

**Photokatalytisches Verfahren zur Reinigung
NH₃- und NO- haltiger Abgase**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaft

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Günter Völker

geboren am 25.04.1969 in Werlte

Hannover, 2. November 2000

Referent: Prof. Dr. D. Hesse

Korreferent: Prof. Dr. G. Rotzoll

Tag der Promotion: 15.12.2000

Abstract

Photokatalytisches Verfahren zur Reinigung NH₃- und NO- haltiger Abgase

Eine Voraussetzung für die Entwicklung eines photokatalytischen Verfahrens zur Reinigung NH₃- und NO-haltiger Abgase ist die Kenntnis der Reaktionskinetik. Daher wird die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Produktselektivität der photokatalytischen NH₃-Oxidation in einem Plattenreaktor als Funktion der Einflußgrößen Eduktkonzentration, Lichtintensität und Temperatur ermittelt. Als Oxidationsmittel zur Umsetzung von Ammoniak an mit UV-Licht bestrahltem TiO₂ der Anatas-Modifikation zu den Produkten Stickstoff und Wasser dienen Luftsauerstoff bzw. Stickstoffmonoxid. Zudem wird der Einfluß der in realen Abgasströmen häufig vorkommenden Gase Wasser, Schwefeldioxid und Kohlenwasserstoffe auf den Reaktionsablauf ermittelt. Mit Hilfe der experimentellen Daten und einer Modellvorstellung über den Reaktionsmechanismus wird eine Geschwindigkeitsgleichung aufgestellt, die den photokatalytischen Prozeß hinreichend genau beschreibt.

Nach Abschluß der reaktionskinetischen Messungen mit dem Platten-Photoreaktor wird die Einsatzmöglichkeit einer zirkulierenden Wirbelschicht sowie eines Strömungsrohr-Reaktors für die technische Anwendung der photokatalytischen Abgasreinigung untersucht und die Bestimmung der maßgebenden Einflußgrößen für beide Systeme durchgeführt. Dabei zeigt sich, daß in der zirkulierenden Wirbelschicht bereits bei sehr geringen Feststoffanteilen, d.h. bei Einsatz von wenig Katalysatormasse, der maximale Umsatz erreicht wird. Daher sind Wirbelschichten für eine technische Anwendung von photokatalytischen Reaktionen nicht geeignet. Dagegen können im Strömungsrohr-Reaktor, bei dem sich im Reaktionskanal mit Katalysatormaterial beschichtete Netze und entsprechende Lampen befinden, große Katalysatormassen aktiviert und somit hohe Umsätze erreicht werden.

Abschließend wird der Strömungsrohr-Reaktor an einer Restabfallbehandlungsanlage zur Entfernung des Ammoniaks aus der Abluft einer Kompostierungshalle eingesetzt, um das photokatalytische Verfahren im Hinblick auf eine praktische Nutzung bewerten zu können.

Keywords: Photokatalyse, Ammoniak, Titandioxid

Abstract

Photocatalytic cleaning process for NH₃- and NO-containing exhaust gases

One of the basic elements for developing a process for cleaning NH₃- and NO-containing exhaust gases is the knowledge of the reaction kinetics. Therefore the rate of reaction as well as the selectivity of the photocatalytic NH₃-oxidation in a plate reactor is measured as a function of educt concentration, light intensity and temperature. Atmospheric O₂ and NO are used to oxidize NH₃ to N₂ and H₂O on anatase, which is irradiated by UV-light. Additionally the influences of water, sulfur dioxide and hydrocarbons on the reaction rate are examined, as these components are normally existing in technical exhaust gases. The combination of experimental data with a model for reaction mechanisms leads to a useful expression for the description of the photocatalytic process.

Having obtained an useful rate equation for the oxidation of ammonia, the question arises which type of reactor can be used to perform this photocatalyzed reaction in practice. Therefore the photocatalytic reaction is examined in a fluidized-bed reactor. It is shown that the maximum conversion rate is already reached at relatively low solids content. As a consequence, the amount of TiO₂ which can be used in such a system is too low for practical use.

In order to find a more suitable reaction system a plug flow reactor is tested. The duct of such a reactor is equipped with TiO₂-coated nets and UV-lights. The advantage of this system is that a huge amount of catalyst can be activated. Due to this a high conversion rate can be reached. Finally the plug flow reactor needs to be tested under practical conditions. Therefore the reactor is installed into a waste treatment system to oxidize ammonia in the exhaust gas of a composting plant.

Keywords: photocatalysis, ammonia, titanium dioxide

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Problemstellung und Zielsetzung.....	4
2 Theoretische Grundlagen	6
2.1 Einführung in die heterogene Photokatalyse.....	6
2.2 Titandioxid.....	9
2.2.1 Vorkommen, Herstellung und Verwendung.....	9
2.2.2 Festkörpereigenschaften von Titandioxid.....	10
2.2.3 Der Photohalbleiter Titandioxid.....	11
2.2.3.1 Photokatalytische Aktivität.....	15
2.3 Einflußgrößen der heterogenen Gas-Feststoff-Photokatalyse.....	18
2.4 Mechanismen in der Diskussion.....	25
3 Material und Methoden	30
3.1 Die Meßplätze für die photokatalytischen Reaktionen.....	30
3.1.1 Platten-Photoreaktor.....	30
3.1.2 ZWS-Photoreaktor.....	34
3.2 Versuchsdurchführung.....	39
3.3 Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit.....	41
3.4 Katalysatormaterial Titandioxid.....	45
3.5 UV-Lampen.....	47
3.5.1 Charakterisierung der verwendeten Lampen.....	49
4 Ergebnisse und Diskussion	56
4.1 Einfluß der NH_3 - und O_2 -Konzentration auf die photokatalytische Ammoniak-Oxidation durch Sauerstoff.....	57
4.2 Entwicklung eines kinetischen Modells.....	62
4.3 Die photokatalytische NH_3/NO -Reaktion.....	71
4.4 Einfluß der Intensität und Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes auf die Reaktionsgeschwindigkeit photokatalytischer Prozesse.....	82
4.5 Einfluß der Temperatur auf den Reaktionsablauf.....	93

