrahlt Lichts für das Reaktionssystem 300 ppm NO / 6 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂

Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt zunächst linear mit der Intensität des eingestrahlt Lichts an, bevor sich ab einer Intensität oberhalb von ca. 15 mW/cm² ein konstanter Wert für r von etwa $3,5 \cdot 10^{-5}$ mmol/(cm³ min) einstellt.

Über eine lineare Abhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeit und Intensität des eingestrahlt Lichts wird auch von anderen Forschergruppen in Verbindung mit anderen Reaktionssystemen berichtet, u. a. [87]. Bei diesen Untersuchungen wurden jedoch keine Messwerte im Sättigungsbereich der Lichtintensität aufgenommen, so dass die Auftragung von Reaktionsgeschwindigkeit gegen die eingestrahle Intensität lediglich eine Gerade liefert, entsprechend Abb. 5.28 in einem Intensitätsbereich von 0 bis 10 mW/cm². So berichtet Yamazaki *et al.* über eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei der photokatalytischen Ethen-Oxidation von der Anzahl der verwendeten UV-Lampen (max. 4

Lampen). Der ermittelte lineare Zusammenhang lässt demnach weder auf einen die Reaktionsgeschwindigkeit limitierenden Stofftransport, noch auf eine Sättigung der Oberfläche mit Elektron/Loch-Paaren schließen [67]. Auch *Pichat et al.* führt den für die photokatalytische Ammoniak-Oxidation beobachteten linearen Zusammenhang auf eine Generierungsrate an Elektron/Loch-Paaren zurück, die unterhalb des Sättigungsbereiches liegt [86].

Durch die Erhöhung der Intensität des eingestrahnten Lichts steigt die Generierungsrate an Elektron/Loch-Paaren, weshalb dieses Ergebnis die Schlussfolgerung zuließe, dass einerseits bei den in Abb. 5.28 mit dem Reaktionssystem 300 ppm NO / 6 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂ dargestellten Messungen bereits die Oberfläche mit der maximalen Anzahl an Elektron/Loch-Paaren gesättigt ist. Andererseits könnte auch das nicht Vorhandensein von genügend Reaktionspaaren auf der Oberfläche die Reaktionsgeschwindigkeit limitieren, so dass viel mehr Elektron/Loch-Paare generiert werden, als durch Moleküle stabilisiert werden.

Eine Wiederholung der Messungen mit dem gleichen Reaktionssystem bei einem Volumenstrom von 1000 ml/min liefert für die Reaktionsgeschwindigkeit der NO-Oxidation die in Abb. 5.29 dargestellten Werte, die den Ergebnissen bei einem Volumenstrom von 250 ml/min gegenüber gestellt sind. Eine Reduktion des Stickstoffmonoxids zu N₂O oder Stickstoff konnte in beiden Fällen nicht beobachtet werden.

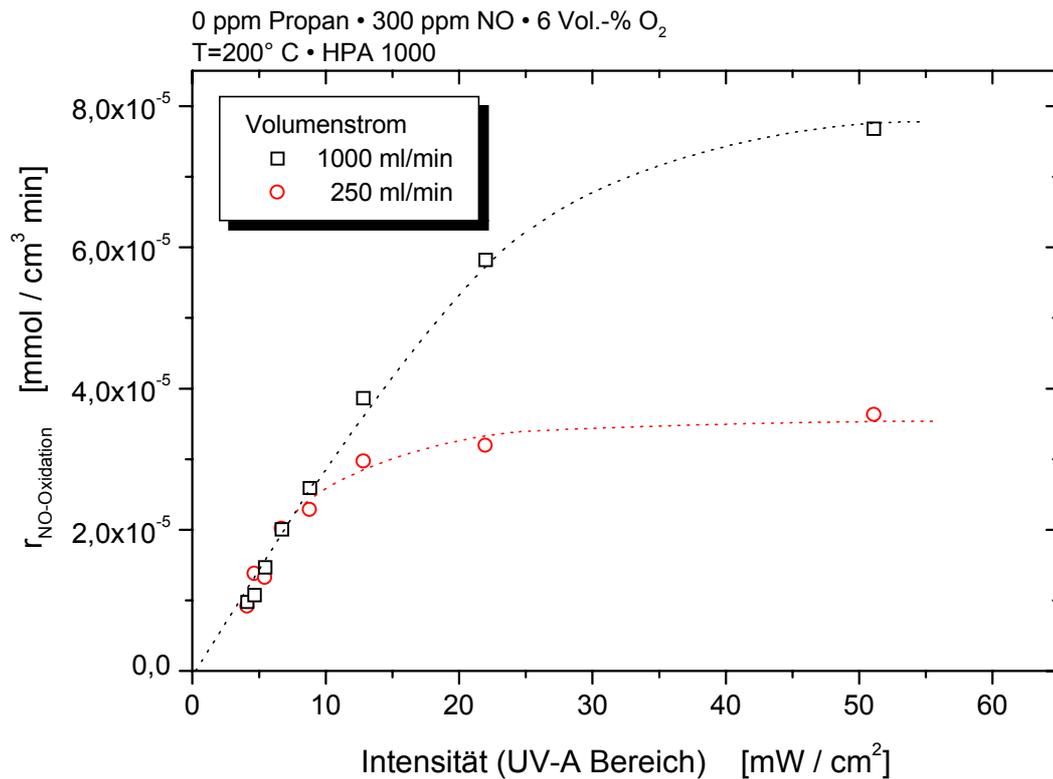


Abb. 5.29: Reaktionsgeschwindigkeit für die NO-Oxidation in Abhängigkeit der Intensität des eingestrahlt Lichts für das Reaktionssystem 300 ppm NO / 6 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂ bei verschiedenen Volumenströmen

Durch die Erhöhung des Volumenstroms auf das 4-fache wird ein konstanter Wert für r erst bei wesentlich höherer Intensität erreicht, wobei dieser konstante Wert für die Reaktionsgeschwindigkeit bei etwa $8 \cdot 10^{-5}$ mmol/(cm³ min) liegt. Die bei einem Volumenstrom von 250 ml/min beobachtete Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit kann demzufolge nicht auf eine Sättigung der TiO₂-Oberfläche mit Elektron/Loch-Paaren zurückgeführt werden, sondern hat die Ursache darin, dass bei einem Volumenstrom von 250 ml/min nicht genügend Reaktionspaare zur Verfügung stehen, um die vorhandenen Elektron/Loch-Paare zu stabilisieren.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit der NO-Oxidation erhält man

$$r_{NO-Oxidation} = k_1 N_{13} \quad (5.33)$$

wobei Index 1 für NO und Index 3 für O₂ steht. Unter Berücksichtigung von Gleichung (5.11) ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit der NO-Oxidation in Abhängigkeit von der

photoassistierten Koadsorption von Stickstoffmonoxid und Sauerstoff in Analogie zu Gleichung (5.17)

$$r_{NO-Oxidation} = k_1 A^* I \frac{B_{13} c_1^E c_3^E}{A I + B_{13} c_1^E c_3^E} \quad (5.34)$$

wobei c^E für die Konzentration im Ablauf und A bzw. A^* für eine Proportionalitätskonstante steht. Im Vergleich zu den in [78] und [56] beschriebenen Untersuchungen kann aufgrund der hohen Strahlungsleistung der in diesen Versuchen verwendeten UV-Lampe der Prozess der Photodesorption nicht vernachlässigt werden. Umformen von (5.b) in eine Geradengleichung ergibt unter Berücksichtigung von

$$I = \frac{a}{r^2} \quad \text{mit } a = \text{Proportionalitätskonstante} \quad (5.35)$$

den folgenden Ausdruck (5.d):

$$c_1^E c_3^E \frac{1}{r_{NO-Oxidation}} = \frac{A}{k_1 A^* B_{13}} + \frac{1}{k_1 A^* a} \cdot r^2 \cdot c_1^E c_3^E \quad (5.36)$$

Anhand Gl. (5.d) kann die Brauchbarkeit des Modells durch entsprechende Auftragung der Messwerte überprüft werden. In Abb. 5.30 sind die Messwerte für den Volumenstrom von 250 sowie 1000 ml/min in der Form $c_1^E c_3^E / r_{NO-Oxidation}$ gegen $c_1^E c_3^E r^2$ aufgetragen.

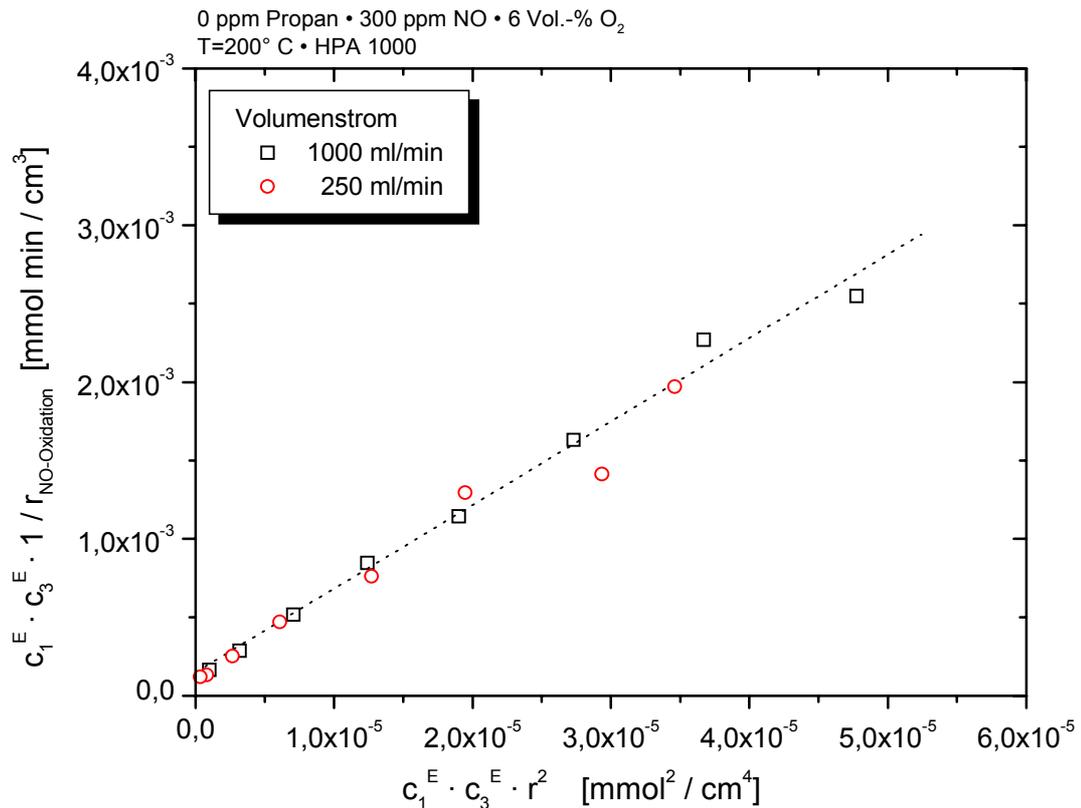


Abb. 5.30: Reaktionsgeschwindigkeit der NO-Oxidation in Abhängigkeit der Intensität des eingestrahltten Lichts, aufgetragen in der Form $c_1^E c_3^E / r_{\text{NO-Oxidation}}$ gegen $c_1^E c_3^E r^2$ (300 ppm NO / 6 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂)

Die Auftragung gemäß (5.36) liefert eine Gerade; demnach lässt sich die photokatalytische NO-Oxidation hinreichend genau mit dem o. g. Modell beschreiben. Nach den Ausführungen in Kap. 3 und in Kap. 5.1 ist die Generierungsrate an Elektron/Loch-Paaren direkt proportional zur Intensität des eingestrahltten Lichts. Befinden sich ausreichend Reaktanden auf der Katalysator-Oberfläche, so können diese die Elektron/Loch-Paare stabilisieren, wobei sich ein reaktives Molekül-Paar bildet. Hierbei sollte bei der NO-Oxidation das NO bevorzugt die positiven Ladungsträger, und das O₂ die negativen Ladungsträger stabilisieren. Die dabei gebildete O₂⁻-Spezies kann die positivierte NO-Spezies nucleophil angreifen. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt proportional mit der Lichtintensität. Befinden sich nicht genügend Reaktanden auf der Oberfläche um die generierten Elektron/Loch-Paare zu stabilisieren, so rekombinieren diese innerhalb einer bestimmten Zeit, wodurch sich die mittlere Lebensdauer eines Elektron/Loch-Paares ergibt. Bei sehr hohen Lichtintensitäten erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit schließlich einen konstanten Wert, da die maximale Generierungsrate an Elektron/Loch-Paaren erreicht wird.

Bei einem Volumenstrom von 1000 ml/min wird im Vergleich zu den Messungen bei 250 ml/min eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit erreicht, obwohl die Verweilzeit im Reaktor kleiner ist. Dieses überrascht nicht, denn durch die kleinere Verweilzeit wird die homogene Gasphasenreaktion des NO_2 zum NO unterdrückt. Das Stickstoffdioxid kann nicht nur mit negativen Ladungsträgern, sondern auch mit den Löchern wechselwirken. Dadurch könnte ein an einer positiven Ladung chemisorbiertes NO_2 durch O_2^- -Spezies zu NO_3 oxidiert werden. Weiterhin kann physisorbiertes NO_2 durch Reaktion mit atomarem Sauerstoff auf der Oberfläche intermediär zu NO_3 reagieren [88], welches wiederum gemäß (5.37)



Stickstoffmonoxid autokatalytisch zu NO_2 oxidieren kann (vgl. auch Kap. 5.7). Hieraus resultiert die bei geringerer Verweilzeit höhere Reaktionsgeschwindigkeit der NO -Oxidation.

Bei der Untersuchung der NO_x -Reduktion im Hinblick auf die Abhängigkeit von der Lichtintensität bei Verwendung des Reaktionssystems 300 ppm HC / 300 ppm NO / 6 Vol.-% O_2 / N_2 / TiO_2 ist zu beachten, dass nach Untersuchungen sowohl von *Kaviratna* als auch von *Kleinschmidt* die Kohlenwasserstoff-Oxidation intensitätsabhängig ist [89][50]. Abbildung 5.31 zeigt die von *Kleinschmidt* bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit der Propan-Oxidation als Funktion des Produkts der Konzentrationen von Propan (Index 4) und Sauerstoff (Index 3) für drei verschiedene Lichtintensitäten.

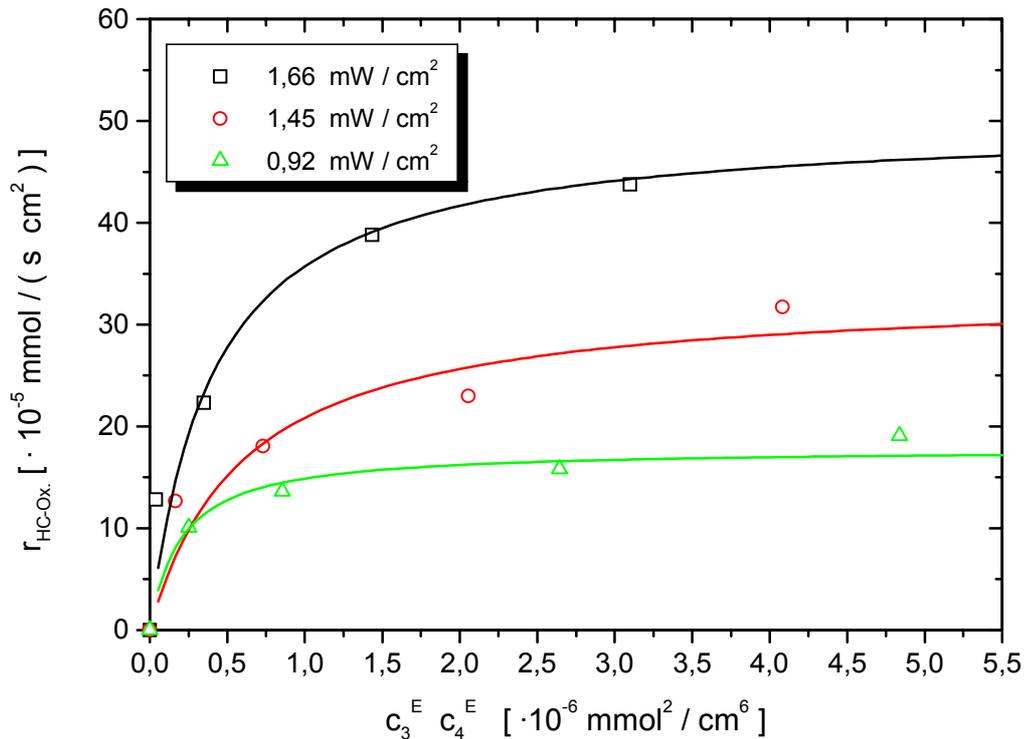


Abb. 5.31: Reaktionsgeschwindigkeit der HC-Oxidation in Abhängigkeit des Produkts $c_3^E \cdot c_4^E$ für verschiedene Lichtintensitäten bei Sauerstoff-Überschuss (0 – 11500 ppm Propan / 6 – 20 Vol.-% $\text{O}_2 / \text{N}_2 / \text{TiO}_2$) [50]

Schon bei geringen Propan-Konzentrationen in Verbindung mit Sauerstoff-Überschuss kommt es zu einer Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der HC-Oxidation und der Lichtintensität [50]. Da davon ausgegangen werden muss, dass bei den Untersuchungen zur Stickoxid-Reduktion der Kohlenwasserstoff nicht nur durch die Stickoxide, sondern auch durch den im Reaktionsgas enthaltenen Sauerstoff oxidiert wird, kommt es zur Überlagerung von zwei Effekten: Einerseits wird die NO_x -Reduktion, wie auch die NO -Oxidation, von der Lichtintensität sowie vom Kohlenwasserstoffgehalt (vgl. Kap. 5.3) abhängig sein. Andererseits ist der Kohlenwasserstoffgehalt im Reaktorablauf, und somit bei Annahme eines idealen CSTRs auch der Gehalt im Reaktionssystem, ebenfalls von der Lichtintensität abhängig. Die Kohlenwasserstoff-Oxidation stellt eine Konkurrenzreaktion zur NO_x -Reduktion dar, bei der ebenfalls die generierten O-Atome verbraucht werden. Eine Auswertung der bei der Untersuchung zur Intensitätsabhängigkeit der NO_x -Reduktion gewonnenen Daten scheint daher nur sinnvoll, wenn diese zum im Reaktor vorliegenden HC-Gehalt in Bezug gesetzt werden. In Abb. 5.32 sind zunächst die Reaktionsgeschwindigkeiten für die im Reaktionssystem 300 ppm Propan / 300 ppm NO / 6

Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂ möglichen Reaktionen in Abhängigkeit von der Lichtintensität dargestellt.