4.6	Bestimmung von Einflußgrößen auf die photokatalytische Ammoniak-Oxidation in der zirkulierenden Wirbelschicht.....	97
4.6.1	Einfluß der NH ₃ -Konzentration.....	97
4.6.2	Einfluß des Feststoffgehaltes und der Partikelgröße.....	101
4.7	Stabilität des Photokatalysators	122
4.7.1	Einfluß von Betriebszeit und Temperatur.....	122
4.7.2	Einfluß von Wasser und Kohlenwasserstoffen	123
4.7.3	Mechanische Stabilität des Photokatalysators	128
4.8	Selektivität der Ammoniakoxidation	130
5	Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab.....	136
5.1	Versuche im Technikum.....	136
5.1.1	Aufbau des Meßplatzes.....	136
5.1.2	Auswertung und Diskussion	142
5.2	Versuche an der RABA Bassum.....	157
6	Zusammenfassung	162
7	Literaturverzeichnis.....	166
8	Symbolverzeichnis.....	171

1 Einleitung

Stand der Technik bei der Abluftreinigung sind – neben Techniken wie Gaswäsche, Adsorption, Biofilter oder thermische Nachverbrennung – Reaktionsverfahren, die thermisch aktivierte Katalysatoren benutzen, um möglichst hohe Umsätze bei der Schadstoffbeseitigung zu erreichen. Die optimale Aktivität dieser Katalysatoren liegt dabei zumeist bei einer Reaktionstemperatur von 200 - 400 °C. Der wirtschaftliche Einsatz dieser Verfahren setzt das Vorhandensein einer bestimmten Schadgaskonzentration voraus, da nur dann – aufgrund der entstehenden Reaktionswärme bei der katalytischen Umsetzung – ein autothermer Anlagenbetrieb möglich ist. Da industrielle Emissionen in solchen Fällen, in denen katalytische Verfahren eingesetzt werden, dieser Bedingung in der Regel nicht genügen, ist äußere Energiezufuhr notwendig, um die Reaktionstemperatur zu erreichen. Daher ist eine Absenkung der Reaktionstemperatur und somit eine Minimierung der Betriebskosten anzustreben.

Im folgenden wird die Problematik anhand zweier Beispiele aus der Praxis der Abgasbehandlung erläutert, die in direktem Bezug zum Forschungsprojekt stehen.

1. Die Verfahrenskombination Stripplung von Abwasser mit anschließender katalytischer Reinigung der Strippluft wird in Deponiesickerwasser-Behandlungsanlagen zur Ammoniumbeseitigung eingesetzt. In Abbildung 1.1 ist das Grundfließbild des Verfahrens dargestellt.

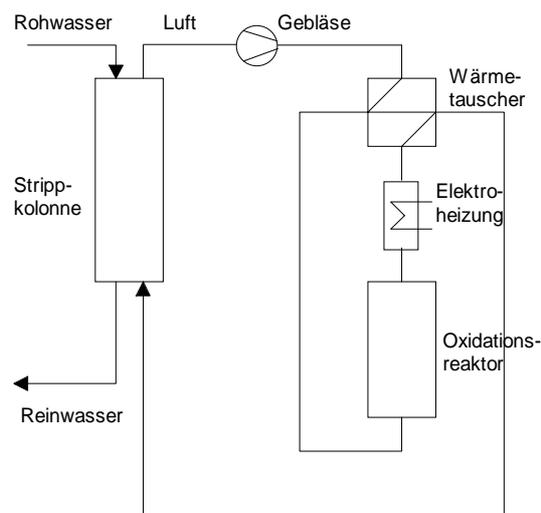
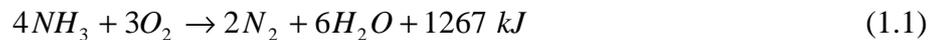


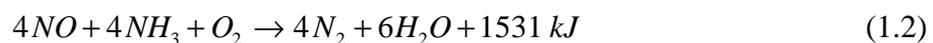
Abb. 1.1 Allgemeines Verfahrensschema: Stripplung von Abwasser mit anschließender katalytischer Reinigung der Strippluft [2]

Zunächst wird das Ammonium durch Alkalisierung und Temperaturerhöhung in flüchtiges Ammoniak überführt und als solches durch Stripping aus dem Abwasser entfernt. Das gestrippte Ammoniak wird anschließend in einem katalytischen Oxidationsreaktor bei 300-400 °C nach



zu Stickstoff und Wasser umgesetzt [1, 2]. Aufgrund der entstehenden Reaktionswärme bei der Umsetzung von Ammoniak mit Sauerstoff ist ab einer bestimmten Ammoniakkonzentration autothermer Anlagenbetrieb möglich. Für Deponiesickerwasser-Behandlungsanlagen beträgt die Mindestkonzentration, die für einen autothermen Betrieb der Ammoniak-Verbrennung benötigt wird, 3000 mg/l Ammonium-Stickstoff im Abwasser [3]. Da die meisten Abwässer jedoch im Mittel nur 1000-2000 mg/l NH_4^+ -N enthalten, muß die Betriebstemperatur über externe Energie bereitgestellt werden, was das Verfahren unwirtschaftlich macht.