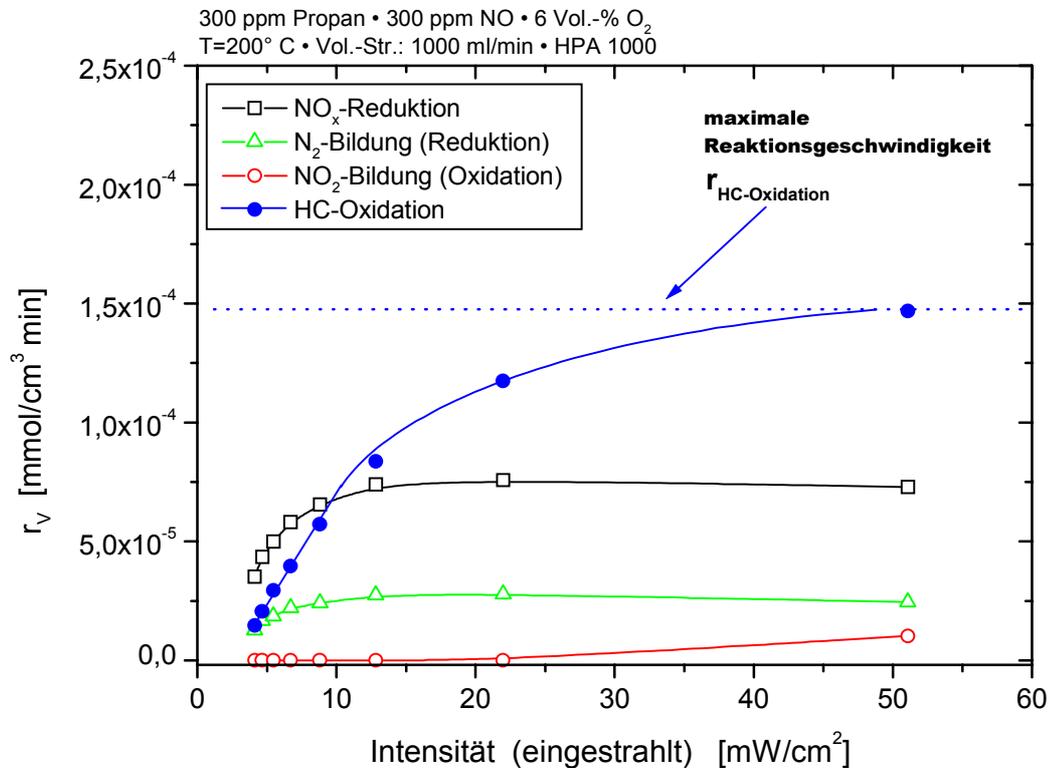


Abb. 5.32: Reaktionsgeschwindigkeiten der im Reaktionssystem 300 ppm Propan / 300 ppm NO / 6 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂ auftretenden Reaktionen in Abhängigkeit von der Lichtintensität

In Gegenwart von Kohlenwasserstoff wird das NO nun nicht mehr zum NO₂ oxidiert, sondern zu Stickstoff und N₂O reduziert. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Propan-Oxidation steigt mit zunehmender Intensität an, bis bei einem Wert für die eingestrahlte Intensität von ca. 50 mW/cm² die maximal mögliche Reaktionsgeschwindigkeit (gestrichelte Linie) erreicht wird, d. h. das Propan wird zu 100 % oxidiert. So lange die Reaktionsgeschwindigkeit der Propan-Oxidation noch unter dem maximal möglichen Wert liegt, steigt auch mit zunehmender Intensität die Geschwindigkeit der NO_x-Reduktion bzw. die der N₂-Bildung. Erst wenn kein Kohlenwasserstoff mehr im Reaktor vorliegt, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit der NO-Oxidation an, während die der NO_x-Reduktion bzw. die der N₂-Bildung sinkt. Trägt man nun die Reaktionsgeschwindigkeit der Stickoxid-Reduktion bzw. den bei gleichbleibendem NO_x-Eingangsgesamt dazu proportionalen NO_x-Umsatz als Funktion des Produkts von HC-Gehalt im Ablauf und Intensität des eingestrahlten Lichts auf, so ergibt sich die in Abb. 5.33 dargestellte Gerade.

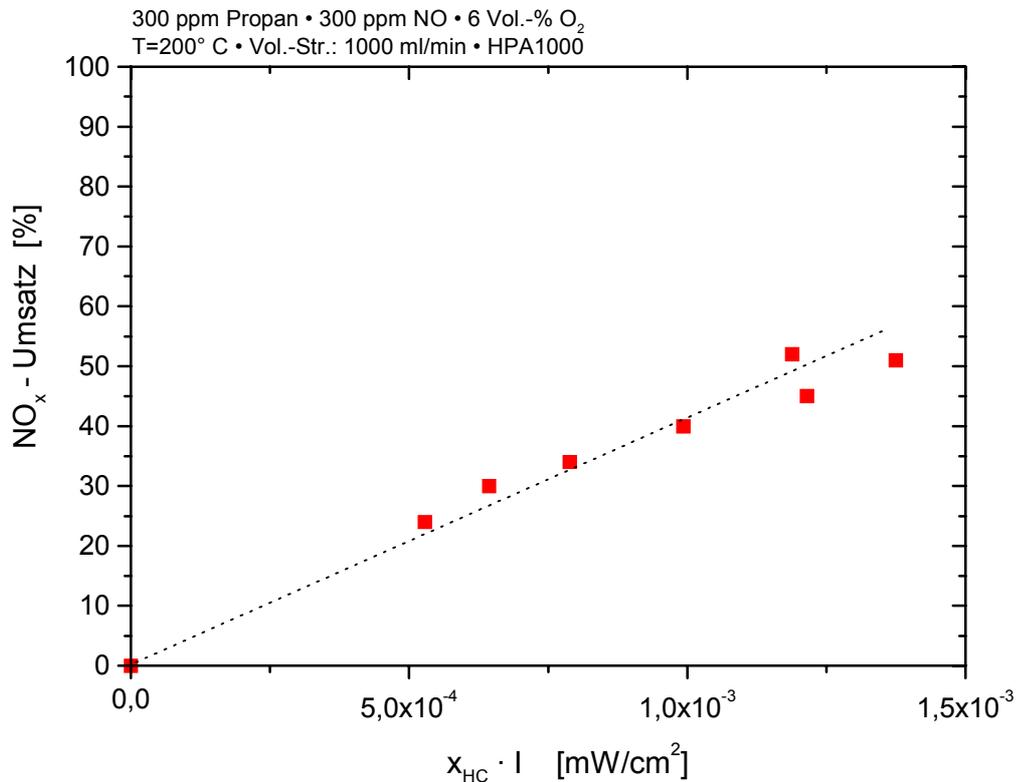


Abb. 5.33: NO_x-Umsatz im Reaktionssystem 300 ppm Propan / 300 ppm NO / 6 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂ in Abhängigkeit vom Produkt aus Lichtintensität und HC-Molenbruch im Ablauf

Der Stickoxid-Umsatz ist also bei den vorliegenden Betriebsbedingungen dem Produkt aus den beiden Einflussgrößen Intensität und Kohlenwasserstoff-Molenbruch proportional. Wird einer der beiden Faktoren gleich null, beträgt auch der NO_x-Umsatz null, da ohne Einstrahlung von Licht (vgl. Abb. 4.3) respektive ohne Anwesenheit von Kohlenwasserstoff (vgl. Abb. 5.21) nur eine sehr geringe NO_x-Reduktion beobachtet wird. Durch Erhöhung der Lichtintensität kommt es wiederum zu einer erhöhten Generierungsrate an Elektron/Loch-Paaren. Analog zur NO-Oxidation und in Abhängigkeit des verwendeten Kohlenwasserstoffs können entweder beide Ladungsträger durch HC und O₂ oder lediglich die negativen Ladungsträger durch Sauerstoff stabilisiert werden. Dabei entsteht wiederum die O₂⁻-Spezies, die den ersten Oxidationsschritt des Kohlenwasserstoffs einleitet (vgl. Abb. 5.15). Hierbei ist jedoch zu beachten, dass obige lineare Beziehung nur gilt, wenn der HC-Gehalt im Ablauf unterhalb eines kritischen HC-Gehalts liegt, bei dem es zu einer Blockierung der Oberfläche kommt (s. Kap. 5.3).

5.4.2 Einfluss der Lichtwellenlänge

Da nur absorbierte Photonen Elektron/Loch-Paare erzeugen können, sollte sich die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts auf die Generierung der Elektron/Loch-Paare und somit auf die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. auf den Umsatz auswirken. Wie Abb. 3.7 in Kap. 3.2.3 *TiO₂ als Photohalbleiter* zeigt, ist das Absorptionsverhalten des TiO₂ eine Funktion der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts. Um die erhaltenen Ergebnisse bei Verwendung verschiedener Wellenlängen vergleichen zu können, muss das Absorptionsverhalten des Titandioxids berücksichtigt werden. Deshalb wurden die in den einzelnen Messungen erhaltenen Umsätze nicht auf die Intensität eines bestimmten Wellenlängenbereichs des eingestrahlt Lichts (I_{ein}) bezogen, sondern lediglich auf die Intensität eines definierten Wellenlängenbereichs, der vom Photokatalysator absorbiert werden kann (I_{abs}). Der in Abb. 3.7 dargestellte Absorptionsgrad als Funktion der Wellenlänge wurde anhand der Funktion

$$\text{Absorptionsgrad [\%]} = \frac{A_1 - A_2}{1 + 10^{\left(\frac{\lambda - \varepsilon}{\varepsilon^*}\right)}} + A_2 \quad (5.38)$$

mit	A_1	=	98,69
	A_2	=	-0,64
	ε	=	370,22
	ε^*	=	11,15
	λ	=	Wellenlänge

angepasst, mit der die spektrale Strahlungsverteilung der eingesetzten Lampe für jeden Wert multipliziert wurde.

Für die Untersuchungen der Wellenlängenabhängigkeit der NO_x-Reduktion standen Bandpassfilter und Langpassfilter zur Verfügung. Bandpassfilter (Fa. Corning; Größe 100 x 100 mm²) bewirken eine Transmission des gewünschten Wellenlängenbereichs bei einer Bandbreite von lediglich 10 nm. Aufgrund eines Transmissionsgrades von nur 15 bis 35 % ist der Einsatz von leistungsstarken Strahlungsquellen erforderlich, um bei Verwendung dieser Filter eine ausreichende Bestrahlungsstärke auf der Katalysatoroberfläche zu gewährleisten. Da die Bandpassfilter des Weiteren sehr wärmeempfindlich sind, konnten die Messungen lediglich mit einer 400 W-Lampe (HPA 400 30S) durchgeführt werden, um den Anteil an IR-Strahlung im Vergleich zur HPA 1000 20S zu minimieren. Ferner wurden die Messungen bei 40° C durchgeführt, während alle anderen Messungen bei 200° C durchgeführt wurden. Es wurden Messungen mit einem Reaktionsgas der Zusammensetzung 300 ppm Propan / 300 ppm NO / 6 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂ bei Volumenströmen von 100 ml/min, 150 ml/min sowie 250 ml/min und unter Verwendung von Bandpassfiltern durchgeführt, die Licht im Bereich von

325, 340, 350, 360, 370, 390 und 400 nm (jeweils ± 5 nm) transmittieren. Bei allen Messungen mit Bandpassfiltern wurden Stickoxid-Umsätze gemessen, die lediglich in der Größenordnung des Fehlers der Analysensysteme lagen, so dass keine Aussage bezüglich der Wellenlängenabhängigkeit der Stickoxid-Reduktion möglich ist.

Daher wurden in einer weiteren Messreihe hitzebeständigere Langpassfilter (Fa. Schott; Größe 50 x 50 mm²) mit Grenzwellenlängen von 280, 305, 345, 385, 400 und 455 nm verwendet. Diese besitzen bei ihrer Grenzwellenlänge einen Transmissionsgrad von 50 % (T_{50}) bei einer Bandbreite von 50 nm. Längerwelligeres Licht als die Grenzwellenlängen wird transmittiert, wobei ab einer Wellenlänge entsprechend der Grenzwellenlängen zuzüglich 25 nm der Transmissionsgrad ca. 100 % beträgt, während für kleinere Wellenlängen entsprechend der Grenzwellenlängen abzüglich 25 nm der Transmissionsgrad gegen null geht. Die spektrale Strahlungsdichte der Philips HPA 1000 20S bei Verwendung der einzelnen Bandpassfilter ist in Abbildung 5.34 wiedergegeben.

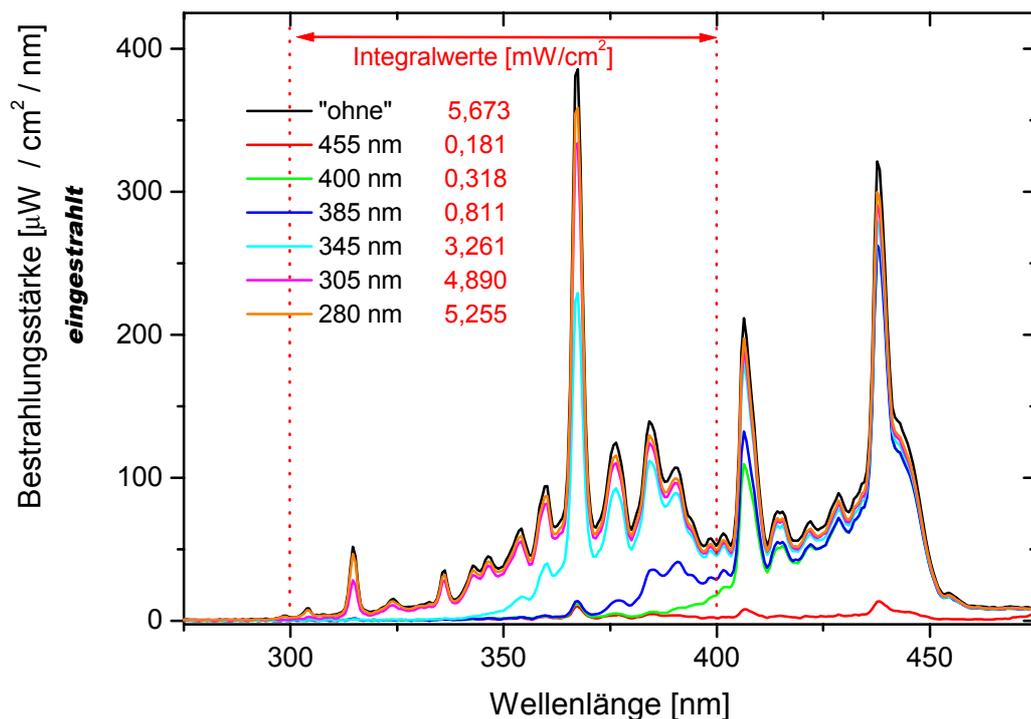


Abb. 5.34: Bestrahlungsstärke der Philips HPA 1000 20S als Funktion der Wellenlänge bei Verwendung von Langpassfiltern mit Grenzwellenlängen der Transmission $T_{50} = 280, 305, 345, 385, 400$ und 455 nm

Durch die Verwendung der Langpassfilter können in das Reaktionssystem verschiedene Lichtintensitäten eingekoppelt werden, die sich mit abnehmendem T_{50} -Wert

durch zusätzliche Strahlungsanteile bei energiereicheren Wellenlängen auszeichnen. Durch einen, bedingt durch die geometrischen Abmessungen der Langpassfilter, relativ großen Abstand des 1000 W-Strahlers zur Katalysatoroberfläche von 28 cm, liegen die Werte für die Intensität unterhalb von 6 mW/cm^2 . Somit sollte die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der Umsatz der NO_x -Reduktion lediglich durch die Zahl der Elektron/Loch-Paare und nicht durch die Zahl der Reaktionspaare limitiert sein (siehe linearen Verlauf für geringe Intensitäten in Abb. 5.29).

Problematisch bei den in der Literatur vorhandenen Untersuchungen zum Einfluss der Lichtwellenlänge auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist die Tatsache, dass das Absorptionsverhalten des Photokatalysators weitgehend unberücksichtigt bleibt und nur die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der eingestrahlten Lichtintensität bei definierten Wellenlängen gemessen wird. So berichten beispielsweise verschiedene Autoren [90][91] von einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender Lichtwellenlänge, ohne jedoch jeweils die gleiche Lichtintensität zu gewährleisten sowie das Absorptionsverhalten des Katalysatormaterials zu berücksichtigen.

Aus diesem Grund werden für die Untersuchungen zur Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge nicht die Intensitäten des eingestrahlten Lichts, sondern die vom Photokatalysator absorbierbaren Lichtintensitäten herangezogen (vgl. Abb. 3.7), da nur durch diese Photonen Elektron/Loch-Paare erzeugt werden können. Eine Umrechnung der in Abb. 5.34 dargestellten spektralen Strahlungsdichten mit der an den Absorptionsgrad des Titandioxids angepassten Funktion (Gl. 5.38) liefert die Strahlungsdichten der Abb. 5.35.

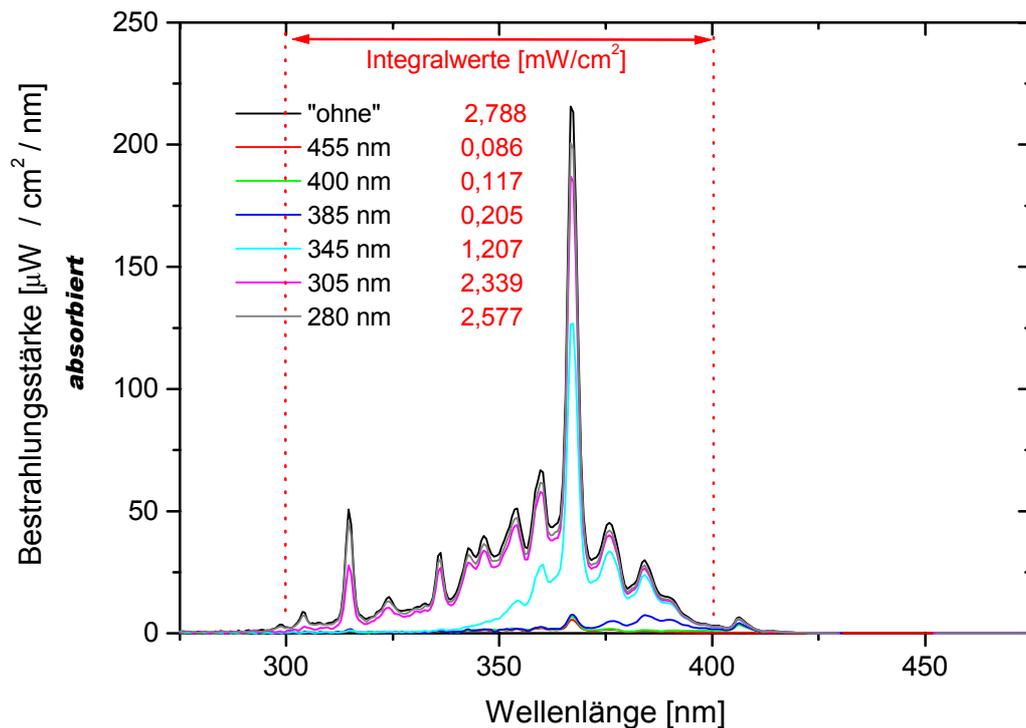


Abb. 5.35: Vom Photokatalysator absorbierte Bestrahlungsstärke der Philips HPA 1000 20S als Funktion der Wellenlänge bei Verwendung von Langpassfiltern mit Grenzwellenlängen der Transmission $T_{50} = 280, 305, 345, 385, 400$ und 455 nm

Führt man nun mit diesen Langpassfiltern Messungen unter Verwendung eines Synthesegases der Zusammensetzung 300 ppm HC / 300 ppm NO / 6 Vol.-% O_2 / N_2 / TiO_2 durch, so ergibt sich für den NO_x - sowie den HC-Umsatz in Abhängigkeit von der Grenzwellenlänge T_{50} der in Abb. 5.36 dargestellte Verlauf. Hierbei wurden die Messungen bei 100°C durchgeführt.