2. Zur Entstickung von Rauchgasen findet vor allem das selektive katalytische Reduktionsverfahren breite Anwendung in der Industrie. Das SCR- (selective catalytic reduction) Verfahren beruht auf einer selektiven Reduktion der Stickoxide zu Stickstoff und Wasser durch Zugabe von Ammoniak bei 300°C. Mit Stickstoffmonoxid als wichtigstem Oxid stellt die Umsetzung



die maßgebende Reaktion dar. Als Katalysatormaterial wird vornehmlich mit Übergangsmetalloxiden dotiertes Titandioxid eingesetzt [4].

Je nach Anordnung der DeNOx-Anlage im Rauchgasreinigungssystem einer Verbrennungsanlage unterscheidet man zwischen High-Dust-, Low-Dust- u. Tailgas-Schaltungen. Bei der High-Dust- und Low-Dust-Schaltung liegt der DeNOx-Reaktor vor der Rauchgasentschwefelungsanlage (REA). Beim Tailgas-Verfahren ist der DeNOx-Reaktor nach der REA angebracht, woraus sich viele Vorteile ergeben. So hat man z.B. bei dieser Anordnung ein relativ sauberes Abgas zu entstickern und somit geringe Katalysatorvergiftungs-, Erosions- und Verschlackungsprobleme. Der gravierende Nachteil des Tailgas-Verfahrens ist jedoch die Notwendigkeit einer energieintensiven

Wiederaufheizung des Abgases von etwa 50°C auf die zur Entstickung erforderliche Temperatur von 300°C. Das Wiederaufheizen des Abgases wird zur Zeit durch zusätzliche Verfeuerung fossiler Brennstoffe bewerkstelligt, wobei wiederum Schadstoffe freigesetzt werden. Daher arbeiten trotz vieler verfahrenstechnischer Vorteile in Deutschland nur etwa 40 % der SCR-Anlagen nach dem Tailgas-Verfahren [4].

Zur Vermeidung hoher Reaktionstemperaturen bei der Behandlung von kontaminierten Abluftströmen bietet sich die heterogene Photokatalyse an. Grundlage der Photokatalyse ist die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Photohalbleitern. Durch Bestrahlung mit Licht, dessen Energie größer oder gleich der Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband des Halbleiters ist, werden Elektron/Loch-Paare generiert. Die Ladungsträger können – beispielsweise durch Anregung von Phononen – rekombinieren oder mit an der Oberfläche des Halbleiterpartikels adsorbierten Molekülen chemische Reaktionen eingehen. Dabei hat sich Titandioxid aufgrund seiner günstigen Eigenschaften wie Langzeitstabilität, Umweltverträglichkeit, hohe Aktivität und nicht zuletzt niedriger Kosten als effektivster Photokatalysator behauptet.

Die heterogene Photokatalyse ist seit den 70er Jahren, als Carey [5] den photokatalytischen Abbau organischer Substanzen am Beispiel des Biphenols an belichtetem Titandioxid nachweisen konnte, ein zunehmend beachteter Prozeß geworden. Insbesondere ist es die photokatalytische Abwasserreinigung, die sich zu einem bedeutsamen Forschungsgebiet entwickelt hat, in dem sowohl Aspekte der Grundlagenforschung als auch der anwendungstechnischen Forschung intensiv untersucht wurden [6, 7]. Der Antrieb dieser Bemühungen war vor allem der Wunsch, die zur Abwasserreinigung vorgesehenen Photokatalysatoren mit Sonnenlicht zu aktivieren. Da bei dieser Aktivierung Photonen mit einer Mindestenergie E_g benötigt werden, welche durch den energetischen Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband des verwendeten Halbleiters bestimmt ist (bei Titandioxid der Anatas-Modifikation 3,2 eV), sollten sich einige Prozent des Sonnenlichts (bei Anatas ca. 5 %) nutzen lassen.

Durch die Verschärfung der gesetzlichen Vorschriften für Abgasemissionen (TA Luft) rückt in den letzten Jahren die photokatalytische Abgasreinigung in den Mittelpunkt des Interesses. Aufgrund der Gesetzeslage müssen zunehmend auch Abluftströme aus kleinen Produktionseinheiten sowie gering belastete Abluftströme gereinigt werden. Da bei der praktischen Umsetzung der photokatalytischen Abgasreinigung im Gegensatz zur thermischen Katalyse die Aufheizung des Abgasstromes entfällt, ist das Verfahren insbesondere bei oben

genannten Aufgabenstellungen interessant. Solche Aufgabenstellungen liegen beispielsweise bei der Reinigung der Abluft von Werkshallen, Lackierereien oder Viehställen vor.

Weitere Vorteile der Photokatalyse gegenüber der klassischen thermischen Katalyse liegen vor allem in den milden Reaktionsbedingungen. So läßt sich das thermodynamische Gleichgewicht exothermer Reaktionen weiter zur Produktseite verschieben, der Katalysator kann selektiver arbeiten und das zur Aktivierung der photokatalytischen Reaktion erforderliche Licht kann hinsichtlich Energie und Intensität leicht abgestimmt werden.