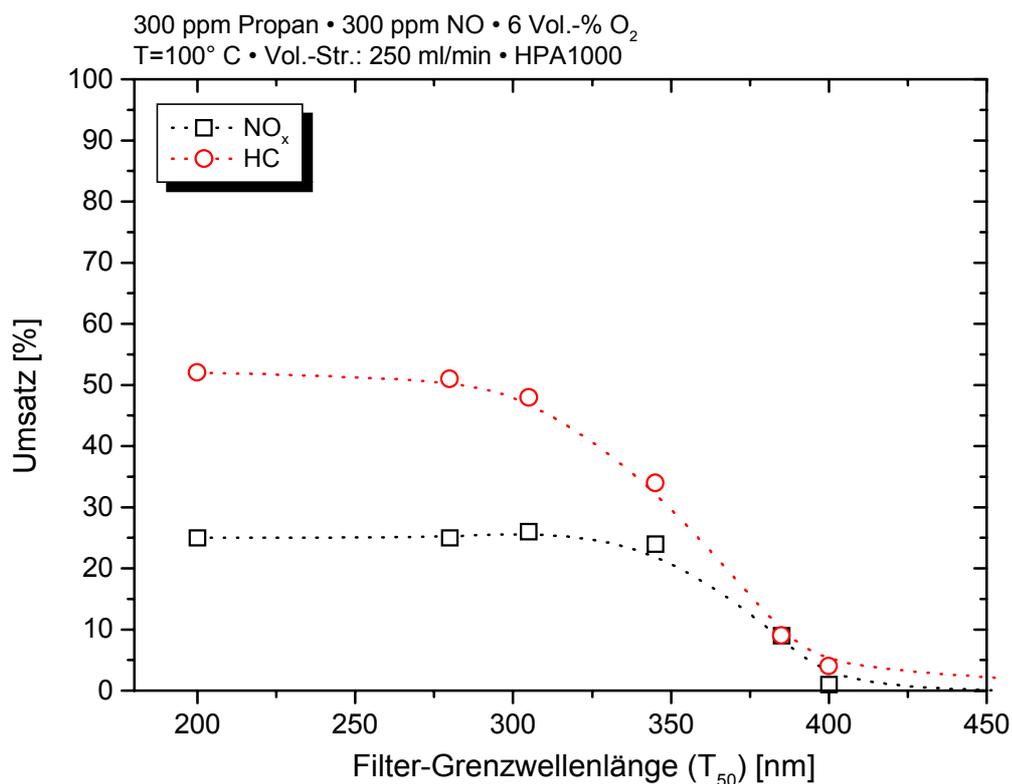


Abb. 5.36: NO_x- sowie HC-Umsatz in Abhängigkeit von der Filter-Grenzwellenlänge beim Reaktionssystem 300 ppm Propan / 300 ppm NO / 6 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂

Als Grenzwellenlänge für die Messung ohne die Verwendung eines Langpassfilters bei gleichen Versuchsbedingungen wurde eine Wellenlänge von 200 nm definiert, um alle Strahlungsanteile zu berücksichtigen. Wie aus der Abb. 5.36 zu erkennen ist, ist bereits bei einer Grenzwellenlänge von 350 nm ein Wert für die NO_x-Reduktion erreicht, der sich durch zusätzliche Einkopplung von Licht mit Anteilen von kürzerwelligerem Licht nicht mehr erhöhen lässt. Einen qualitativ identischen Verlauf findet man, wenn man anstatt Propan den Kohlenwasserstoff Propen verwendet. Auch in diesem Fall wird bei einer Filter-Grenzwellenlänge von 350 nm bereits ein für den NO_x-Umsatz maximaler Wert erreicht. Der HC-Umsatz liegt bei Propen aus den bereits in Kap. 5.3 erläuterten Gründen bei höheren Werten (maximal 82 %) als bei der Verwendung von Propan.

Um die aus den in Abb. 5.36 dargestellten Messungen erhaltenen Werte miteinander vergleichen zu können, müssen diese auf gleiche Versuchsbedingungen umgerechnet werden. Durch die Verwendung der Langpassfilter wird die Katalysatorplatte mit unterschiedlichen Lichtintensitäten bestrahlt (vgl. UV-A Integralwerte in Abb. 5.34 und 5.35) Wie in Kap. 5.3 dargelegt wurde, hängt der NO_x-Umsatz bei gleichem NO_x-Gehalt im Zulauf von dem Kohlenwasserstoff-Gehalt ab. Dieser wird aber auch wiederum durch die Intensität

und die Wellenlänge des eingestrahlenen Lichts beeinflusst, wie anhand der Werte für den HC-Umsatz in Abb. 5.36 zu erkennen ist; des Weiteren vom Sauerstoffgehalt [50]. Daher wird der in (Gl. 5.39) definierte Parameter $k(\lambda)$ eingeführt, der unterschiedliche, vom TiO_2 absorbierbare Intensitäten sowie den von Messung zu Messung differierenden HC-Gehalt im Reaktor berücksichtigt:

$$k(\lambda) = \frac{U_{\text{NO}_x}}{I_{\text{abs}} \cdot X_{\text{HC}}^E \cdot X_{\text{O}_2}^E} \quad (5.39)$$

Trägt man nun die daraus für die Messung mit Propan errechneten $k(\lambda)$ -Werte gegen die Filter-Grenzwellenlänge auf, so ergeben sich die in der folgenden Abbildung (5.37) dargestellten Punkte.

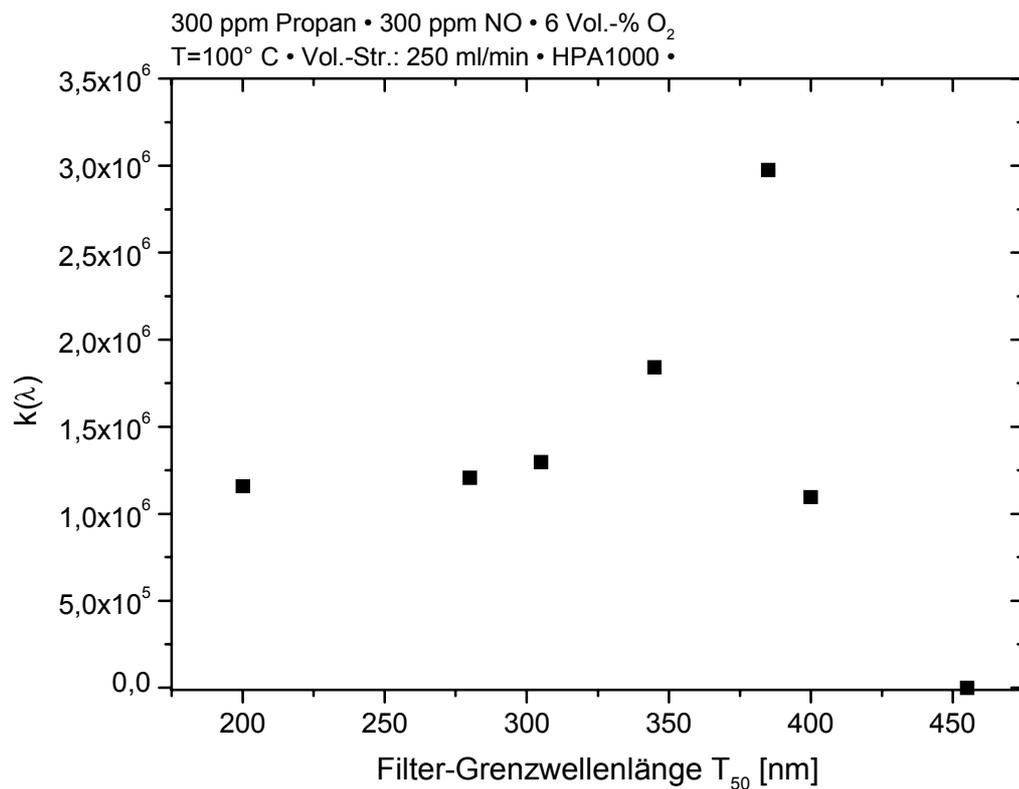


Abb. 5.37: Auftragung von $k(\lambda)$ gegen die Filter-Grenzwellenlänge für das Reaktionssystem 300 ppm Propan / 300 ppm NO / 6 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂

Für eine Messreihe mit Propen anstatt Propan als Kohlenwasserstoff ergibt sich bei Auftragung von $k(\lambda)$ qualitativ ein ähnlicher Verlauf, der in Abb. 5.38 wiedergegeben ist.

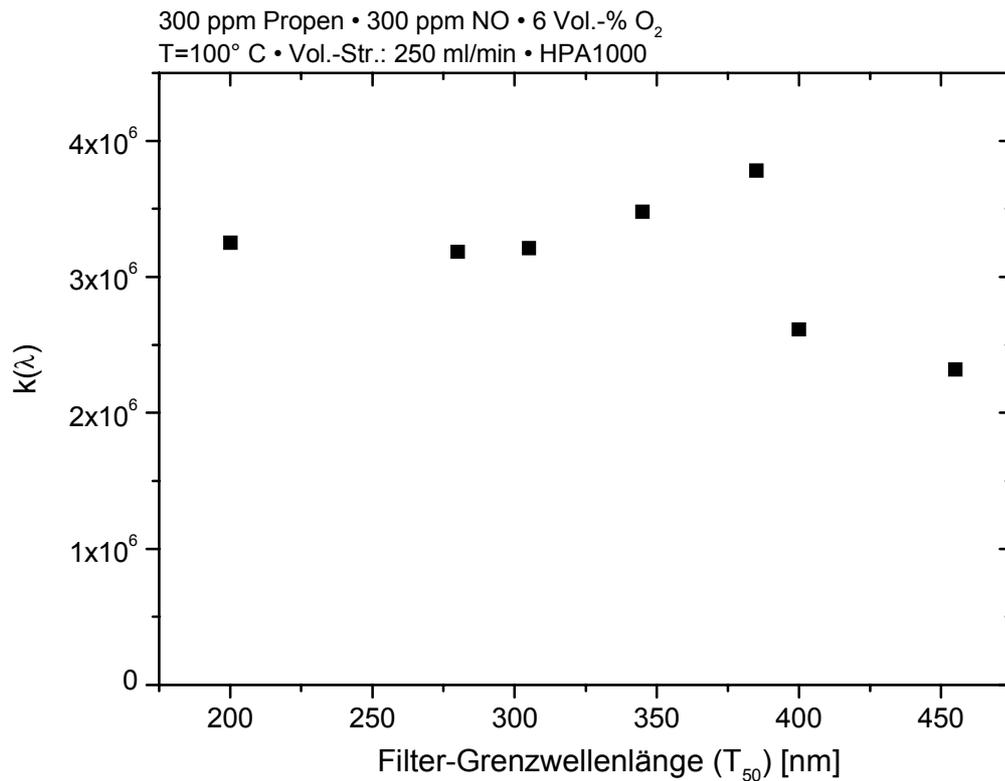


Abb. 5.38: Auftragung von $k(\lambda)$ gegen die Filter-Grenzwellenlänge für das Reaktionssystem 300 ppm Propen / 300 ppm NO / 6 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂

Die für die photokatalytische NO_x-Reduktion effektivste Wellenlänge scheint demnach im Bereich von ca. 375 bis 390 nm zu liegen, und stimmt somit mit der Wellenlänge entsprechend der Bandlückenenergie von Anatas überein. Auch für die Kohlenwasserstoff-Oxidation sowohl von Propan auch als von Propen im o. a. Reaktionssystem wird der gleiche effektive Wellenlängenbereich festgestellt, bei dem die umgesetzte Menge bei identischem Gehalt im Zulauf am größten ist. Die bei kleineren Wellenlängen im Vergleich zu Wellenlängen um 370-390 nm zusätzlich zugeführte Energie kann nicht für die Reaktion genutzt werden. Die Zahl der reaktionsfähigen Zweierpaare auf der Oberfläche ist, bezogen auf die Intensität des eingestrahlt Lichts, bei Licht der Bandlückenenergie am größten. Dieses kann dahin gehend gedeutet werden, dass bei energiereicherem Licht die Elektron/Loch-Paare relativ schnell auseinander wandern, was einer Ausbildung reaktionsfähiger Zweierpaare entgegenwirkt. Die im Vergleich zur Bandlückenenergie zusätzlich zugeführte Energie wird in kinetische Energie der Ladungsträger umgewandelt, die nicht für die eigentliche Photoreaktion genutzt werden kann. Daneben ist denkbar, dass die über die Bandlückenenergie hinausgehende Energie in Form von Wärme abgegeben werden kann.

Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Auswertung nach Gl. (5.39) mit Fehlern behaftet sein kann, so dass nur eine qualitative, aber keine quantitative Aussage über die optimale Wellenlänge für die photokatalytische NO_x -Reduktion gemacht werden kann. Genauere Erkenntnisse über die Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts wären beispielsweise mit einer durchstimmbaren Lichtquelle möglich, die lediglich monochromatisches Licht von hoher, und bei verschiedenen Wellenlängen gleichbleibender Intensität erzeugt. Weiterhin ist keineswegs endgültig geklärt, ob bei allen im realen Abgas vorhandenen Kohlenwasserstoffen eine ähnliche Abhängigkeit zwischen NO_x -Reduktion und HC-Gehalt besteht, wie bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Alkanen und Alkenen. Auch scheint der Einfluss des Sauerstoff-Gehaltes auf die NO_x -Reduktion von der Art des im Synthesegas vorhandenen Kohlenwasserstoffs und den Betriebsbedingungen abhängig zu sein. So hat *Scheller* bei einem Reaktionssystem 300 ppm Propen / 300 ppm NO / O_2 / N_2 / TiO_2/Zr -dotiert eine Zunahme des NO_x -Umsatzes mit steigendem Sauerstoffgehalt gemessen, bis sich bei ca. 7-8 Vol.-% ein konstanter Wert von 27 % für U_{NO_x} eingestellt hat [59]. Auch bei Verwendung von Propan mit Hombifine N als Photokatalysator in dem ansonsten zu [59] unveränderten Reaktionssystem wurde bis zu einem O_2 -Gehalt von 6 Vol.-% eine Zunahme des NO_x -Umsatzes festgestellt, bis dann ein konstanter Wert erreicht wurde. Bei Temperaturen unter 50° C kann es hingegen zu einer Umsatz senkenden Wirkung durch einen zu hohen Sauerstoff-Gehalt kommen [49].

Demnach bleibt festzustellen, dass Licht mit einer Wellenlänge äquivalent der Bandlückenenergie sowohl für die photokatalytische Stickoxid-Reduktion als auch für die HC-Oxidation am geeignetsten scheint. Zusätzlich zur Bandlückenenergie zugeführte Energie in Form von kürzerwelliger Strahlung kann nicht für die Reaktion genutzt werden, da es lediglich in kinetische Energie der Ladungsträger umgewandelt wird. Eine Erhöhung der Lichtintensität bewirkt eine Erhöhung des NO_x -Umsatzes, da die Generierungsrate der Elektron/Loch-Paare ebenfalls erhöht wird. Durch Stabilisierung dieser Ladungsträgerpaare mit Reaktanden können reaktionsfähige Zweierpaare erzeugt werden, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst linear mit der Intensität des eingestrahlten Lichts ansteigt. Das Erreichen eines konstanten Wertes für die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei den vorliegenden Betriebsbedingungen nicht durch eine Sättigung der Oberfläche mit Elektron/Loch-Paaren zurückzuführen. Vielmehr ist dieses durch andere Faktoren begründet, wie beispielsweise die photochemische Zersetzung von NO_2 oder die Limitierung einer Molekül-Spezies auf der Oberfläche.

5.5 Einfluss des NO/NO₂- und des NO/N₂O-Verhältnisses auf die photokatalytische NO_x-Reduktion

Im Abgas von Verbrennungskraftmaschinen liegen aufgrund der hohen Temperaturen bei der Verbrennung die Stickoxide größtenteils als NO vor (siehe auch Kap. 3.1 *Oxide des Stickstoffs*). Im Hinblick auf eine praxistaugliche Anwendung der photokatalytischen NO_x-Reduktion und zur Überprüfung des in Kap. 5.2 aufgestellten Mechanismus, ist zu klären, ob das NO/NO₂-Verhältnis einen Einfluss auf die NO_x-Reduktion hat. Bei Gültigkeit von Gleichung (3.6) bei den vorherrschenden Versuchsbedingungen sollte das Verhältnis keinen Einfluss auf die Reduktionsreaktion haben, da sich NO₂ zu NO reduzieren lässt.

Tatsächlich beobachtet man bei einer Belichtung von 1000 ppm NO₂ in Stickstoff (T = 200° C; Vol.-Str.: 250 ml/min) in Abwesenheit des Photokatalysators eine gleichzeitige Abnahme des NO₂-Gehalts um 200 ppm und eine Zunahme des NO-Gehalts um ca. 200 ppm. Eine Erhöhung des Massensignals der Masse 32 entsprechend einer Zunahme des Sauerstoffgehalts um ca. 110 bis 130 ppm deutet auf eine photochemische Umwandlung von NO₂ zu NO gemäß (3.6) hin. Eine Bildung von N₂O konnte nicht beobachtet werden. Diese photochemische Gasphasenreaktion des Stickstoffdioxids ist u. a. vom Sauerstoffgehalt abhängig [26] und kann parallel zu anderen photokatalytischen Reaktionen ablaufen. Es kommt demnach zur Überlagerung von Reaktionen, die gegenläufig sind: Einerseits die photochemische Reduktion von NO₂ zu NO; andererseits die photokatalytische Oxidation von NO zu NO₂ (vgl. Kap. 5.4). Eine getrennte Betrachtung und Untersuchung der beiden Reaktionen ist nicht möglich, es bleibt jedoch festzustellen, dass sich die beiden Komponenten NO und NO₂ ineinander überführen lassen.

Zur Überprüfung des Einflusses des NO/NO₂-Verhältnisses wurde in einer Versuchsreihe des Reaktionssystems 300 ppm Propen / 300 ppm NO_x / 6 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂ das Verhältnis von NO und NO₂ variiert, so dass der Gehalt der beiden Komponenten im Reaktorzulauf stets 300 ppm betrug. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 5.39 dargestellt, wobei der Kohlenwasserstoff- und der Stickoxid-Umsatz gegen den Quotienten aus NO- und NO₂-Gehalt im Ablauf aufgetragen sind.

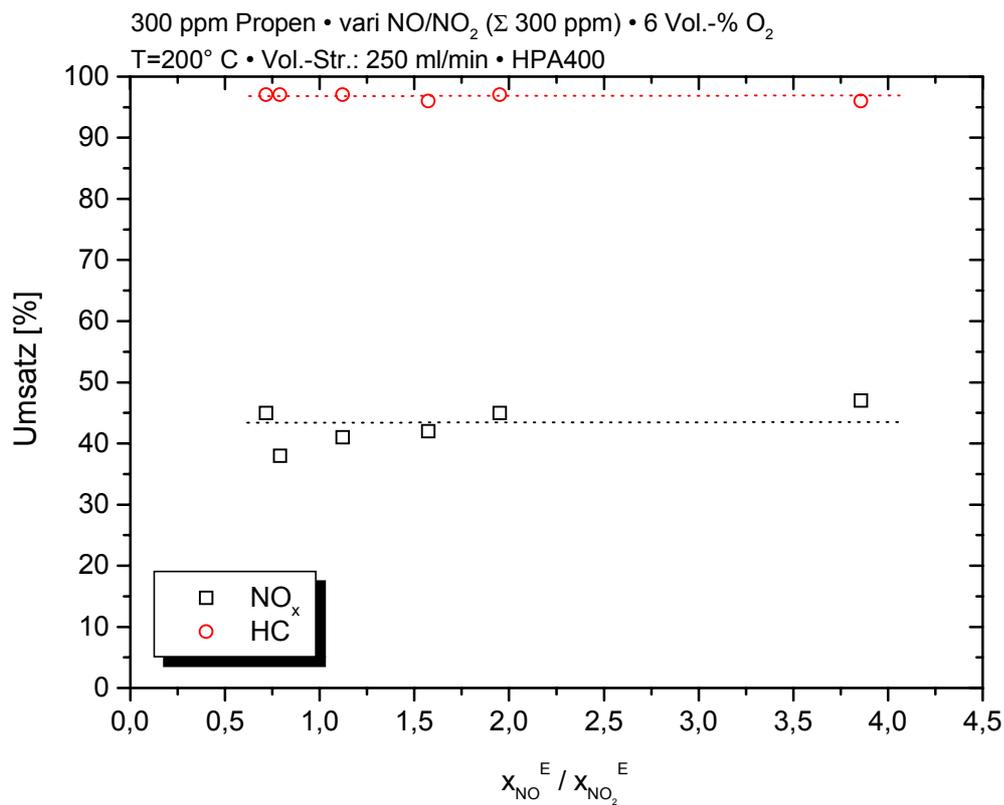


Abb. 5.39: NO_x- und HC-Umsatz für verschiedene NO/NO₂-Verhältnisse im Reaktionssystem 300 ppm Propen / 300 ppm NO_x / 6 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂

Das Verhältnis von NO zu NO₂ hat demnach keinen Einfluss auf die NO_x-Reduktion bzw. die Kohlenwasserstoff-Oxidation. Die Umsätze schwanken geringfügig um einen Mittelwert und sind durch die Messgenauigkeit der Analytik begründet. Selbst bei einem Gehalt im Reaktorzulauf von 300 ppm NO₂ und 0 ppm NO liegt der Umsatz der Stickoxid-Reduktion bei 45%, während sich im Reaktorablauf ein NO/NO₂-Verhältnis von 0,7 einstellt.

Die Tatsache, dass die photokatalytische NO_x-Reduktion unabhängig vom NO/NO₂-Verhältnis im Abgas ist, stellt einen erheblichen Vorteil im Vergleich zu anderen Abgasnachbehandlungsverfahren zur NO_x-Entfernung dar. So liegt beispielsweise beim NH₃-SCR-Verfahren das Umsatzmaximum der NO_x-Reduktion bei einem NO/NO₂-Verhältnis von 1. Bei zuviel NO₂ im Abgas sinkt der NO_x-Umsatz drastisch und es kann zur Ammoniumnitrat-Bildung kommen, während die Anwesenheit von wenig NO₂ bei ansonstern festen NO_x-Gehalt die Anspringtemperatur erniedrigt [92].

Bei der photokatalytischen NO_x-Reduktion in Gegenwart von Sauerstoff und Kohlenwasserstoff kann in der Regel die Bildung von ca. 15 bis 20 ppm N₂O beobachtet werden. Dieses tritt dann auf, wenn ein durch die Reduktion generiertes N-Atom auf der

Oberfläche nicht mit einem weiteren N-Atom zu elementarem Stickstoff, sondern mit NO zu N_2O reagiert (vgl. Abb. 5.14 in Kap. 5.2). Die N_2O -Bildung ist daher hauptsächlich bei hohen NO-Gehalten und niedrigen Temperaturen ($T < 125^\circ C$) zu beobachten. Da das Distickstoffoxid zwar bisher vom Gesetzgeber nicht limitiert ist, es aber wie CO_2 den „Treibhauseffekt“ fördert (s. Kap. 3.1), soll im Weiteren untersucht werden, ob im Abgas vorhandenes N_2O photokatalytisch zu Stickstoff reduziert werden kann. Eine photochemische Zersetzung scheidet auf Grund der Verwendung der ausgewählten Lampen in Verbindung mit der Duran-Glasscheibe aus, da kein Licht der Wellenlänge kleiner als 300 nm den Photokatalysator erreicht (vgl. Gl. (3.3)).

In einer weiteren Messreihe wurde daher das Verhältnis von NO und N_2O bei ansonsten identischen Versuchsbedingungen variiert, wobei die Summe aus beiden Stickstoffoxiden stets 300 ppm betrug. Der Gehalt im Reaktorzu- sowie -ablauf des N_2O sind in Abb. 5.40 für die einzelnen Messungen dargestellt.

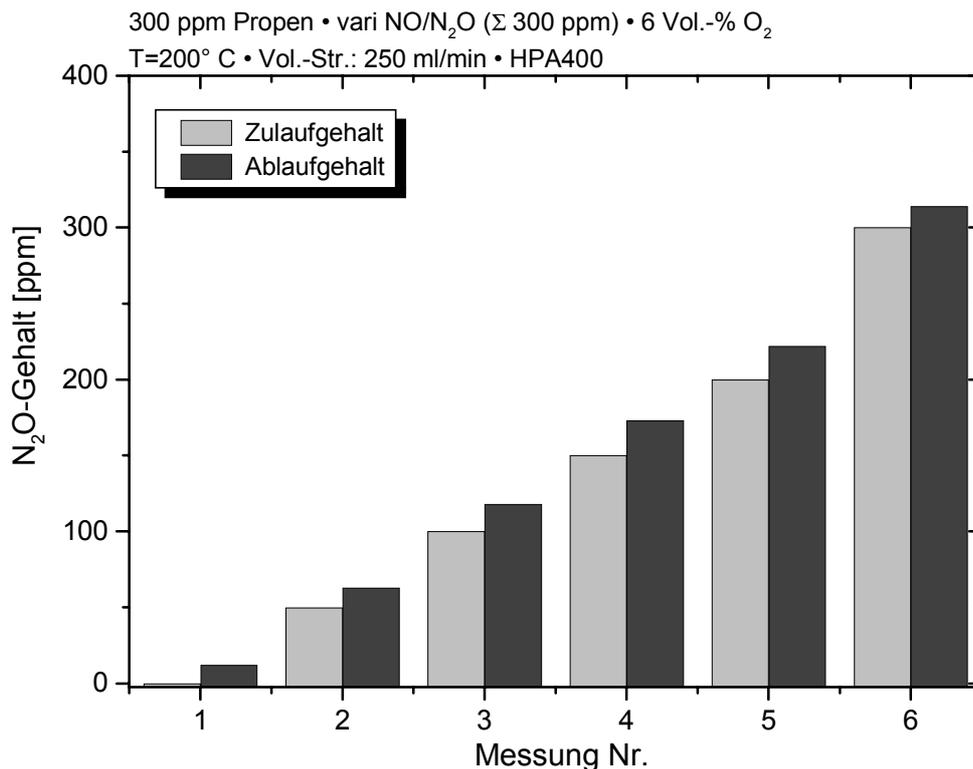


Abb. 5.40: N_2O -Gehalt im Reaktorzu- sowie -ablauf im Reaktionssystem 300 ppm Propen / 300 ppm Stickstoffoxide / 6 Vol.-% O_2 / N_2 / TiO_2

Es kann somit weder bei hohen noch geringen N_2O -Gehalten ein N_2O -Abbau beobachtet werden. Der Gehalt im Reaktorablauf entspricht dem im Reaktorzu- zuzüglich

der ca. 15 bis 20 ppm N_2O , die bei der photokatalytischen NO_x -Reduktion in Anwesenheit von O_2 und HC generell zu beobachten sind. Das entstandene Distickstoffoxid verhält sich demnach wie ein Inertgas, das an keinen Reaktionen teilnimmt. Zwar sollte es mit einer Elektronenaffinität von 0,22 eV negative Ladungen besser stabilisieren können als NO (Elektronenaffinität 0,026 eV), jedoch ist aus den in Abb. 5.41 dargestellten Messwerten, selbst bei sehr hohen N_2O -Gehalten, kein Einfluss auf den HC- und NO_x -Umsatz zu erkennen.

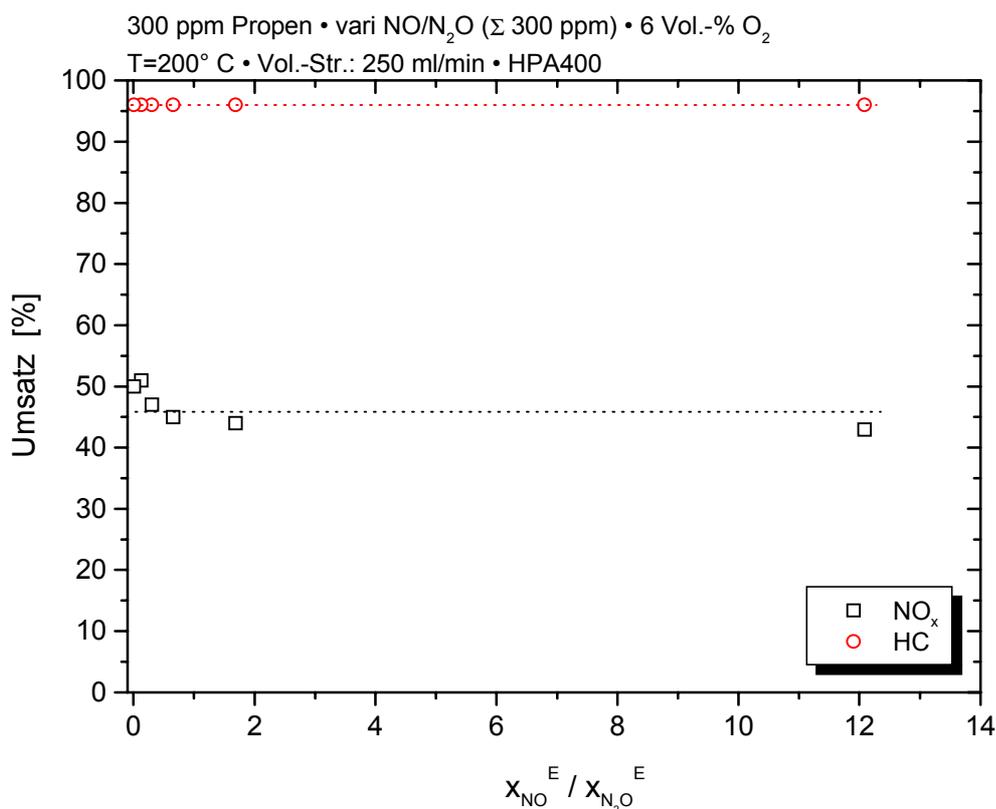


Abb. 5.41: NO_x - und HC-Umsatz für verschiedene NO/N_2O -Verhältnisse im Reaktionssystem 300 ppm Propen / 300 ppm Stickstoffoxide / 6 Vol.-% O_2 / N_2 / TiO_2

Das NO/N_2O -Verhältnis hat wie auch das NO/NO_2 -Verhältnis keinen Einfluss auf den Stickoxid- und den Kohlenwasserstoff-Umsatz. Mit dem in Kap. 5.2 dargestellten Mechanismus zur photokatalytischen NO_x -Reduktion lassen sich die gewonnenen Ergebnisse hinreichend genau beschreiben. Denn tatsächlich sollte das NO/NO_2 -Verhältnis keinen Einfluss auf die im Reaktionssystem ablaufenden Reaktionen haben, da sich beide Komponenten – in Abhängigkeit der Versuchsbedingungen – beliebig ineinander überführen lassen.

Nach Untersuchungen von *Haeger* adsorbiert das NO_2 auch ohne Einstrahlung von Licht sehr gut an dem Titandioxid, wobei hingegen eine Desorption des in der Dunkelphase physisorbierten NO_2 nur mit UV-Bestrahlung, und nicht allein durch Zuführung von thermischer Energie möglich ist [49]. Überträgt man die starke Tendenz des Stickstoffdioxids zur Physisorption auf andere Abgasnachbehandlungssysteme, so könnte dieses ein Grund für die geringere Aktivität dieser Systeme bei hohen NO_2 -gehalten sein [92].

Das inerte Verhalten des N_2O deutet darauf hin, dass es kein Zwischenprodukt der Reduktion darstellt, sondern, wie in Abb. 5.14 angenommen, das unreaktive Endprodukt eines möglichen Reaktionsweges ist. Die bei der photokatalytischen NO_x -Reduktion unter den gegebenen Versuchsbedingungen (Anwesenheit von O_2 und HC) gebildeten 15 bis 20 ppm N_2O sind im Vergleich zu beispielsweise platinhaltigen Katalysatoren von geringer Bedeutung. Platinhaltige Katalysatoren können unter Umständen im Extremfall bis zu 100% der vorliegenden Stickoxide zu N_2O umsetzen [93][94].

5.6 Einfluss der Schadgase CO und SO₂ auf die photokatalytische NO_x-Reduktion

Die Abgase von Dieselmotoren enthalten, bedingt durch eine unvollständige Oxidation der Kohlenwasserstoffe, das farb- und geruchlose sowie giftige Gas Kohlenmonoxid. Der CO-Gehalt beträgt dabei im Leerlauf bei PKW-Dieselmotoren ca. 100 bis 450 ppm, bei Volllast 350 bis zu 2000 ppm [8]. Seit 1990 werden zur Abgasnachbehandlung bei Dieselfahrzeugen Oxidationskatalysatoren eingesetzt, um neben den unverbrannten Kohlenwasserstoffen auch Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid zu oxidieren. Hierbei werden in Abhängigkeit des Luftüberschussfaktors λ Konvertierungsgrade von 80 bis 95% erreicht (siehe auch Abb. 1.1) [24].

Weiterhin stellt der im Dieselkraftstoff enthaltene Schwefel, dessen Gehalt bei ca. 100 bis 350 ppm liegt (Stand: 2000), ein Problem dar, da er einerseits bei der Verbrennung des Kraftstoffs zu SO₂ oxidiert wird, welches zum „sauren Regen“ beiträgt und die Atemwege reizt [14]. Andererseits haben sich alternative Verfahren zur NO_x- und Partikelentfernung, wie beispielsweise der NO_x-Speicherkatalysator oder der *Continuously Regenerating Trap*-Partikelfilter, als unpraktikabel erwiesen, wenn der Schwefelgehalt über 10 ppm beträgt [9][24].

Im Hinblick auf eine photokatalytische Abgasnachbehandlung zur Reduzierung der Stickoxide ist daher zu überprüfen, ob Kohlenmonoxid oder Schwefeldioxid neben unverbrannten Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel für die NO_x-Reduktion fungieren können. Weiterhin ist zu untersuchen, ob CO photokatalytisch in Gegenwart von Sauerstoff zu Kohlendioxid oxidiert werden kann bzw. ob eine Blockierung des Katalysators bei hohen CO- oder SO₂-gehalten zu beobachten ist.

Wie bereits in Kap. 5.1 *Die Photoadsorption* näher erläutert wurde, photoadsorbiert das zu Stickstoff isoelektronische Kohlenmonoxid nur sehr gering (vgl. Abb. 5.2). Aufgrund seiner elektronischen Struktur und seiner hohen Ionisierungsenergie von über 14 eV scheint eine Wechselwirkung mit den durch Einstrahlung von UV-Licht generierten Elektronen und Löchern sehr gering. Als Voruntersuchung wurde daher eine Versuchsreihe durchgeführt, um zu klären, ob einerseits Kohlenmonoxid in Gegenwart von Sauerstoff und in Abwesenheit eines Photokatalysators photochemisch in der Gasphase oxidiert werden kann. Andererseits wäre auch eine Oxidation an der TiO₂-Oberfläche ohne Einstrahlung von Licht denkbar. Tatsächlich ist jedoch nur eine Oxidation von CO in Gegenwart von Sauerstoff, dem

Photokatalysator TiO_2 und bei Einstrahlung von UV-Licht zu beobachten (200°C , 8 Vol.-% Sauerstoff). Tabelle 5.1 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Messungen.

Tab. 5.1: Übersicht der Ergebnisse der durchgeführten Messungen

CO-Oxidation beobachtet	h ν	TiO_2	8 Vol.-% O_2
nein	ja	ja	nein
nein	ja	nein	ja
nein	nein	ja	ja
ja	ja	ja	ja

Der CO-Umsatz beträgt im Reaktionssystem $\text{CO} / 8 \text{ Vol.-% } \text{O}_2 / \text{N}_2 / \text{TiO}_2$ bei einem Gehalt im Reaktorablauf von 70 bis 900 ppm CO konstant 21 Prozent. Das Ergebnis ist in Abb. 5.42 graphisch dargestellt (\square).

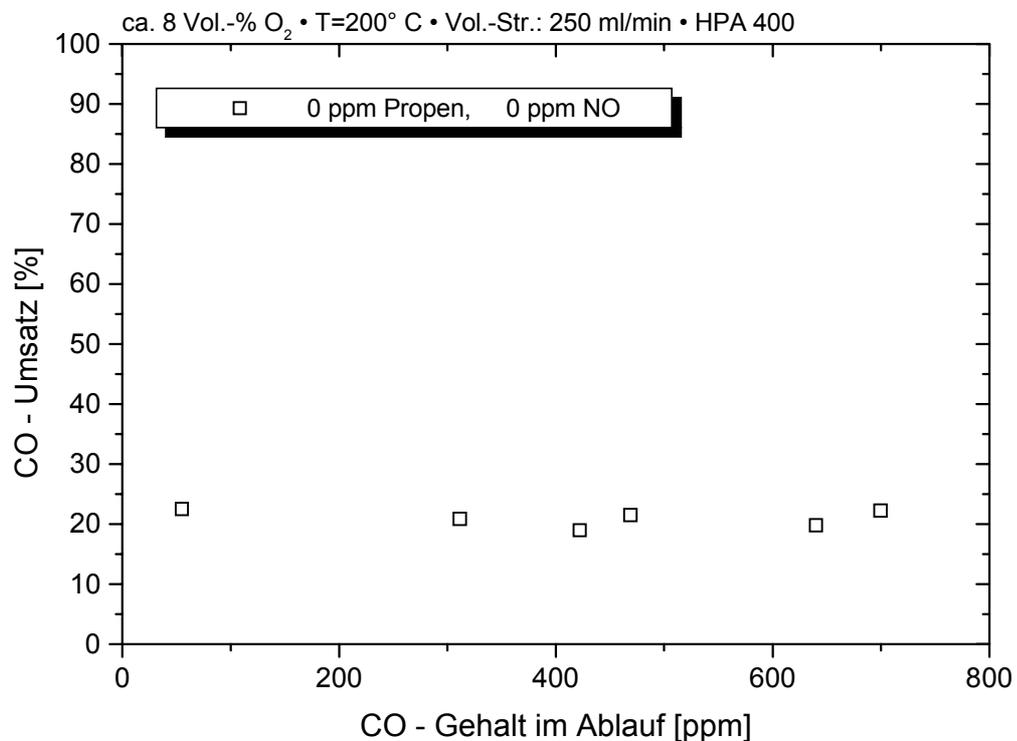


Abb. 5.42: CO-Umsatz im System $\text{CO} / 8 \text{ Vol.-% } \text{O}_2 / \text{N}_2 / \text{TiO}_2$ in Abhängigkeit des CO-Gehalts im Ablauf

Bei einem vergleichbaren Reaktorsystem unter Verwendung einer 1000W-Quecksilber-Lampe und des Photokatalysators Hombikat UV100 (Fa. Sachtleben, Duisburg; BET-Oberfläche $340 \text{ m}^2/\text{g}$), der ebenfalls zu 100% aus Anatas besteht, konnte *Vorontsov et al.* nahezu keine photokatalytische Oxidation des Kohlenmonoxids beobachten [57]. Hierfür wird die sehr geringe CO-Bedeckung der Oberfläche verantwortlich gemacht [95]. *Linsebigler et al.* konnte lediglich eine photokatalytische CO-Oxidation an einer nicht vollständig oxidierten TiO_2 -Einkristalloberfläche beobachten, wenn diese über 400 K erhitzt worden war [96]. Generell soll an bestimmten Halbleiter-Oberflächen (ZnO , TiO_2) in Gegenwart von O_2 auch ohne UV-Bestrahlung eine Oxidation zu CO_2 zu beobachten sein [97]. Letzteres konnte für die im Rahmen dieser Arbeit gemachten Untersuchungen bei den entsprechenden Versuchsbedingungen durch die in Tab. 5.1 aufgeführten Blindversuche jedoch ausgeschlossen werden.