1.1 Problemstellung und Zielsetzung

Das Problem bei der Entwicklung eines photokatalytischen Verfahrens zur Abluftreinigung ist, daß die Grundlagen für die technische Realisierung heterogener photokatalytischer Reaktionen zur Zeit nur unzureichend bekannt sind. Die Auslegung von Reaktionssystemen setzt bekanntlich hinreichende Kenntnisse über die maßgebenden Einflußgrößen voraus. So ist nur unzureichend geklärt, welche Lichtquelle, welches Halbleitermaterial oder welche räumliche Anordnung von Lichtquelle und Katalysator für die Durchführung einer photokatalysierten Reinigung von Abgasen optimal ist. Zudem ist weder bekannt, welcher Reaktortyp für photokatalytische Reaktionen am geeignetsten ist, noch existieren brauchbare Geschwindigkeitsgleichungen für die Reaktorauslegung.

Daher wird im Rahmen dieser Arbeit ein technisch brauchbarer Photoreaktor für die photokatalytische Umsetzung von Ammoniak entwickelt und die optimalen Betriebsbedingungen für die NH_3 -Oxidation ermittelt. Dazu werden zunächst die wichtigsten Einflußgrößen herausgearbeitet und in einem kinetischen Modell zusammengeführt. Die Untersuchung erfolgt in einem Plattenreaktor am Beispiel der Verbrennung von Ammoniak zu Stickstoff und Wasser, wobei als Oxidans sowohl Luftsauerstoff als auch das Schadgas Stickstoffmonoxid (Entstickung) verwendet werden. Zudem soll der Einfluß weiterer Schadgase wie Schwefeldioxid und Kohlenwasserstoffe auf den Reaktionsablauf untersucht werden. Als Photokatalysator dient dabei Titandioxid der Anatas-Modifikation.

Weiterhin wird die Einsatzmöglichkeit einer zirkulierenden Wirbelschicht (ZWS) für die photokatalytische Abgasreinigung untersucht und die Bestimmung der maßgebenden Einflußgrößen für dieses System durchgeführt. Abschließend erfolgt eine Bewertung des photokatalytischen Verfahrens zur Ammoniakbeseitigung im Hinblick auf eine praktische Nutzung. Dazu werden die unter Laborbedingungen erzielten Resultate in einer halbtechnischen Versuchsanlage überprüft sowie das Verfahren unter Praxisbedingungen an einer Restabfallbehandlungsanlage getestet.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Einführung in die heterogene Photokatalyse

Der Terminus Photokatalyse ist in der Literatur nicht unumstritten bzw. wird nicht einheitlich verwendet. Daher folgt zunächst eine Erklärung der üblicherweise benutzten Begriffe.

Der Ausdruck Photokatalyse ist aus den Begriffen Photochemie und Katalyse zusammengesetzt und impliziert, daß für den Ablauf einer photokatalysierten Reaktion elektromagnetische Strahlung und ein Katalysator anwesend sein müssen. Nun ist es möglich, daß die Strahlung vom Edukt oder vom Katalysator absorbiert wird. Im ersten Fall spricht man von einer katalytischen Photoreaktion. Ein photoaktiviertes Molekül wechselwirkt mit einem Katalysator, der sich im elektronischen Grundzustand befindet. Der Katalysator besitzt hier die gleiche Wirkung wie bei der klassischen Katalyse [8].

Im anderen Fall wird der Katalysator durch Absorption von Strahlung in einen elektronisch angeregten Zustand überführt. Dieser Fall wird auch photosensibilisierte Reaktion bzw. photosensibilisierte Katalyse genannt. Unter Photosensibilisierung versteht man im allgemeinen folgende Erscheinung: Ein Molekül, das selbst keine Strahlung absorbiert, kann trotzdem durch Strahlung zu Reaktionen angeregt werden, wenn in seiner Nachbarschaft andere Moleküle vorliegen, die die Photonen absorbieren und ihre Energie anschließend auf das betrachtete Molekül übertragen.

Einige Autoren [9, 10, 11] differenzieren dabei hinsichtlich der Freien Reaktionsenthalpie der ablaufenden Prozesse. Der Photohalbleiter wird entweder als Photosensibilisator oder als Photokatalysator bezeichnet, je nachdem, ob mit der vom Halbleiter absorbierten Lichtenergie endergonische Prozesse ($\Delta G^0 > 0$) oder exergonische Prozesse ($\Delta G^0 < 0$) ausgelöst werden.

Die photosensibilisierte Katalyse läßt sich in photoinduzierte und photoassistierte Katalyse unterscheiden [12]. Bei einer photoinduzierten monomolekularen Umwandlung von Substrat S zu Produkt P wird durch einmalige Bestrahlung ein Katalysator erzeugt, der viele Reaktionszyklen durchläuft (s. Abb. 2.1).