Kohlenmonoxid wird aufgrund seines elektronenarmen Charakters nur an Elektronen, nicht jedoch an Löchern photoadsorbieren. Hierbei würde im Grenzfall ein Elektron in ein antibindendes π -Molekülorbital aufgenommen werden und die Bindung zwischen dem C-Atom und dem O-Atom geschwächt werden [98]. Sauerstoff kann ebenfalls nur an negativen Ladungen photoadsorbiert werden (vgl. Kap. 5.1), wobei das O_2 -Molekül aufgrund seiner Elektronenaffinität von 0,45 eV bevorzugt adsorbieren sollte. Hierdurch wird in der Nähe der Oberfläche ein elektrisches Feld ausgebildet und die photoadsorbierten Spezies stoßen sich gegenseitig ab, welches einen geringen CO-Bedeckungsgrad und die geringe Tendenz zur photokatalytischen CO-Oxidation erklären könnte.

Gibt man dem o. g. Reaktionssystem 300 ppm Stickstoffmonoxid und 300 ppm Propen im Reaktorzulauf hinzu, wird bei verschiedenen CO-Gehalten im Ablauf kein CO mehr oxidiert (siehe Abb. 5.43; ○).

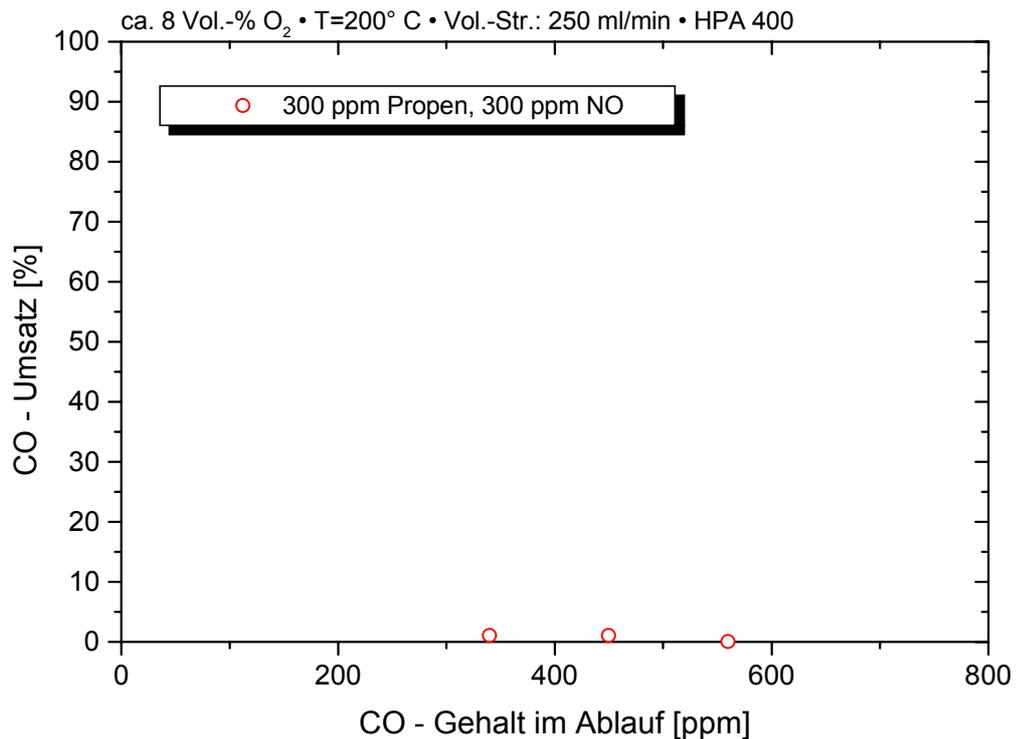


Abb. 5.43: CO-Umsatz im System CO / 300 ppm NO / 300 ppm Propen / 8 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂ in Abhängigkeit des CO-Gehalts im Ablauf

Durch die Gegenwart von Stickstoffmonoxid und Propen bzw. dessen Partialoxidationsprodukte können nun auch die positiven Ladungen der Elektron/Loch-Paare stabilisiert werden. Weiterhin tritt in diesem Reaktionssystem durch Oxidation von NO auch NO₂ auf, das eine Elektronenaffinität von 2,27 eV besitzt und neben O₂ (sowie CO) um die negativen Ladungen auf der Oberfläche konkurriert. Die ohnehin schon sehr geringe Tendenz des CO zur Photoadsorption wird noch weiter vermindert, so dass keine photokatalytische Oxidation des Kohlenmonoxids mehr beobachtet werden kann. Die Gegenwart von CO im Reaktionssystem CO / 300 ppm NO / 300 ppm Propen / 8 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂ sollte daher keinen Einfluss auf den NO_x- sowie den HC-Umsatz haben. Tatsächlich zeigen die in Abb. 5.44 dargestellten Messergebnisse, dass die Stickoxid- und Propen-Umsätze für verschiedene CO-Gehalte innerhalb der Messtoleranz der Analytik identisch sind.

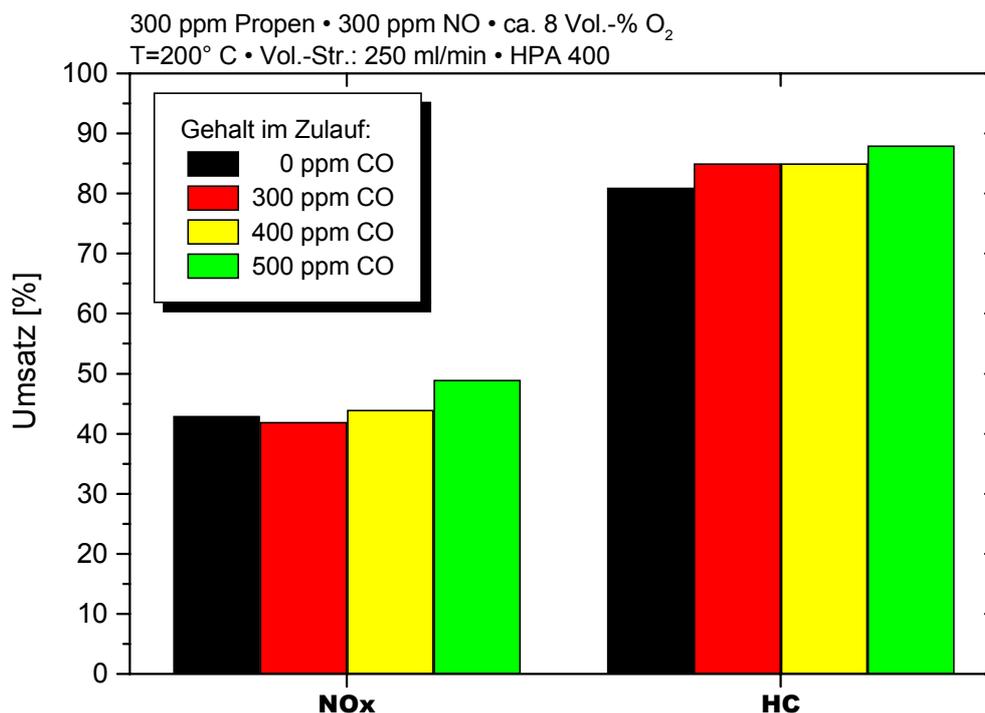


Abb. 5.44: NO_x- sowie HC-Umsatz im System CO / 300 ppm NO / 300 ppm Propen / 8 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂ bei verschiedenen CO-Gehalten im Zulauf

Kohlenmonoxid verhält sich in dem o. a. Reaktionssystem wie ein Inertgas. Es wirkt hinsichtlich der NO_x-Reduktion und der HC-Oxidation weder Umsatz fördernd noch Umsatz senkend. Der CO-Eingangsgelbalt entspricht dem CO-Ablaufgelbalt, Kohlenmonoxid kann also nicht durch Stickoxide oder Sauerstoff zu CO₂ oxidiert werden. Bei der Oxidation des Kohlenwasserstoffs entsteht kein zusätzliches CO, das Propen wird vollständig zu CO₂ oxidiert.

Bei anderen Verfahren zur Entfernung der Stickoxide aus sauerstoffreichen Abgasen, die in letzter Zeit genauer untersucht worden sind, beispielsweise die NO_x-Reduktion mittels Wasserstoff und Pt/Zeolith-Katalysatoren, wirkt sich die Gegenwart von CO als auch von Propen umsatzsenkend aus [99]. Da jedoch in einem realen Abgas diese beiden Komponenten durch unvollständige Verbrennung des Kraftstoffs nicht zu vermeiden sind, scheint dieses von *Yokota et al.* untersuchte Verfahren noch nicht praxistauglich. Weiterhin ist bei Pt-Katalysatoren die Tendenz zur N₂O-Bildung von Nachteil.

Hingegen wird in der Literatur über ein mit der photokatalytischen NO_x-Reduktion vergleichbares Ergebnis berichtet [81]. In Gegenwart von 800 ppm Kohlenwasserstoff, 270 ppm NO und 6 Vol.-% Sauerstoff kann bis zu einem CO-Gelbalt von bis zu 700 ppm bei einer

Temperatur von 225° C unter Verwendung eines Pt/Zeolith-Katalysators kein Einfluss auf die Stickoxid-Reduktion beobachtet werden.

Für einen praktischen Einsatz der photokatalytischen NO_x-Reduktion als Abgasnachbehandlungsverfahren für sauerstoffreiche Abgase müsste dem Photokatalysator zur Entfernung des Kohlenmonoxids ein Oxidationskatalysator nachgeschaltet werden. *Vorontsov et al.* konnte mit einer platinieren Probe des von ihm verwendeten Photokatalysators Hombikat UV100 die (photo)katalytische CO-Oxidation erheblich steigern [57]. Allerdings müsste, übertragen auf das vorstehend beschriebene Reaktionssystem, berücksichtigt werden, dass durch das Platin auch der für die NO_x-Reduktion benötigte Kohlenwasserstoff oxidiert würde und somit als Reduktionsmittel nicht mehr zur Verfügung stünde. Ein solcher Oxidationskatalysator sollte demnach dem Photokatalysator nachgeschaltet werden.

Das Schwefeldioxid kann aufgrund seiner Elektronenaffinität von 1,11 eV ebenso wie Sauerstoff, Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid mit negativen Ladungsträgern an der Oberfläche wechselwirken. Außerdem scheint durch die zahlreichen freien Elektronenpaare des S- und der O-Atome ebenso eine Stabilisierung der positiven Ladungen wahrscheinlich [86]. Über eine teilweise Oxidation von SO₂ in Gegenwart von Sauerstoff bzw. Stickoxiden zu SO₃ ist mehrfach berichtet worden [100][101]

Führt man Messungen mit verschiedenen SO₂-Gehalten im Reaktionsgemisch einer Zusammensetzung 300 ppm NO / 300 ppm HC / 8 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂ durch, so ist immer die Bildung von SO₃ zu beobachten. Die Stickoxid-Umsätze zweier Messreihen unter Verwendung der Kohlenwasserstoffe Propen und Propan sind in Abbildung 5.45 dargestellt.

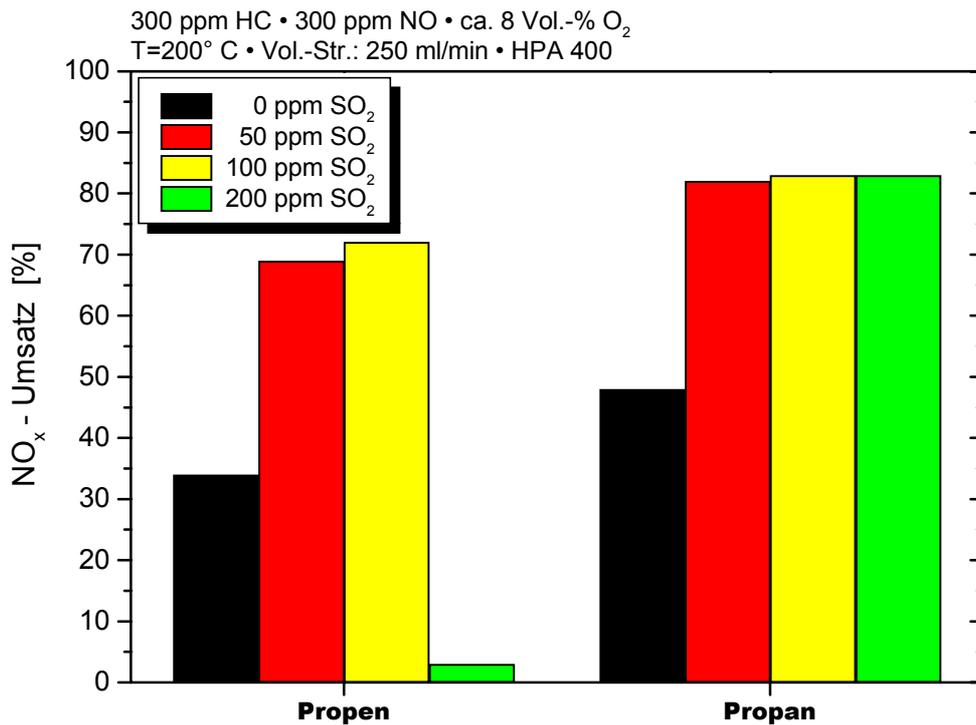


Abb. 5.45: NO_x-Umsatz im System SO₂ / 300 ppm NO / 300 ppm HC / 8 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂ bei verschiedenen SO₂-Gehalten im Zulauf für Propen und Propan als HC

Hierbei sind im einzelnen zwei Einflüsse zu beobachten: Geringe Mengen an SO₂ erhöhen den NO_x-Umsatz. Schwefeldioxid wirkt als zusätzliches Reduktionsmittel und kann neben dem Kohlenwasserstoff die Stickoxide reduzieren, wobei es zu SO₃ wird, das im Reaktorablauf nachgewiesen werden konnte. Bei dieser Oxidation des SO₂ zu SO₃ werden analog zur HC-Oxidation auf der Oberfläche O-Atome generiert, die für den Reduktionsprozess der Stickoxide von besonderer Bedeutung sind (siehe auch Kap. 5.2).

Bei zu hohen SO₂-Gehalten kommt es zu einer Blockierung der Oberfläche, der NO_x-Umsatz bricht ein. Da dieser Umsatzeinbruch bei Verwendung des Kohlenwasserstoffs Propen bereits bei 200 ppm SO₂ im Zulauf beobachtet werden konnte, bei Verwendung von Propan jedoch bei gleichem Gehalt nicht zu beobachten war, scheint die Art des Kohlenwasserstoffs bzw. dessen Fähigkeit mit den durch Lichteinstrahlung generierten Ladungsträgern wechselwirken zu können von Bedeutung zu sein. Tatsächlich wird Propan mit seiner Einfachbindung im Gegensatz zu Propen nicht mit positiven Ladungsträgern in Wechselwirkung treten können. Eine verstärkte Photoadsorption des Schwefeldioxids an diese positiven Ladungen sollte also für das Reaktionssystem SO₂ / 300 ppm NO / 300 ppm Propan / 8 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂ im Vergleich zum Reaktionssystem SO₂ / 300 ppm NO / 300

ppm Propen / 8 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂ bei annähernd gleichen Betriebsbedingungen weniger drastische Auswirkungen nach sich ziehen.

Im Gegensatz hierzu, berichtet *Engler et al.* bereits bei einem SO₂-Gehalt von 50 ppm von einer umsatzsenkenden Wirkung bezüglich der NO_x-Reduktion mittels Pt/Zeolith-Katalysatoren. Hierbei lagen im Reaktionsgas 270 ppm NO, 6 Vol.-% O₂, 800 ppm HC (Propen und Propan im Verhältnis 2 zu 1), sowie 10 Vol.-% Wasser bei einer Gastemperatur von 225° C vor [81].

Da lediglich NO und NO₂ als Stickoxide bezeichnet werden, bleibt bisher unbeantwortet, ob der erhöhte NO_x-Umsatz in Gegenwart geringer Mengen SO₂ (Abb. 5.45) eine Folge der Reduktion der Stickoxide zu elementarem Stickstoff oder lediglich zu N₂O ist. Die folgende Abbildung zeigt die gebildete Menge an N₂O für verschiedene SO₂-Gehalte (Abb. 5.46).

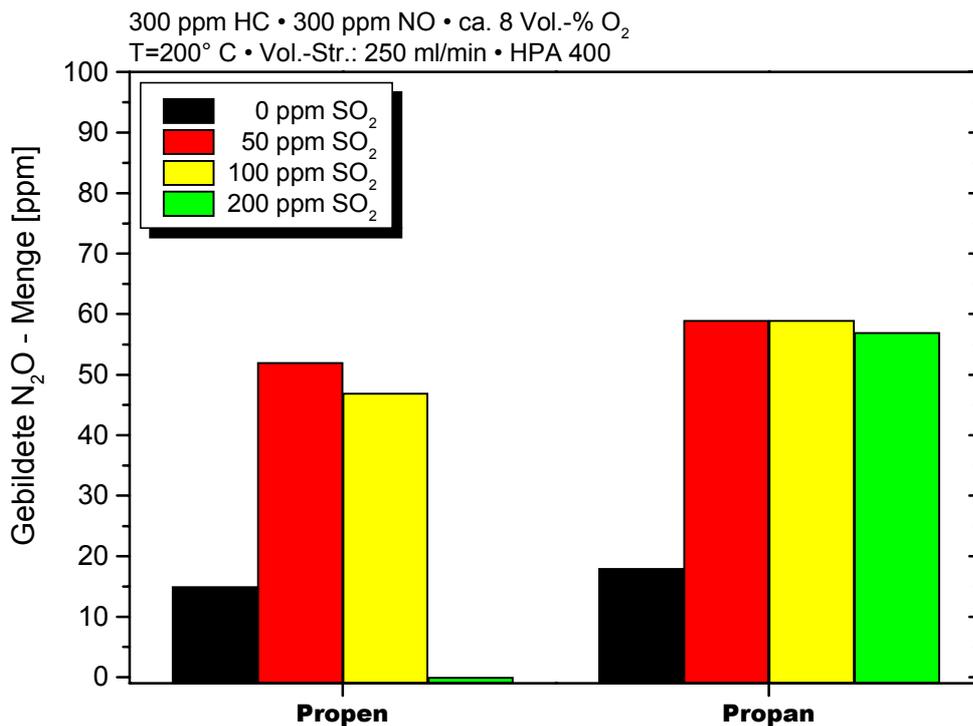


Abb. 5.46: Gebildete Menge an N₂O im System SO₂ / 300 ppm NO / 300 ppm HC / 8 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂ bei verschiedenen SO₂-Gehalten im Zulauf für Propen und Propan

Die Menge des gebildeten N₂O steigt bzw. sinkt proportional zum Stickoxid-Umsatz. Durch die Gegenwart von SO₂ als zusätzliches Reduktionsmittel werden die Stickoxide

vermehrt zu N_2O reduziert. Ursache hierfür könnte sein, dass die SO_2 -Moleküle im Gegensatz zum Kohlenwasserstoff so fest auf der Oberfläche adsorbiert werden, dass die Konstellation zweier N-Atome in räumlicher Nähe zueinander zurückgedrängt wird. Liegt in einem Oberflächenbereich lediglich ein einzelnes, isoliertes N-Atom vor, so wird die Reaktion mit einem NO-Molekül aus der Gasphase wahrscheinlicher, was vermehrt zu N_2O führt. Wenn SO_2 neben den Kohlenwasserstoffen als zusätzliches Reduktionsmittel für die NO_x -Reduktion zur Verfügung steht, sollte der HC-Umsatz in Gegenwart von Schwefeldioxid vermindert sein. Abbildung 5.47 zeigt, dass dieses tatsächlich der Fall ist.