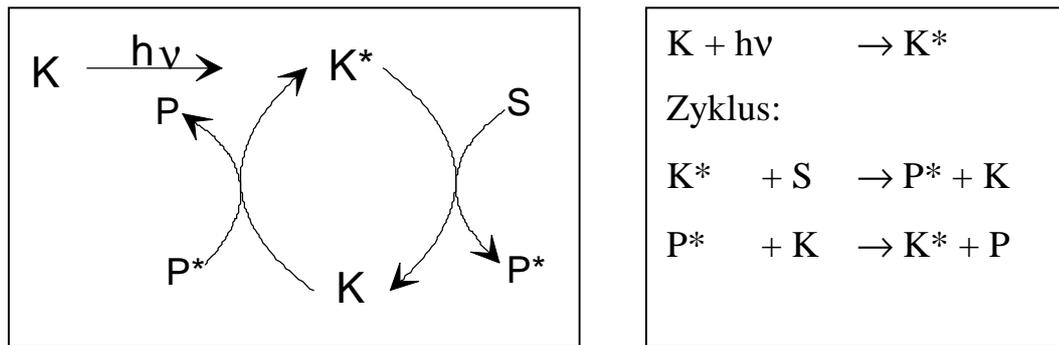


Abb. 2.1 Schema der photoinduzierten katalytischen Reaktion [13]

(K=Katalysator, S=Substrat, P=Produkt, * kennzeichnet den angeregten Zustand)

Ein Beispiel für eine photoinduzierte Reaktion ist die Chlorknallgasreaktion, bei der aus Chlormolekülen durch Lichtenergie erzeugte Chloratome eine Radikalkettenreaktion auslösen.

Im Gegensatz zur photoinduzierten erfordert die photoassistierte katalytische Reaktion eine permanente Einwirkung von Strahlung zur Erzeugung des angeregten Zustandes bzw. zur Neubildung des Katalysators (s. Abb. 2.2).

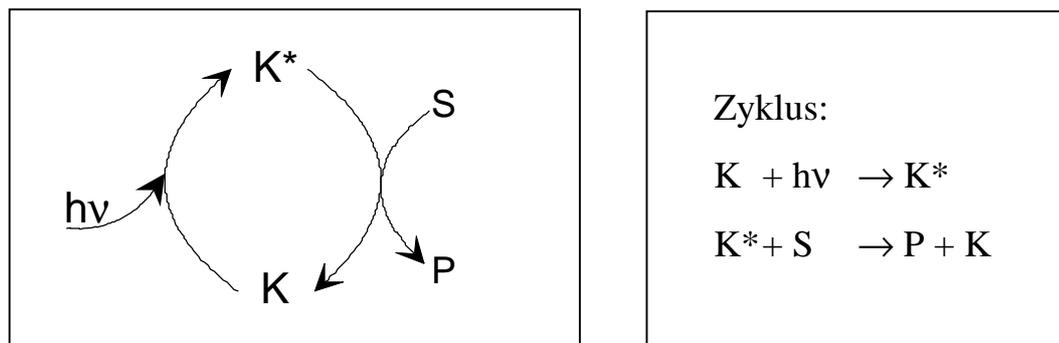


Abb. 2.2 Schema einer photoassistierten katalytischen Reaktion [13]

(K=Katalysator, S=Substrat, P=Produkt, * kennzeichnet den angeregten Zustand)

Nach dieser Terminologie liegt bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit diskutierten photokatalysierten Reaktionen eine photoassistierte Katalyse vor, bei der als Katalysatoren Photohalbleiter verwendet werden. Die auf der Halbleiteroberfläche ablaufende Gas-Feststoff-Photokatalyse läßt sich als Zyklus beschreiben:

1. Erzeugung eines Elektron/Loch-Paares: Bei der Bestrahlung des Halbleiters mit Licht, dessen Energie $h\nu$ größer oder gleich der Energiedifferenz ΔE zwischen Valenzband und Leitungsband ist, werden Elektronen e^- und Defektelektronen h^+ („Löcher“) generiert.
2. Diffusion der Ladungsträger an die Halbleiteroberfläche.
3. Wechselwirkung der Ladungsträger mit Molekülen aus der Gasphase. Es kommt zu Adsorption und Reaktion der Moleküle.
4. Desorption der Produkte und Regeneration der Oberfläche.

Mit Hilfe der Photokatalyse gelingt es beispielsweise, die thermodynamisch erlaubten Reaktionen von Ammoniak mit Luftsauerstoff bzw. Stickstoffmonoxid zu Stickstoff und Wasser, die in der homogenen Gasphase bei Temperaturen ab 900 °C stattfinden, bei Raumtemperatur durchzuführen. Als Photokatalysator dient dabei Titandioxid der Anatas-Modifikation, das aufgrund der Bandlückenenergie von 3,2 eV mit Licht der Wellenlänge kleiner gleich 387 nm aktiviert wird. Die Photokatalyse erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur im Vergleich zur nichtkatalysierten Reaktion, indem sie einen neuen Reaktionsweg – einen neuen Mechanismus – über einen anderen aktivierten Komplex eröffnet. Dabei erfüllt Titandioxid zwei Aufgaben: Zum einen absorbiert Titandioxid Licht wie ein Sensibilisator, zum anderen werden Elektronen vom Ammoniak auf den Katalysator übertragen, der selbst durch Übergabe dieser Ladungsträger an das Oxidationsmittel regeneriert wird. Der Katalysator fungiert somit als Überträger von Elektronen.

Im photokatalytischen Prozess besitzt der Photohalbleiter somit die Eigenschaften eines Katalysators nach der Definition von Ostwald [12, 14]. Das für den Prozess benötigte Photon kann zweifelsohne nicht als Katalysator betrachtet werden, da es analog der Wärmemenge bei der klassischen Katalyse durch die Reaktion verbraucht wird.

2.2 Titandioxid

2.2.1 Vorkommen, Herstellung und Verwendung

Titandioxid (TiO_2), das in drei Modifikationen (Rutil, Anatas, Brookit) existiert, stellt ein begehrtes Weißpigment dar, das technisch in großem Maße aus dem Titanerz Ilmenit (FeTiO_3) und mineralischem Rutil nach dem Sulfat- sowie Chloridverfahren gewonnen wird [15, 16].

Beim älteren Sulfat-Verfahren wird Ilmenit mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen. Durch Zugabe von Eisen-Schrott reduziert man gelöstes dreiwertiges Eisen zur zweiwertigen Stufe, das anschließend als Grünsalz ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) gefällt und abgetrennt wird. Das entstandene Titanoxidsulfat wird zu Titanoxidhydrat hydrolysiert und nach Filtration und Waschen in Drehrohröfen in TiO_2 überführt. Durch Impfen mit Keimen, Wahl der Glühtemperatur (800 - 1000 °C) sowie durch geeignete Zusätze erhält man entweder die Anatas- oder die Rutil-Modifikation des Titandioxids. Nur diese beiden Modifikationen sind technisch bedeutend.

Das Chlorid-Verfahren geht von mineralischem Rutil oder Titan-Schlacken mit hohem TiO_2 -Gehalt aus, die durch Chlorierung mit Cl_2 in Gegenwart von Kohle zu Titan-tetrachlorid überführt werden. Durch anschließende Oxidation mit Sauerstoff bei erhöhter Temperatur entsteht TiO_2 und Chlor. Das entstandene Chlor wird erneut zur Herstellung von TiCl_4 verwendet. Das Chlorid-Verfahren wird heute aus ökologischen und ökonomischen Gründen bevorzugt. Allerdings können TiO_2 -arme Rohstoffe nur nach dem Sulfat-Verfahren verarbeitet werden, bei dem pro Tonne TiO_2 ca. 6 - 9 t sogenannte Dünnsäure anfallen, die früher nahezu ausschließlich im Meer „verklappt“ wurden. Seit 1989 wird die Dünnsäure bei allen deutschen Herstellern aufkonzentriert und in den Prozeß zurückgeführt. Das anfallende Grünsalz (ca. 4 t pro t TiO_2) kann als Flockungsmittel in der Abwasserreinigung und zur Herstellung von Eisenoxid-Pigmenten verwendet werden.

Die Weltproduktion an TiO_2 belief sich 1990 auf $3,3 \cdot 10^6$ t, wovon in der BRD (alte Bundesländer) $3,3 \cdot 10^5$ t produziert wurden, von denen etwa 75 % für den Export bestimmt waren [15, 16].

Titandioxid besitzt in der Verwendung als Weißpigment eine besondere technische Bedeutung. Die ausgezeichneten pigmentoptischen Eigenschaften sind bedingt durch den hohen Brechungsindex (Anatas: 2,55; Rutil: 2,75), womit TiO_2 das höchste Aufhell- und Deckvermögen der handelsüblichen Weißpigmente aufweist. Zudem zeichnet sich Titandioxid durch einen hohen Schmelzpunkt von 1850 °C, Ungiftigkeit und hohe

Beständigkeit gegen Säuren und Basen aus. TiO_2 -Weißpigmente werden nahezu universell zum Weißfärben oder Aufhellen von Buntpigmenten in Farben und Lacken, Kunststoffen, Papier und Fasern verwendet. Weiterhin wird TiO_2 als Trübungsmittel für Emaille sowie in der Elektro-Industrie für den Bau von Kondensatoren genutzt. Weitere Einsatzgebiete sind Kosmetika (Sonnencreme, Zahnpasta) und Lebensmittelumhüllungen. Die Anwendungsgebiete für Titandioxid im Bereich der Katalyse sind der Abbildung 2.3 zu entnehmen.