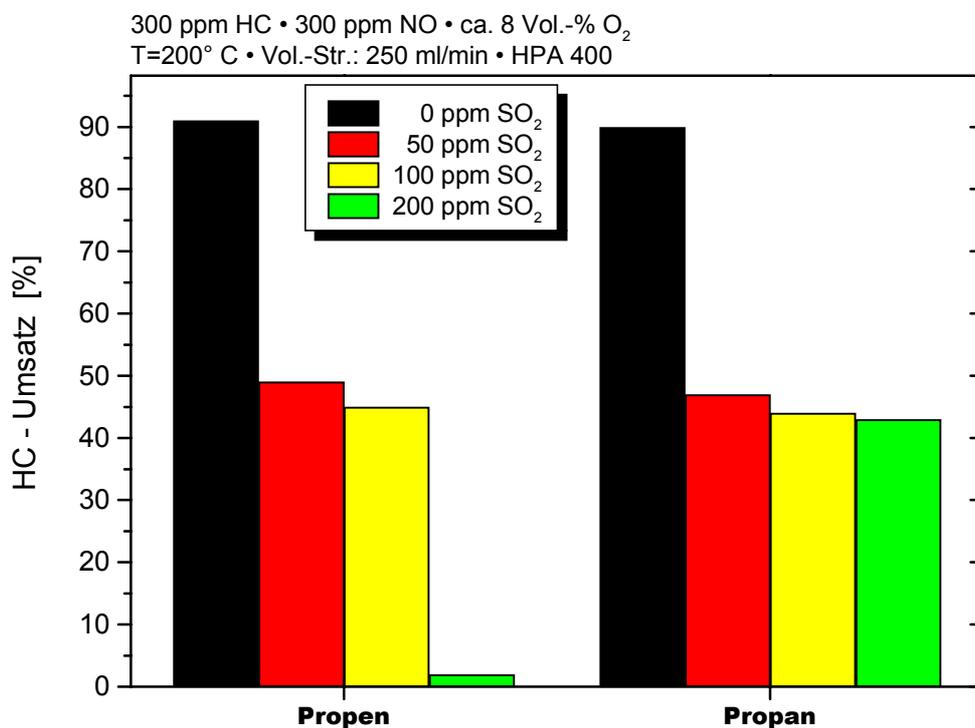


Abb. 5.47: HC-Umsatz im System SO_2 / 300 ppm NO / 300 ppm HC / 8 Vol.-% O_2 / N_2 / TiO_2 bei verschiedenen SO_2 -Gehalten im Zulauf für Propen und Propan

Ein durch die Anwesenheit von SO_2 erhöhter NO_x -Umsatz, bei dem ein erheblicher Teil der Stickoxide zu N_2O reduziert werden, ist gekoppelt mit einem verminderten HC-Umsatz. Bei einem bestimmten SO_2 -Gehalt bricht sowohl der HC- als auch der NO_x -Umsatz ein; Schwefeldioxid blockiert die photokatalytisch aktiven Plätze auf der TiO_2 -Oberfläche. Der SO_2 -Gehalt, bei dem eine Blockierung auftritt, scheint von der chemischen Natur des Kohlenwasserstoffs abhängig zu sein. So liegt dieser Gehalt bei identischen HC-Gehalten im

Zulauf und nahezu gleichen HC-Gehalten im Ablauf bei Verwendung von Propen bei einem kleineren Wert als bei der Verwendung von Propan.

Im Hinblick auf den aktuellen Schwefel-Gehalt in Kraftstoffen wäre für eine praktische Anwendung der photokatalytischen NO_x -Reduktion als Abgasnachbehandlungsmaßnahme ein geringerer Schwefelgehalt erforderlich. Geringe Mengen an Schwefel in der Größenordnung von ungefähr 10 ppm, wie sie teilweise schon heute (03/2001) in manchen Kraftstoff-Sorten realisiert sind, scheinen akzeptabel zu sein, da kein signifikanter umsatzsenkender Einfluss im Hinblick auf die Stickoxid-Reduktion zu erwarten ist.

Hinsichtlich der Blockierung der katalytisch aktiven Oberfläche durch SO_2 und SO_3 , scheint das Verfahren der photokatalytischen Stickoxid-Reduktion nicht ganz so empfindlich auf die Gegenwart von Schwefeldioxid zu reagieren wie alternative Methoden zur NO_x -Minderung. Bei dem NO_x -Speicherkatalysator (*NSR-Katalysator*) wird praktisch jedes im Abgas vorhandene Schwefel-Atom irreversibel durch das Speichermedium zu Bariumsulfat umgesetzt, sodass für diese Abgasnachbehandlungstechnik schwefelfreie Kraftstoffe unerlässlich sind [9][12].

Geringe SO_2 -Gehalte von z. B. 50 ppm wirken sich bei der photokatalytischen NO_x -Reduktion zwar auch auf die NO_x - und HC-Konvertierung aus, jedoch konnte in einem Zeitraum von über 24 Stunden keine irreversible Blockierung des Photokatalysators beobachtet werden. Nach Anwesenheit von SO_2 im Reaktionssystem stellten sich nach einiger Zeit wieder die NO_x - und HC-Umsätze ein, die vor der Zugabe von SO_2 in das Reaktionsgas gemessen wurden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich Kohlenmonoxid in Abwesenheit von Kohlenwasserstoff und NO photokatalytisch durch Sauerstoff oxidieren lässt. Hierbei wird CO in Analogie zu O_2 lediglich mit negativen Ladungsträgern wechselwirken können. Ausgehend davon, ob Kohlenmonoxid oder Sauerstoff eine negative Ladung stabilisiert, kann nun diese negativ geladene Molekül-Spezies den Oxidationsschritt einleiten.

Im Reaktionssystem HC / NO / CO / O_2 / N_2 / TiO_2 verhält sich CO wie ein Inertgas. Es wird weder oxidiert, noch wird ein vom CO ausgehender Einfluss auf die HC-Oxidation bzw. die NO_x -Reduktion beobachtet. In obigem Reaktionssystem sind weitere Molekül-Spezies wie NO und NO_2 vorhanden, die ebenfalls negative Ladungsträger stabilisieren können, so dass die Photoadsorption von CO und somit die Photo-Oxidation unterdrückt wird.

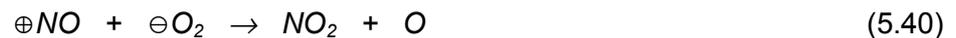
Geringe Mengen an SO_2 erhöhen den NO_x -Umsatz, da SO_2 gut an positiven Ladungsträgern adsorbiert und zu SO_3 oxidiert wird. Dabei werden O-Atome auf der Oberfläche generiert, die NO reduzieren können. Hierbei wird vermehrt N_2O gebildet, da das

bei der Oxidation des SO_2 gebildete SO_3 nur sehr schwer desorbiert. Bei höherem SO_2 -Gehalt kommt es bedingt durch die starke Tendenz zur Adsorption zu einer Blockierung der Oberfläche. Die Kohlenwasserstoff-Oxidation wird zurückgedrängt bis bei vollständiger Blockierung der NO_x - und HC-Umsatz einbricht.

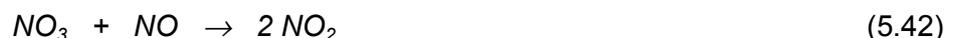
5.7 Erweiterung des mechanistischen Modells anhand der Messergebnisse

Mit den bisher gewonnenen Ergebnissen zur photokatalytischen NO_x -Reduktion scheint die folgende Erweiterung des in Kap. 5.2 vorgestellten Mechanismus denkbar. Hierbei werden im Folgenden die beiden Fälle der Abwesenheit sowie der Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen im Reaktionssystem unterschieden.

Liegt im Reaktionssystem kein Kohlenwasserstoff vor, so ist hauptsächlich eine Oxidation des Stickstoffmonoxids durch Sauerstoff zu Stickstoffdioxid (Abb. 5.29) zu beobachten. Der Sauerstoff wird auf Grund seiner im Vergleich zu NO höheren Elektronenaffinität bevorzugt mit negativen Ladungsträgern wechselwirken, so dass ein nucleophiler Angriff auf das NO erfolgen kann, welches eine positive Ladung stabilisiert:



Dabei bleibt gemäß dem in Abb. 5.13 dargestellten Mechanismus ein O-Atom auf der Oberfläche zurück, das für die NO_x -Reduktion von besonderer Bedeutung ist. Dieses Sauerstoff-Atom kann aber ebenfalls mit physisorbiertem NO_2 zu NO_3 reagieren (5.41), welches dann ein weiteres NO -Molekül zu NO_2 oxidieren kann (5.42) [88]:



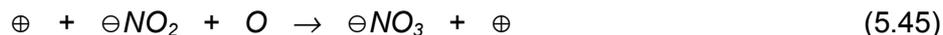
Des Weiteren ist eine Reaktion des NO_3 mit NO_2 zu N_2O_5 (5.43) möglich, welches dann wiederum ein NO oxidiert, wobei das N_2O_5 zu NO_2 zerfällt (5.44):



Das Stickstoffdioxid autokatalysiert demnach die NO -Oxidation zu NO_2 . Auf diese Weise lässt sich auch bei hohen NO_2 -gehalten im Reaktionssystem noch NO oxidieren. Betrachtet man nämlich die Elektronenaffinität des NO_2 von 2,27 eV im Vergleich zu der des O_2 (0,45

eV), so sollte NO_2 verstärkt mit negativen Ladungsträgern wechselwirken. Bei hohem NO_2 -Gehalt sollte die NO-Oxidation durch Sauerstoff gemäß (5.40) zurückgedrängt werden. Der Weg der NO-Oxidation über eine NO_3 -Spezies gewinnt an Bedeutung, womit auch bei hohen NO_2 -gehalten eine NO-Oxidation möglich ist.

Neben der Reaktion eines O-Atoms mit einem physisorbierten NO_2 erscheint auch eine Reaktion mit an negativen Ladungen chemisorbiertem NO_2 möglich. Die positive Ladung wird hierbei beispielsweise an Zentren mit Sauerstoffüberschuss (Ti^{3+}) *getrappt*:



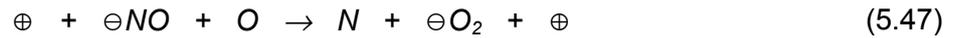
Die hierbei entstehende Nitrat-Spezies kann wiederum analog zu den Gleichungen (5.43) und (5.44) NO zu NO_2 oxidieren.

Darüber hinaus kann Stickstoffmonoxid ebenfalls negative Ladungsträger stabilisieren, wobei die Bindungsordnung zwischen dem N- und dem O-Atom erniedrigt wird. Durch Anwesenheit eines O-Atoms auf der Oberfläche, welches bei der NO-Oxidation durch Sauerstoff generiert wurde (Abb. 5.13), kann das NO gemäß dem in Abb. 5.14 wiedergegebenen Mechanismus reduziert werden. Auch hierbei wird die positive Ladung auf der Katalysator-Oberfläche *getrappt*. Bei den in Abb. 5.29 dargestellten Ergebnissen in Abwesenheit von Kohlenwasserstoffen konnte keine NO-Reduktion beobachtet werden, da die Wahrscheinlichkeit der Stabilisierung einer negativen Ladung durch NO mit einer Elektronenaffinität von 0,03 eV in Gegenwart von NO_2 eher gering scheint.

In Gegenwart von Kohlenwasserstoffen im Reaktionssystem findet ebenfalls eine Oxidation von NO durch O_2 nach dem oben beschriebenen Mechanismus statt, wobei wiederum ein O-Atom auf der Oberfläche generiert wird. Das durch die Oxidation entstehende NO_2 ist wiederum sehr stark auf der Katalysator-Oberfläche physisorbiert und kann bei Generierung eines Elektron/Loch-Paares in unmittelbarer Nähe den negativen Ladungsträger stabilisieren. Die positive Ladung wird entweder *getrappt*, oder kann durch bestimmte Kohlenwasserstoff-Spezies stabilisiert werden (z. B. Alkene). Kohlenwasserstoffe physisorbieren ebenfalls sehr stark auf der Oberfläche, so dass die NO_2^- -Spezies den Kohlenwasserstoff oxidieren kann. Vereinfacht ist dieses in Gl. (5.46) wiedergegeben:



Da hierbei ein, eine negative Ladung stabilisierendes, NO entsteht, kann nun bei Anwesenheit eines O-Atoms diese NO^- -Spezies reduziert werden (Abb. 5.14).



Von Vorteil ist bei Gegenwart von Kohlenwasserstoffen die Tatsache, dass ein NO nicht mit NO₂ oder O₂ um die Wechselwirkung mit dem negativen Ladungsträger konkurrieren muss. Vielmehr entsteht die NO⁻-Spezies direkt auf der Photokatalysator-Oberfläche durch Reduktion einer NO₂⁻-Spezies. Dieses erklärt folgende, bei den einzelnen Versuchen gemachte, Beobachtungen: Ohne Anwesenheit von Sauerstoff wird keine Reduktion beobachtet, da das NO nicht direkt durch den Kohlenwasserstoff reduziert werden kann. Die Anwesenheit von O₂ ist für die Oxidation zu NO₂ unerlässlich, welches dann – neben dem Sauerstoff – den Kohlenwasserstoff zu oxidieren vermag, was den ersten Teilschritt der NO-Reduktion darstellt (Gleichungen (5.46) und (5.47)).

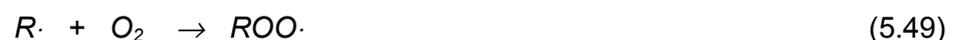
Ohne die Anwesenheit von Kohlenwasserstoff kann das gebildete NO₂ nicht reduziert werden; es desorbiert in die Gasphase, wo es dann nachgewiesen werden kann. Da die NO-Reduktion die Anwesenheit von NO₂ voraussetzt, hat das NO/NO₂-Verhältnis keinen Einfluss auf die Stickoxid-Reduktion. Weiterhin ist ebenfalls die photochemische Umwandlung des in der Gasphase befindlichen NO₂ zu NO möglich.

Ist neben Sauerstoff kein NO im Reaktionssystem vorhanden, so wird der Kohlenwasserstoff ausschließlich durch den Sauerstoff, und nicht durch NO₂ oxidiert. Aus diesem Grund hat der NO-Gehalt keinen Einfluss auf den Umsatz der HC-Oxidation. Der HC-Gehalt hat hingegen einen Einfluss auf die NO-Reduktion, da durch die Anwesenheit von Kohlenwasserstoff, bzw. einer anderen oxidierbaren Komponente (SO₃), die für die Reduktion benötigten NO⁻-Spezies gebildet werden können, die nach Gleichung (5.47) durch O-Atome auf der Oberfläche reduziert werden.

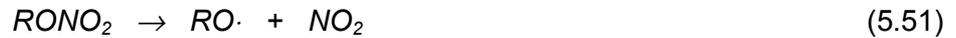
Die NO₂⁻-Spezies kann, wie auch die O₂⁻-Spezies, bei der HC-Oxidation ein Sauerstoff-Atom in den Kohlenwasserstoff einbauen und diesen somit oxidieren (5.46). Das auf der Oberfläche durch die NO-Oxidation generierte O-Atom kann dieses nicht. Es kann lediglich ein Wasserstoff-Atom vom Kohlenwasserstoff abstrahieren [103], wodurch ein Kohlenwasserstoff-Radikal *R*· entstehen kann:



Das Kohlenwasserstoff-Radikal *R* kann nun vielfältige Reaktionen eingehen. Es kann zunächst mit molekularem Sauerstoff zu einem Peroxyradikal reagieren, welches ein gutes Oxidationsmittel darstellt:



Das Peroxyradikal kann NO zu NO₂ oxidieren, wobei als Intermediat ein Nitrat gebildet wird [104]:



Da diese Reaktionen auf der Oberfläche ablaufen, kann das entstehende NO₂ wiederum gemäß Gl. (5.46) reduziert werden, bevor es in die Gasphase desorbieren kann. Des Weiteren können die in den Gleichungen (5.48) bis (5.51) auftretenden Radikale wiederum ein Wasserstoff-Atom eines Kohlenwasserstoffs abstrahieren:



Stehen in dem Reaktionssystem keine Oxidationsmittel wie Sauerstoff oder Stickstoffdioxid zur Verfügung, oder liegt ein sehr hoher Kohlenwasserstoffgehalt vor, kann es zur Rekombination der Radikal-Spezies kommen. Dabei entstehen zunächst längerkettige HC-Verbindungen, die durch weitergehende Polymerisation untereinander verknüpft werden können. Diese langkettigen HC-Spezies können für die in Kap. 5.3 beschriebene teilweise Katalysator-Desaktivierung verantwortlich sein. Ein oxidativer Abbau dieser die Oberfläche blockierenden Verbindungen kann beispielsweise durch die Erhöhung des Sauerstoff-Gehalts erzielt werden.

Geht man davon aus, dass nur Sauerstoff und Stickstoffdioxid oxidierenden Charakter haben, also die Oxidationszahl eines Kohlenstoff-Atoms erhöhen können, so erklärt dieses die in Kap. 5.6 erläuterten Ergebnisse. Kohlenmonoxid kann in Gegenwart von Sauerstoff – in Abwesenheit von NO und HC – in gewissem Maß oxidiert werden. Denn nach den in Kap. 5.1 dargestellten Untersuchungen zur Photoadsorption von Sauerstoff an Titandioxid adsorbiert Sauerstoff als O₂⁻-Spezies an TiO₂, welches dann das Kohlenmonoxid nucleophil angreifen und oxidieren kann. Sind nun im Reaktionssystem zusätzlich NO und Kohlenwasserstoffe vorhanden, wird die Katalysator-Oberfläche durch physisorbiertes NO₂ (5.40) und physisorbierte Kohlenwasserstoffe belegt, wodurch die Adsorption des CO stark zurückgedrängt wird. Weiterhin kann CO nur mit negativen Ladungsträgern wechselwirken, da es eine Elektronenmangelverbindung darstellt. Da aber eine Oxidation nur dann erfolgen kann, wenn das Oxidationsmittel (O₂ oder NO₂) die negativen Ladungsträger stabilisiert, ist

keine Oxidation des CO möglich. Da ferner die auf der Oberfläche durch NO-Oxidation generierten O-Atome keinen Sauerstoff in Kohlenwasserstoffe einbringen können, sondern lediglich ein Wasserstoff-Atom abstrahieren können, ist eine Oxidation des CO zu CO₂ unwahrscheinlich. Hieraus resultiert das inerte Verhalten des Kohlenmonoxids in Gegenwart von NO und Kohlenwasserstoffen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für die photokatalytische NO_x-Reduktion die Anwesenheit von zwei Spezies auf der Oberfläche vorausgesetzt wird. Zum einen sind dies die Sauerstoff-Atome, die bei der Oxidation von NO und Kohlenwasserstoffen durch Sauerstoff entstehen. Zum anderen die Existenz von NO⁻-Spezies, die aus der Reduktion von an negativen Ladungen chemisorbiertem NO₂ hervorgehen. Liegen diese beiden Spezies nebeneinander auf der Oberfläche vor, kann eine Reduktion der Stickoxide stattfinden.

5.8 Die photokatalytische NO_x-Reduktion bei höheren Volumenströmen

Die bisherigen Untersuchungen zur photokatalytischen Stickoxid-Reduktion wurden hauptsächlich bei einem Volumenstrom von 250 ml/min, teilweise bei einem Volumenstrom von 1000 ml/min durchgeführt. Diese Volumenströme sind sehr gering im Vergleich zu einem realen Abgasstrom, der bei einem herkömmlichen PKW-Dieselmotor in der Größenordnung von ca. 2000 l/min liegt. Das Verhältnis von Volumenstrom zu Reaktorvolumen, die sogenannte Raumzahl, beträgt dabei etwa 100.000 bis 150.000 h⁻¹.