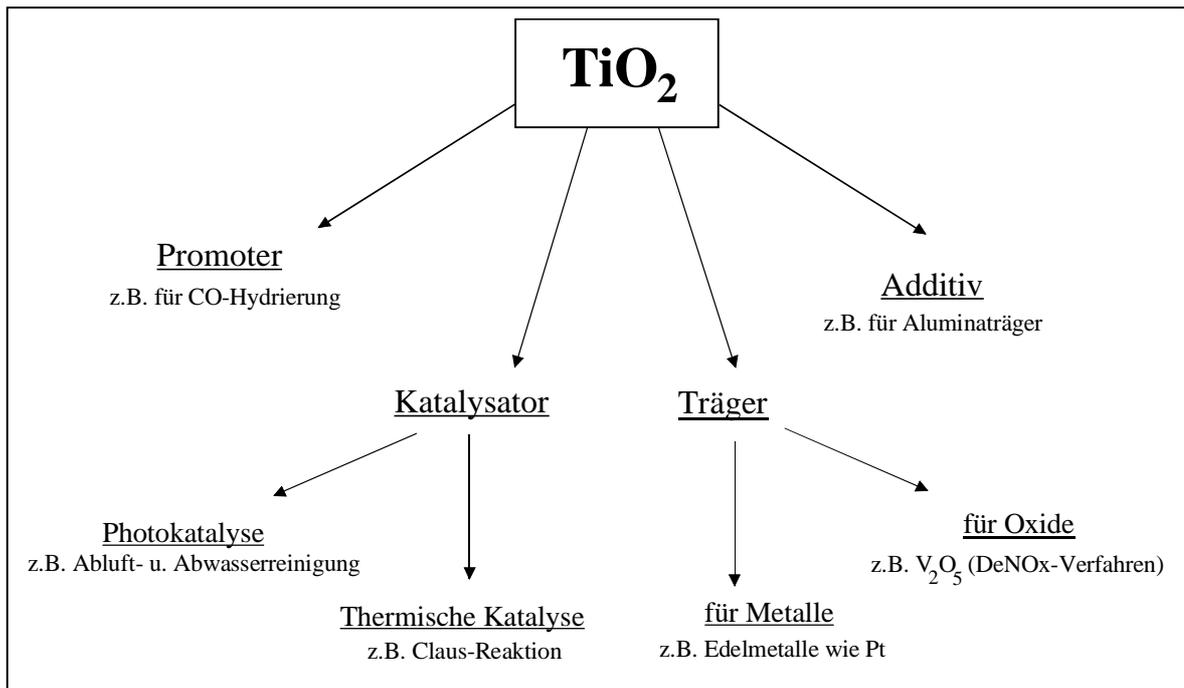


Abb. 2.3 Anwendungsgebiete von Titandioxid im Bereich der Katalyse [17]

2.2.2 Festkörpereigenschaften von Titandioxid

In der Natur kommt Titandioxid in drei verschiedenen Modifikationen (Rutil, Anatas, Brookit) vor, von denen Rutil die häufigste und stabilste Modifikation unter Normalbedingungen ist. Die Kristallmodifikationen des Titandioxids sind Sauerstoffmangelverbindungen, so daß die Strukturformel TiO_{2-x} (mit $x < 0,05$) lautet. Jedes Titanatom ist oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben, und jedes Sauerstoffatom ist im Sinne der elektrostatischen Valenzregel drei Koordinationsoktaedern ($\text{TiO}_{6/3}$) zugeordnet [18]. Die natürlich vorkommenden Modifikationen unterscheiden sich in der Anzahl der gemeinsamen Kanten der TiO_6 -Oktaeder (s. Abb. 2.4).

1. Bei Anatas (Dichte: $3,89 \text{ g/cm}^3$; Härte nach Mohs: 5,5 - 6) handelt es sich um eine tetragonale Modifikation, wobei jeder TiO_6 -Oktaeder vier Kanten mit Nachbaroktaedern teilt. Diese Struktur bildet sich bei Temperaturen bis $700 \text{ }^\circ\text{C}$ aus.
2. Brookit (Dichte: $4,17 \text{ g/cm}^3$; Härte: 5,5 - 6) hat eine rhombische Form und die Oktaeder weisen drei gemeinsame Kanten auf.
3. Rutil (Dichte: $4,25 \text{ g/cm}^3$; Härte: 6 - 6,5) besitzt eine tetragonale Struktur, und die Oktaeder sind nur über zwei Kanten miteinander verknüpft. Als Folge dieses geringen Verknüpfungsgrades sind auch die Abstände zwischen den Titanatomen am größten, weswegen Rutil die thermodynamisch stabilste Modifikation unter Normalbedingungen ist. Der Umwandlungspunkt von Anatas in Rutil liegt bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

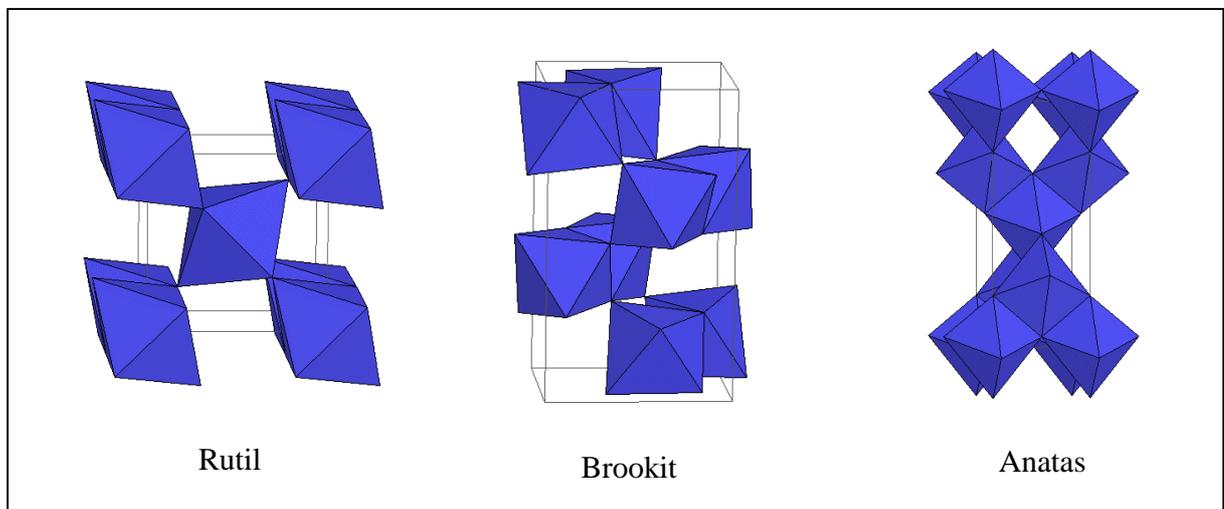


Abb. 2.4 Kristallstrukturen des Titandioxids [17]