Im Folgenden wurden Messungen bei Volumenströmen von bis zu 7000 ml/min durchgeführt, um zu zeigen, dass selbst mit diesen Volumenströmen unter Verwendung des Plattenreaktors (Abb. 4.2) noch akzeptable NO_x-Umsätze zu erzielen sind, die eine weitere intensive Erforschung dieser photokatalytischen Abgasnachbehandlungstechnik rechtfertigen und eine praxistaugliche Anwendung möglich erscheinen lassen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass das Fördervolumen der Membranpumpe zur Reaktionsgasrückführung begrenzt ist, so dass bei Volumenströmen oberhalb von 1000 ml/min nicht mehr ein idealer Durchflussrührkessel (CSTR), sondern vielmehr ein Strömungsrohr (PFR) vorliegt. Des Weiteren war das Reaktorsystem nicht optimiert, d. h. die verwendete Lampe wurde ohne Reflektor betrieben und die Strahlungscharakteristik war nicht entsprechend den Ergebnissen in Kap. 5.4 auf die Stickoxid-Reduktion abgestimmt.

Die Raumzahl (RZ), die das Verhältnis von Volumenstrom zu Reaktorvolumen angibt, kann nun jedoch nicht auf das in Kap. 4.5 ermittelte Reaktorvolumen für einen CSTR bezogen werden. Für die Charakteristik eines PFR wird daher das Volumen über der belichteten Katalysatorplatte herangezogen, das 10 ml beträgt. Somit ergibt sich für einen Reaktionsgasvolumenstrom von 2000 ml/min eine Raumzahl von 12000 h⁻¹, für 3500 ml/min beträgt $RZ = 21000 \text{ h}^{-1}$, und bei 7000 ml/min liegt eine Raumzahl von 42000 h⁻¹ vor. Letzterer Wert liegt in der Größenordnung eines kleinen Diesel-Motors bei niedriger Drehzahl.

In Tabelle 5.2 sind die Stickoxid-Umsätze in dem Reaktionssystem 300 ppm Propan / 300 ppm NO / 6 Vol.-% O₂ / N₂ / TiO₂ bei verschiedenen Raumzahlen aufgeführt.

Tab. 5.2: NO_x -Umsätze bei verschiedenen Raumzahlen (Reaktionssystem 300 ppm Propan / 300 ppm NO / 6 Vol.-% O_2 / N_2 / TiO_2)

Raumzahl [h^{-1}]	NO_x -Umsatz [%]
6000	45
12000	40
21000	39
42000	24

Wie erwähnt, ist bei den in Tab. 5.2 aufgeführten Werten zu beachten, dass mit steigender Raumzahl die Charakteristik des Photoreaktors von einem CSTR zu einem PFR wechselt. Kann bei einer Raumzahl von 6000 h^{-1} vielleicht noch ein nahezu idealer CSTR angenommen werden, so liegt bei einer Raumzahl von 42000 h^{-1} eher ein PFR vor. Trotzdem zeigt sich, dass bei einer Versiebenfachung der Raumzahl der Umsatz noch nicht einmal halbiert wird, während er bis zu einer Verdreifachung der Raumzahl nur geringfügig sinkt. Gemessen an dem nicht optimierten Reaktorsystem sollten demnach bei einer optimalen Abstimmung der Lichtintensität, der Lichtwellenlänge sowie des Katalysatormaterials [59] auch bei noch höheren Raumzahlen befriedigende NO_x -Umsätze zu erzielen sein.

Die reziproke Raumzahl, die proportional zur Verweilzeit ist, stellt neben der Intensität des eingestrahlt Lichts (Kap. 5.4), dem Kohlenwasserstoff- sowie dem Sauerstoff-Gehalt (Kap. 5.3) eine weitere Einflussgröße auf die photokatalytische NO_x -Reduktion dar. Die Messungen bei verschiedenen Raumzahlen werden den Messungen zur Abhängigkeit der Lichtintensität gegenübergestellt, da auch diese mit einer HPA 1000-Lampe durchgeführt worden sind. Trägt man nun den NO_x -Umsatz gegen das Produkt aus diesen vier Einflussgrößen auf, so ergibt sich die in Abb. 5.48 dargestellte Gerade.

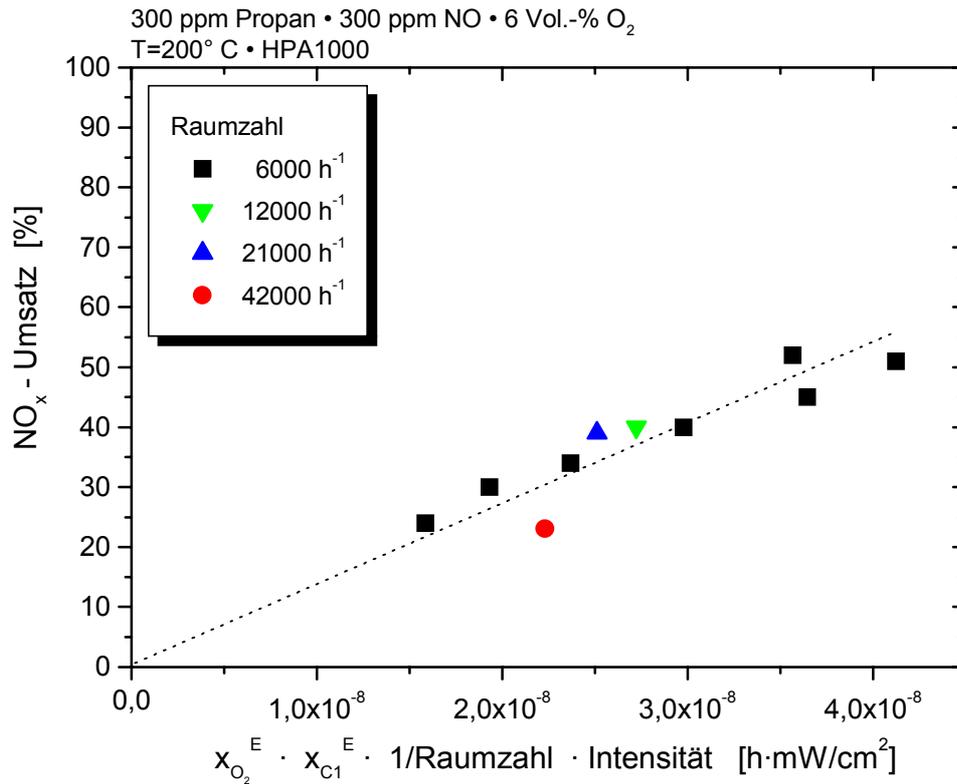


Abb. 5.48: NO_x-Umsatz als Funktion des Produkts aus Intensität, Sauerstoff- sowie HC-Molenbruch und reziproker Raumzahl

Aus den Messwerten der verschiedenen Messungen ergibt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen Stickoxid-Umsatz und den o. g. Einflussgrößen gemäß Gleichung (5.54):

$$U_{NO_x} = 1,35 \cdot 10^9 \cdot x_{O_2}^E \cdot x_{C_1}^E \cdot \frac{1}{RZ} \cdot I \quad (5.54)$$

Wird einer der Faktoren null, beträgt auch der NO_x-Umsatz null, da ohne Einstrahlung von Licht, ohne Anwesenheit von Sauerstoff bzw. Kohlenwasserstoff oder bei unendlich kleiner Verweilzeit (also unendlich großer Raumzahl) kein Umsatz mehr zu beobachten ist. Sind einige der Einflussgrößen vorgegeben, sollten sich die anderen Größen unter Vorgabe eines zu erzielenden Umsatzes berechnen lassen.

Hierbei ist jedoch zu beachten, dass es sich bei der linearen Beziehung nur um einen empirischen Zusammenhang handelt. So darf beispielsweise der kritische HC-Gehalt, bei dem es zu einer Blockierung der Katalysator-Oberfläche kommt, nicht überschritten werden (Kap. 5.3). Weiterhin muss der C1-Gehalt im Ablauf für den Fall, dass der C1-Gehalt im

Zulauf von null verschieden ist, ebenfalls ungleich null sein, da sonst keine Aussage über das Reaktionssystem möglich ist (HC-Umsatz = 100%). Bei der Intensität des eingestrahlten Lichts wird angenommen, dass diese überall auf der Oberfläche gleich ist. Tatsächlich kommt es aber, je nach Geometrie von Strahlungsquelle und Reflektor, zu Abweichungen bzw. Schwankungen um eine mittlere Intensität (Kap. 4.7). Dieses bleibt unberücksichtigt.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass der Umsatz als Funktion einer Einflussgröße, wie Intensität des eingestrahlten Lichts, Sauerstoff-Gehalt, Kohlenwasserstoff-Gehalt, zunächst eine Abhängigkeit zeigt, bevor dann – für die jeweiligen Betriebsbedingungen – ein konstanter Wert erreicht wird (s. Abb. 5.29, Abb. 5.33, Abb. 5.18 und Abb. 5.19). Dieser konstante Wert lässt sich jedoch durch Variation einer anderen Einflussgröße aufheben, so dass die optimalen Betriebsparameter aufeinander abgestimmt werden müssen. So lässt sich der konstante Wert des NO_x -Umsatzes in Abb. 5.18 bei Veränderung des HC-Gehaltes durch einen höheren O_2 -Gehalt zu höheren Werten des NO_x -Umsatzes verschieben. Durch eine Erhöhung der Lichtintensität kann ebenfalls – genügend Reaktanden im Reaktionssystem vorausgesetzt – der Umsatz respektive die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht werden.

Die photokatalytische NO_x -Reduktion in Gegenwart von Sauerstoff und Kohlenwasserstoff ist ein komplexes Reaktionssystem, da sich einerseits verschiedene, voneinander unabhängige, heterogene und homogene Reaktionen überlagern. Andererseits sind wesentliche Faktoren, wie die einzelnen Vorgänge auf der Oberfläche, noch nicht hinreichend genau geklärt, so dass hier Ansatzpunkte für zukünftige Untersuchungen zu sehen sind.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die photokatalytische Stickoxid-Reduktion in Anwesenheit von Sauerstoff und Kohlenwasserstoffen an mit UV-Licht bestrahltem Titandioxid untersucht. Für die Messungen wurde ein sogenannter Photo-Plattenreaktor verwendet, der als kontinuierlicher Rührkesselreaktor betrieben wurde. An diesem Reaktionssystem wurde der Einfluss des Sauerstoff- sowie des Kohlenwasserstoff-Gehalts, der Einfluss der Intensität des eingestrahlt Lichts und die Abhängigkeit des NO_x -Umsatzes von der Lichtwellenlänge untersucht. Ferner wurden weitergehende Untersuchungen zum Einfluss der Schadgase CO und SO_2 sowie des NO/NO_2 -Verhältnisses auf die photokatalytische NO_x -Reduktion durchgeführt.

Für die Photoadsorption, die einen wesentlichen Teilschritt der Photokatalyse darstellt, wurde ein kinetisches Modell hergeleitet, das von adsorbierten Zweier-Paaren auf der Halbleiteroberfläche ausgeht. Basierend auf diesem Zweier-Platz-Modell wurde ein mechanistisches Modell entwickelt, mit dem sich die bei den einzelnen Untersuchungen erhaltenen kinetischen Ergebnisse hinreichend genau deuten lassen.

In dem untersuchten Reaktionssystem $\text{NO} / \text{HC} / \text{O}_2 / \text{N}_2 / \text{TiO}_2$ stellt der Kohlenwasserstoff eine die Reduktion vermittelnde Komponente dar, die praktisch vollständig oxidiert wird. Hierbei ist zwar die Stickoxid-Reduktion abhängig vom Kohlenwasserstoff-Gehalt im Reaktionssystem, die HC-Oxidation aber unabhängig von der Menge der vorliegenden Stickoxide. Ursache hierfür ist, dass der Kohlenwasserstoff neben NO_2 auch durch den Sauerstoff oxidiert werden kann, nicht jedoch durch NO oxidiert wird. Hierbei werden Sauerstoff-Atome auf der Oberfläche generiert, die für den Reduktionsprozess von besonderer Bedeutung sind.

Mit steigendem Kohlenwasserstoff-Gehalt nimmt der NO_x -Umsatz zunächst zu, bis bei einem bestimmten kritischen C1-Gehalt die Oberfläche durch den Kohlenwasserstoff reversibel blockiert wird. Ursache hierfür kann eine Belegung der Oberfläche mit Partialoxidationsprodukten und polymerisierten Kohlenwasserstoffen sein. Bei dieser Blockierung sinkt der NO_x -Umsatz, unabhängig von O_2 - und HC-Gehalt, sprunghaft auf etwa $\frac{2}{3}$ des vorher gemessenen Umsatzes. Der kritische C1-Gehalt ist abhängig von dem im Reaktionssystem vorliegenden Sauerstoff-Gehalt. Durch einen hohen Sauerstoff-Gehalt kann eine Blockierung weitgehend verhindert, bzw. eine bestehende Blockierung wieder aufgehoben werden. Die Blockierung der Photokatalysator-Oberfläche geht mit einer Änderung der N_2O -Selektivität einher, was auf eine Blockierung bestimmter

Oberflächenzentren hinweist, an denen vermehrt N_2O gebildet wird. Die bei der Blockierung auftretende „Zünd-Lösch-Instabilität“ wurde im Bereich der klassischen Katalyse bei der CO-Oxidation an Platin beobachtet, und stellt ein interessantes Bindeglied zwischen klassischer Katalyse und Photokatalyse dar.

Der NO_x -Umsatz ist dem Produkt aus Intensität des eingestrahnten Lichts und HC-Gehalt im Reaktionssystem direkt proportional. Durch eine hohe Lichtintensität und einen hohen Kohlenwasserstoff-Gehalt lassen sich durch die HC-Oxidation relativ viele O-Atome auf der Katalysator-Oberfläche generieren, wodurch der NO_x -Umsatz mit steigender Lichtintensität ansteigt. Hierbei wurde der Sättigungswert an Elektron/Loch-Paaren auf der Oberfläche noch nicht erreicht.

Des Weiteren scheint Licht mit einer Wellenlänge entsprechend der Bandlückenenergie für die photokatalytische NO_x -Reduktion am geeignetsten. Zusätzliche Energie in Form von kürzerwelliger Strahlung kann für die Photokatalyse nicht genutzt werden. Dieses Ergebnis unterstützt das Modell, wonach die Ausbildung von reaktionsfähigen Zweier-Paaren an der Oberfläche für den eigentlichen Reaktionsschritt wichtig ist. Wird kürzerwelligeres Licht zugeführt, können die Ladungen auf Grund ihrer hohen kinetischen Energie auseinander diffundieren. Genauere Erkenntnisse zur Abhängigkeit der NO_x -Reduktion von der Lichtwellenlänge wären mit einer monochromatischen, durchstimmbaren Lichtquelle von hoher Intensität zu erzielen.

Das Schadgas CO verhält sich in dem o. g. Reaktionssystem wie ein Inertgas. Es wird weder zu CO_2 oxidiert, noch übt es einen Einfluss auf die NO_x -Reduktion oder HC-Oxidation aus. Geringe Mengen an SO_2 hingegen wirken hinsichtlich der NO_x -Reduktion umsatzfördernd, da sie ein zusätzliches Reduktionsmittel darstellen und zu SO_3 oxidiert werden, wobei wiederum O-Atome auf der Oberfläche generiert werden. Dabei drängt SO_2 die HC-Oxidation zurück und erhöht die Selektivität zu N_2O . Bei hohen SO_2 -Gehalten kommt es zu einer Blockierung der Oberfläche, wobei keine HC-Oxidation und NO_x -Reduktion mehr beobachtet werden konnte. Diese Blockierung wurde jedoch in Gegenwart von Propan oder Propen erst bei einem SO_2 -Gehalt von mehr als 100 ppm im Reaktionsgas beobachtet.

Eine Veränderung des NO/NO_2 -Verhältnisses hat keinen Einfluss auf den NO_x -respektive den HC-Umsatz, da sich bei den vorliegenden Versuchsbedingungen beide Komponenten ineinander überführen lassen. Im Reaktionsgas vorliegendes N_2O kann nicht weiter reduziert werden. Es stellt neben Stickstoff ein mögliches Endprodukt bei der Stickoxid-Reduktion dar. Jedoch wurde bei allen durchgeführten Messungen jeweils weniger als 20 ppm N_2O gefunden.

Als Resultat bleibt festzuhalten, dass Stickoxide in Abgasen mit Kohlenwasserstoffen als *Reduktionsvermittler* in Gegenwart von Sauerstoff photokatalytisch abgebaut werden können. Die Photokatalyse umgeht dabei das Problem des Aufheizens des Abgases, da der Katalysator durch Einstrahlung von Licht aktiviert wird. Aufgrund der erzielten Umsätze bei Raumzahlen, die in der Größenordnung eines kleinen Diesel-Motors liegen, scheint die Photokatalyse eine interessante und technisch nutzbare Alternative zu bisher bestehenden DeNO_x-Verfahren zu sein. Hierbei wurde der Photo-Plattenreaktor als Strömungsrohr betrieben, was in grober Näherung der Charakteristik eines Drei-Wege-Katalysators entspricht.

7 Literatur

- [1] „Römpp Chemie Lexikon“; 10. Aufl.; Thieme Verlag, Stuttgart 1999.
- [2] Wellburn, A.; „Air Pollution and Climate Change“; 2. Ed.; Longman Scientific & Technical, Essex 1994.
- [3] „Jahresbericht 1999“ sowie HTML-Präsentation des Umweltbundesamtes, Berlin 1999.
- [4] Hollemann, A. F.; Wiberg, E.; „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“; 91-100. Aufl.; Walter de Gruyter, Berlin-New York 1985.
- [5] „Jahresbericht 2000 – Verband der Automobilindustrie eV (VDA)“; Frankfurt am Main 2000.
- [6] „Fakten und Argumente – Aktuelle Themen aus der Mineralölwirtschaft“; Deutsche Shell AG; Hamburg 1999.
- [7] "WHO - Air Quality Guidelines for Europe 1987"; WHO Regional Publications; European Series No. 23; Genf 1987/88.
- [8] „Kraftfahrtechnisches Taschenbuch“; Robert Bosch GmbH; 23. Aufl.; Vieweg, Braunschweig / Wiesbaden 1999.
- [9] Weisweiler, W.; *Chemie Ing. Techn.* 2000; **72** (5); 441-449.
- [10] Produktinformation Biodiesel; Oelmühle Leer Connemann GmbH & Co., Leer 2000.
- [11] Dimpfl, V.; „Research and Innovation – Siemens´ Science and Technology Magazine / Issue 2/1998“; Siemens AG, München 1998.

- [12] Takahashi, N.; Shinjoh, H.; Iijima, T.; Suzuki, T.; Yamazaki, K.; Yokota, K.; Suzuki, H.; Miyoshi, N.; Matsumoto, S.; Tanizawa, T.; Tanaka, T.; Tateishi, S.; Kasahara, K.; *Catalysis Today* 1996; **27**; 63-69.
- [13] „Bosch Research Info – Dieselmotor mit großer Zukunft“; Robert Bosch GmbH, Stuttgart 1999.
- [14] Datenblatt „Typische Bandbreite von Kennwerten marktüblicher Marken-Dieselmotoren“; ARAL AG; Bochum 2000.
- [15] Fridell, E.; Persson, H.; Westerberg, B.; Olsson, L.; Skoglundh, M.; *Catalysis Letters* 2000; **66**; 71-74.
- [16] Matsumoto, S.; Ikeda, Y.; Suzuki, H.; Ogai, M.; Miyoshi, N.; *Applied Catalysis B: Environmental* 2000; **25**; 115-124.
- [17] Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T.; *Chem. Rev.* 1995; **95**; 735-758.
- [18] Thomas, J. M.; *Angew. Chem.* 1994; **106**, 963-989.
- [19] Serpone, N.; Pelizzetti, E.; „Photocatalysis - Fundamentals and Applications“; John Wiley & Sons, New York 1989.
- [20] Parmon, V. N.; *Catalysis Today* 1997; **39**; 137-144.
- [21] Kösters, M.; „Untersuchungen photokatalytischen NO-Reduktion in Gegenwart von Sauerstoff und Propen“; Dissertation; Universität Hannover 1999.
- [22] Lörch, H.; „Katalysierte NO_x-Entfernung aus Abgasen von Diesel- und Otto-DI-Motoren mittels HC-SCR- und NO_x-Speicher-Reduktionskatalysatoren“; Dissertation; Universität Karlsruhe 1998.
- [23] Zelkowsky, J.; „Kohleverbrennung“; 1. Aufl.; Bd. 8; VGB-Kraftwerkstechnik, Essen 1986.
- [24] Braess, H. H.; „Handbuch Kraftfahrzeugtechnik“; 1. Aufl.; Vieweg, Braunschweig / Wiesbaden 2000.

- [25] „CRC Handbook of Chemistry and Physics“; 65th Ed.; CRC Press, Boca Raton 1982.
- [26] „Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie“; Bd. 4 „Stickstoff“; 8. Aufl.; VCH, Weinheim 1936; 779-782.
- [27] Kemira Pigments Inc.; „Quality Titanium Dioxide“; Savannah, USA 1995.
- [28] „ChemDAT – Die Merck Chemie Datenbank“; Merck KGaA, Darmstadt 2000.
- [29] Hadjiivanov, K. I.; Klissurski, D. G.; *Chem. Soc. Rev.* 1996; 61-69.
- [30] Murabayashi, M.; Itoh, K.; Kawashima, K.; Masuda, R.; Suzuki, R. and S.; *in: Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Eds.: Ollis, D. F. & Al-Ekabi, H.; 1993; 783-788.
- [31] Joyce-Pruden, C.; Pross, J. K.; Li, Y.; *Journal of Organic Chemistry* 1992; **57**; 5087-5091.
- [32] Sopyan, I.; Waranabe, M.; Murasawa, S.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; *Chem. Lett.* 1996; 69-70.
- [33] Suzuki, K.; *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air* 1993; 421-434.
- [34] Renner, R.; *Environm. Sc. & Techn. News* 1996; **30** (7); 284A.
- [35] Tada, H.; Tanaka, M.; *Langmuir* 1997; **13**; 360-364.
- [36] Kleinschmidt, O.; „Einfluß von Edelmetall-Dotierungen auf die Eigenschaft von TiO₂ bei der photokatalytischen Abgasreinigung“; Diplomarbeit; Universität Hannover 1997.
- [37] Kodama, S.; Yabuta, M.; Kubokawa, J.; *Chem. Lett.* 1982; 1671-1674.
- [38] „Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie“; Bd. 41 „Titan“; 8. Aufl.; VCH, Weinheim 1951; 226-251.

- [39] HTML-Präsentation
„<http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>“ der ‘University of Colorado’ (Boulder, CO 80309(USA)); Department of Geological Sciences, Minerals Structures Laboratory.
- [40] Schiavello, M.; *Photocatalysis and Environment* 1988; 351-360.
- [41] Vishwanathan, V.; *Indian Journal of Chemistry* 1987; **26A**; 772-773.
- [42] Wedler, G.; „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“; 3. Aufl.; VCH, Weinheim 1987.
- [43] Peral, J.; Domènech, X.; Ollis, D.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1997; **70**; 117-140.
- [44] Tausch, M.; Wöhrle, D.; *PdN-Ch.* 1989; **38** (3) 37-46.
- [45] Madelung, O.; „Halbleiterphysik“; Springer Verlag, Berlin 1970.
- [46] Finkelburg, W.; „Einführung in die Atomphysik“; 11. & 12. Aufl.; Springer Verlag, Heidelberg - New York 1976.
- [47] Lyanshenko, L. V.; Batalin, G. I.; Stepanenko, V. I.; Yampol'skaya, F. A.; *Ukrainskii khimicheskii zhurnal* 1978; **44** (10); 1017-1020; übersetzt von: Kernforschungszentrum Karlsruhe; KfK-tr-625; Karlsruhe 1979.
- [48] Emeline, A. V.; Rudakova, A. V.; Ryabchuk, V. K.; Serpone, N.; *J. Phys. Chem. B* 1998; **102**; 10906-10916.
- [49] Haeger, A.; Dissertation in Vorbereitung, Universität Hannover 2001.
- [50] Kleinschmidt, O.; „Photokatalytische Oxidation von Alkenen und Alkanen mit Sauerstoff an belichtetem Titandioxid“; Dissertation; Universität Hannover 2001.
- [51] Brown, J. D.; Williamson, D. L.; *J. Phys. Chem.* 1985; **89**; 3076-3080.

- [52] Eltzner, K.; „Gravimetrische und Deuterium-NMR-Untersuchungen zur Adsorption von Wasser und Stickstoffbasen auf Rutil und Anatas“; Dissertation; Universität Dortmund 1989.
- [53] Kronos Titan GmbH – Produktinformation; Leverkusen, Deutschland.
- [54] Intern. Patentschrift PCT/EP97/00881 (24. Feb. 1997) der Volkswagen AG, Wolfsburg 1997.
- [55] Völker, G.; „Photokatalytische Verfahren zur Reinigung NH₃- und NO-haltiger Abgase“; Dissertation; Universität Hannover 2000.
- [56] Kösters, M.; „Untersuchungen zur photokatalytischen NO-Reduktion in Gegenwart von Sauerstoff und Propen“; Dissertation; Universität Hannover 1999.
- [57] Vorontsov, A. V.; Savinov, E. N.; Barannik, G. B.; Troitsky, V. N.; Parmon, V.N.; *Catalysis Today* 1997; **39**; 207-218.
- [58] Becker, H. G. O.; „Einführung in die Photochemie“; 3. Aufl.; Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1991.
- [59] Scheller, M.; „Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität verschiedener Titandioxide“; Dissertation; Universität Hannover 2001.
- [60] „Produkt-Information Metallhalogen-UV-Lampen HPA“; Philips Licht GmbH; Hamburg, Deutschland 1994.
- [61] Ziad, H.; *Environmental Technology* 1997; **18**; 929-936.
- [62] „Produkt-Information Spezial Leuchtstofflampen“; Philips Licht GmbH; Hamburg, Deutschland 1999.
- [63] Bredemeyer, N.; de Buhr, S.; Hesse, D.; *Chem. Eng. Technol.* 2000; **23**; 527.

- [64] Lopp, S.; „Untersuchungen zur Katalysatorstabilität und -selektivität am Beispiel der photokatalytischen NO-Reduktion und der Propen-Oxidation an ausgewählten Halbleitern“; Dissertation; Universität Hannover 1997.
- [65] Bickley, R. I.; in „Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors“ (Ed. M. Schiavello); Reidel Publishing Company, Dordrecht 1985.
- [66] Schiavello, M.; *Electrochimica Acta* 1993; **38** (1) 11-14.
- [67] Yamazaki, S.; Tanaka, S.; Tsukamoto, H.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1999; **121**; 55-61.
- [68] Larson, S. A.; Widegren, J. A.; Falconer, J. L.; *Journal of Catalysis* 1995; **157**; 611-625.
- [69] Augugliaro, V.; Coluccia, S.; Loddo, V.; Marchese, L.; Martra, G.; Palmisano, L.; Schiavello, M.; *Applied Catalysis B: Environmental* 1999; **20**; 15-27.
- [70] McLintock, I. S.; Ritchie, M.; *Trans. Faraday Soc.* 1965; **61**; 1007-1016.
- [71] Bredemeyer, N.; "Untersuchungen zur Adsorption von verschiedenen Gasen an mit UV-Licht bestrahltem Titandioxid"; Diplomarbeit; Universität Hannover 1997
- [72] de Buhr, S.; "Adsorptionsmessungen von NO an TiO₂ bei unterschiedlichen Temperaturen"; Schwerpunktprotokoll; Universität Hannover 1999
- [73] Bredemeyer, N.; Hesse, D.; *Chem. Ing. Tech.* 1999; **71** (3); 238-241.
- [74] Atkins, P. W.; „Physikalische Chemie“; 1. Aufl.; VCH, Weinheim 1987.
- [75] Langmuir, I.; *J. Am. Chem. Soc.* 1918; **40**; 1361-1376.
- [76] Hauffe, S.; Morrison, S. R.; „Adsorption – Eine Einführung in die Probleme der Adsorption“; Walter de Gruyter, Berlin-New York 1974.
- [77] Tompkins, F. C.; „Chemisorption of Gases on Metals“; Academic Press, London 1978.

- [78] Bredemeyer, N.; Kösters, M.; Hesse, D.; Engeler, W.; N. N.; „Photocatalytic NO_x-Reduction with TiO₂ in Oxygen Rich Exhaust Gases“; zur Veröffentlichung eingereicht, Juli 2001.
- [79] Abgasanalyse Diesel-Motor; persönliche Mitteilung der Volkswagen AG, Wolfsburg.
- [80] Völker, G.; Kleinschmidt, O.; Hesse, D.; *Hung. J. Ind. Chem.* 1998; **26**; 315-319.
- [81] Engler, B. H.; Leyrer, J.; Lox, E. S.; Ostgathe, K.; *SAE* 1993; **930735**.
- [82] Keil, W.; Wicke, E.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1980; **84**; 377-383.
- [83] Jacoby, W. A.; Blake, D. M.; Fennell, J. A.; Boulter, J. E.; Vargo, L. M.; George, M. C.; Dolberg, S. K.; *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 1996; **46**; 891-898.
- [84] Jakubith, S.; Rotermund, H. H.; Engel, W.; von Oertzen, A.; Ertl, G.; *Phys. Rev. Lett.* 1990; **65** (24); 3013-3016.
- [85] Ertl, G.; „Nonlinear Dynamics: Oscillatory Kinetics and Spatio-Temporal Pattern Formation“ in „Handbook of Heterogeneous Catalysis“; Vol. 3; 1. Aufl.; Wiley-VCH, Weinheim 1997.
- [86] Pichat, P.; Herrmann, J.-M.; Courbon, H.; Disdier, J.; Mozzanega, M.-N.; *Can. J. Chem. Eng.* 1982; **60**; 27-32.
- [87] Fujishima, A.; Narasinga Rao, T.; *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 1997; **109** (6); 471-486.
- [88] „Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie“; Ergänzungsbd. B6 „Stickstoff“; 8. Aufl.; VCH, Weinheim 1996; 128ff.
- [89] Kaviratna, P. D.; Peden, C. H. F.; in „Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation“ (Ed.: Warren, B. K.; Oyama, S. T.); ACS Symposium, Series 638; 428-435.
- [90] Lu, G.; Linsebigler, A.; Yates J. R.; *J. Phys. Chem.* 1995; **99**; 7626-7631.

- [91] Jacoby, W. A.; Blake, D. M.; Noble, R. D.; Koval, C. A.; *J. of Catal.* 1995; **157**; 87-92.
- [92] Weisweiler, W.; 530. DECHEMA-Kolloquium „NO_x- und Rußminderung bei Diesel- und Mager-Otto-Motoren“; Frankfurt/Main, 01. März 2001.
- [93] Schneider, M.; Lörch, H.; Weisweiler, W.; *Chem. Ing. Techn.* 1998; **70**; 570-574.
- [94] Wunsch, B.; Gund, G.; Weisweiler, W.; Krutzsch, B.; Haak, K. E.; Wenninger, G.; Wirbeleit, F.; *SAE* 1996; **962044**.
- [95] Vorontsov, A. V.; Savinov, E. N.; Kurkin, E. N.; Torbova, O. D.; Parmon, V.N.; *React. Kinet. Catal. Lett.* 1997; **62** (1); 83-88.
- [96] Linsebigler, A.; Lu, G.; Yates, J. T.; *J. Phys. Chem.* 1995; **100**; 6631-6636.
- [97] Henrich, V. E.; Cox, P. A.; „The Surface Science of Metal Oxides“; Cambridge University Press, Cambridge 1994.
- [98] Yates, J. T., Jr.; *Surface and Science* 1994; **299**; 731-741.
- [99] Yokota, K.; Fukui, M.; Tanaka, T.; *Applied Surface Science* 1997; **121/122**; 273-277.
- [100] Parameswaran, U.; kumar Nandi, A.; Sawant, D. S.; Venkateswaran, D.; Bhaduri, S.; Cursetji, R. M.; *Studies in Surface Science and Catalysis* 1998; **113**; 383-389.
- [101] Orsenigo, C.; Beretta, A.; Forzatti, P.; Svachula, J.; Tronconi, E.; Bregani, F.; Baldacci, A.; *Catalysis Today* 1996; **27**; 15-21.
- [102] Zakharenko, V. S.; *Catalysis Today* 1997; **39**; 243-249.
- [103] Djeghri, N.; Formenti, M.; Juillet, F.; Teichner, S. J.; *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1974; **58**; 185-193.

-
- [104] Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N.; "Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques"; Wiley, New York 1996.
- [105] Garbe, T.; Dissertation in Vorbereitung, Universität Hannover 2001.

8 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

\oplus	Positiver Ladungsträger (Loch)
\ominus	Negativer Ladungsträger (Elektron)
a	Proportionalitätskonstante
a^*	Proportionalitätskonstante
A_1	Parameter, ermittelt in (5.38)
A_2	Parameter, ermittelt in (5.38)
B	Konstante, def. in (5.16)
b	Adsorptionskoeffizient
B_L	Molare Wechselwirkungsenergie
B_N	Trapping-Koeffizient für ein Elektron
B_P	Trapping-Koeffizient für ein Loch
c_i^0	Konzentration der Komponente i im Zulauf
c_i^E	Konzentration der Komponente i im Ablauf
c_i^t	Konzentration der Komponente i zur Zeit t
D	Abkürzung, def. in (5.18)
D^*	Abkürzung, def. in (5.28)
E	Abkürzung, def. in (5.30)
E^*	Abkürzung, def. in (5.28)
E_g	Bandlückenenergie
E_T	Energetische Lage der <i>traps</i>
E_{LB}	Energetische Lage des Leitungsbands
E_{VB}	Energetische Lage des Valenzbands
$F(t)$	Verweilzeitsummenkurve, Gl. (4.1)
h	Planck-Konstante
I	Lichtintensität
i	Komponente
K	Konstante, def. in (5.24)
k	Parameter, def. in (5.39)
k_i	Geschwindigkeitskonstante
k^*	Lichtabsorptionskoeffizient

N_{00}	Anzahl an Elektron/Loch-Paaren pro Volumeneinheit TiO_2
N_{00}^*	Anzahl an Elektron/Loch-Paaren pro Flächeneinheit TiO_2
\tilde{N}_{00}^*	Anzahl an freien Elektron/Loch-Paaren pro Flächeneinheit TiO_2
N_2^0	Anzahl an traps pro Flächeneinheit TiO_2
N_{20}	Anzahl an traps pro Flächeneinheit TiO_2 , die mit einem Ladungsträger eines Elektron/Loch-Paares wechselwirken
\tilde{N}_{20}	Anzahl an traps pro Flächeneinheit TiO_2 , die nicht mit einem Ladungsträger eines Elektron/Loch-Paares wechselwirken
N_{11}	Anzahl an adsorbierten NO-Paaren pro Flächeneinheit TiO_2
N_A	Avogadro-Zahl
n_{ad}	Mole von adsorbierten NO pro Gramm Titandioxid
p	Druck
r	Abstand
r_V	Reaktionsgeschwindigkeit
R	Rydberg-Konstante
RZ	Raumzahl
S	spezifische BET-Oberfläche
S_i	Selektivität der Komponente i
t	Zeit
T_{50}	Grenzwellenlänge mit einem Transmissionsgrad von 50%
T	Temperatur
U	Umsatz
\dot{V}	Volumenstrom
V_R	Reaktionsvolumen
x_i^0	Gehalt/Molenbruch der Komponente i im Zulauf
x_i^E	Gehalt/Molenbruch der Komponente i im Ablauf
Θ	Bedeckungsgrad
α_{11}	Adsorptionskoeffizient (Elektron/Loch-Paar)
α_{21}	Adsorptionskoeffizient (trap/Ladungsträger-Paar)
β	Quantenausbeute
β_{11}	Thermischer Desorptionskoeffizient (Elektron/Loch-Paar)
β_{21}	Thermischer Desorptionskoeffizient (trap/Ladungsträger-Paar)
γ_{11}	Photodesorptionskoeffizient (Elektron/Loch-Paar)

γ_{21}	Photodesorptionskoeffizient (trap/Ladungsträger-Paar)
ε	Parameter, ermittelt in (5.38)
ε^*	Parameter, ermittelt in (5.38)
κ	Konstante, def. in (5.12)
λ	Wellenlänge
ν	Frequenz
ν_g	Grenzfrequenz
ν_i	Stöchiometrischer Faktor der Komponente i
τ'	Verweilzeit
τ	Mittlere Lebensdauer eines Elektron/Loch-Paares
τ_{20}	Mittlere Lebensdauer eines trap/Ladungsträger-Paares

Indizes (i)

1	Stickstoffmonoxid (NO)
2	Stickstoffdioxid (NO ₂)
3	Sauerstoff (O ₂)
4	Kohlenwasserstoff (HC)

Abkürzungen

<i>C1</i>	Anzahl der Kohlenstoff-Atome
<i>EN590</i>	Europa-Norm 590 für Dieselkraftstoff
<i>HC</i>	Kohlenwasserstoff
<i>NO_x</i>	Stickoxide (Summe aus NO und NO ₂)
<i>PAN</i>	Peroxyacetylnitrat
<i>ppm</i>	parts per million
<i>SET</i>	single electron transfer
<i>UV-A</i>	Wellenlängenbereich zwischen 315 und 400 nm

Curriculum vitae

Name		Niels Holger Bredemeyer
persönliches		geboren am 28. Dez. 1970 in Stade / Elbe ledig, ev.-luth.
Staatsangehörigkeit		deutsch
Schulbesuch	1977-1981	Grundschule Drochtersen-Assel
	1981-1983	Orientierungsstufe Drochtersen
	1983-1990	Vincent-Lübeck-Gymnasium Stade
Bundeswehr	1990-1992	Soldat auf Zeit (SaZ 2) in der Stabsbatterie Artillerie Regiment III
Berufsausbildung	1992-1997	Studium an der Universität Hannover; Studiengang Chemie (Diplom)
	10/1994	Erwerb des Vordiploms
	11/1997	Erwerb des Diploms
	seit 12/1997	Promotion unter der Leitung von Prof. Dr. D Hesse; in Zusammenarbeit mit der Volkswagen AG, Wolfsburg
Veröffentlichungen		<ul style="list-style-type: none">- Bredemeyer, N.; Hesse, D.; "Untersuchungen zur photoassistierten Adsorption von Gasen an belichtetem Titandioxid"; <i>Chem. Ing. Techn.</i> 71 1999; 238-241.- Bredemeyer, N.; Hesse, D.; "Investigation of the Photo-Assisted Adsorption of Gases on Irradiated Titanium Dioxide"; <i>Chem. Eng. Technol.</i> 22 1999; 580-583.- Bredemeyer, N.; de Buhr, S.; Hesse, D.; "Parameters Influencing Photoassisted Adsorption of NO on TiO₂ Powder"; <i>Chem. Eng. Technol.</i> 23 2000; 527-533.- Bredemeyer, N.; Kösters, M.; Hesse, D.; Engeler, W.; "Photocatalytic NO_x-Reduction with TiO₂ in Oxygen Rich Exhaust Gases"; zur Veröffentlichung eingereicht, 2001.

Hannover, im August 2001