2.2.3 Der Photohalbleiter Titandioxid

Zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Titandioxid eignet sich das Energiebändermodell. Während das Term-Schema von freien Atomen unterhalb des Ionisationskontinuums aus einer Folge von diskreten Energieniveaus besteht, treten im Festkörper breite Bänder erlaubter Energiezustände auf, die unter Umständen durch verbotene energetische Zonen, sogenannte Bandlücken (E_g , von engl. gap), voneinander getrennt sind, in denen keine Zustände für Elektronen existieren. Das Zustandekommen der Energiebänder kann mit der Molekülorbitaltheorie beschrieben werden. Demzufolge besteht ein Energieband des „Riesenmoleküls Kristall“ aus einer sehr dichten Folge von Molekülorbitalen, also von Energiezuständen. Wegen des geringen Abstands der Energieniveaus ändert sich in den Bändern die Energie quasikontinuierlich. Die Elektronen, die gemäß der Fermi-Dirac-Statistik

auf die Energiezustände verteilt werden, sind delokalisiert, ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit erstreckt sich über den ganzen Kristall.

Mit dem Energiebändermodell läßt sich erklären, welche Festkörper metallische Leiter, Isolatoren oder Halbleiter sind. Am absoluten Nullpunkt vollständig besetzte Bänder heißen Valenzbänder (VB), teilweise besetzte oder unbesetzte Bänder heißen Leitungsbander (LB). Bei den Metallen überlappt das von den Orbitalen der Valenzelektronen gebildete Valenzband immer mit dem nächsthöheren Band, so daß stets ausreichend viele unbesetzte Energiezustände für eine Elektronenbewegung zur Verfügung stehen. In einem Isolator ist das Leitungsband unbesetzt, es enthält keine Elektronen und ist vom darunterliegenden, mit Elektronen voll besetzten Valenzband durch eine breite verbotene Zone getrennt (Bandlückenenergie $E_g \geq 4 \text{ eV}$). Für eine Elektronenbewegung stehen somit keine freien Quantenzustände zur Verfügung.

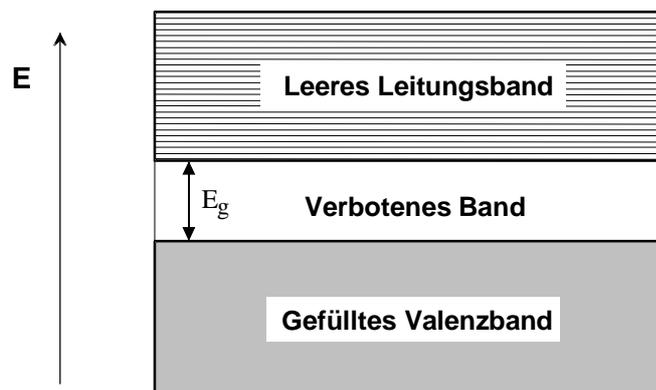


Abb. 2.5 Bandschema für einen Halbleiter mit Eigenleitung [19]

Ist die verbotene Zone zwischen dem leeren Leitungsband und dem vollen Valenzband schmal ($4 \text{ eV} \geq E_G \geq 0,1 \text{ eV}$), tritt Eigenhalbleitung auf (vgl. Abb. 2.5). Bei 0 K ist die elektrische Leitfähigkeit gleich Null, da alle Zustände im Valenzband besetzt und alle Zustände im Leitungsband unbesetzt sind. Durch Energiezufuhr (thermische oder optische Anregung) können Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband gelangen, wo sie beweglich sind. Im Leitungsband findet also Elektronenleitung statt. Im Valenzband entstehen durch das Fehlen von Elektronen positiv geladene Stellen. Eine Elektronenbewegung im nahezu vollen Valenzband führt zur Wanderung der positiven Löcher in entgegengesetzter Richtung (Löcherleitung).

Die Größe der Bandlücke eines Halbleiters bestimmt man am genauesten durch optische Absorption [19]. Die Schwelle für kontinuierliche optische Absorption bei der Grenzfrequenz

ν_g bestimmt die Energielücke $E_g = h\nu_g$. Dabei wird ein Photon unter Erzeugung eines Elektron/Loch-Paares vom Kristall absorbiert. Diesen Vorgang bezeichnet man als direkte Absorption. Bei indirekter Absorption dagegen ist die minimale Energielücke der Bandstruktur durch Elektronen und Löcher bestimmt, die sich im Wellenvektor k_c unterscheiden. Damit in diesem Fall Photonen absorbiert werden können, ist eine Kopplung mit Phononen erforderlich. Ist die Temperatur genügend hoch, so daß das benötigte Phonon mit dem Wellenvektor K und der Frequenz Ω im Kristall bereits thermisch angeregt ist, so kann eine Photonenabsorption stattfinden, bei der auch das Phonon absorbiert wird. Die Erhaltungssätze sind gültig [19]:

$$k(\text{Photon}) = k_c + K \cong 0, \quad h \cdot (\nu + \Omega) = E_g \quad (2.1)$$

Durch die Absorption eines Phonons wird eine Absorption von Strahlung mit einer Frequenz kleiner als die Grenzfrequenz ν_g bzw. größer als die Grenzwellenlänge λ_g möglich, was in Abb. 2.6 illustriert ist. Ein solcher indirekter Übergang ist allerdings weniger wahrscheinlich als ein direkter, da drei Teilchen am Prozess teilnehmen während bei der direkten Absorption lediglich ein Elektron und ein Photon wechselwirken.

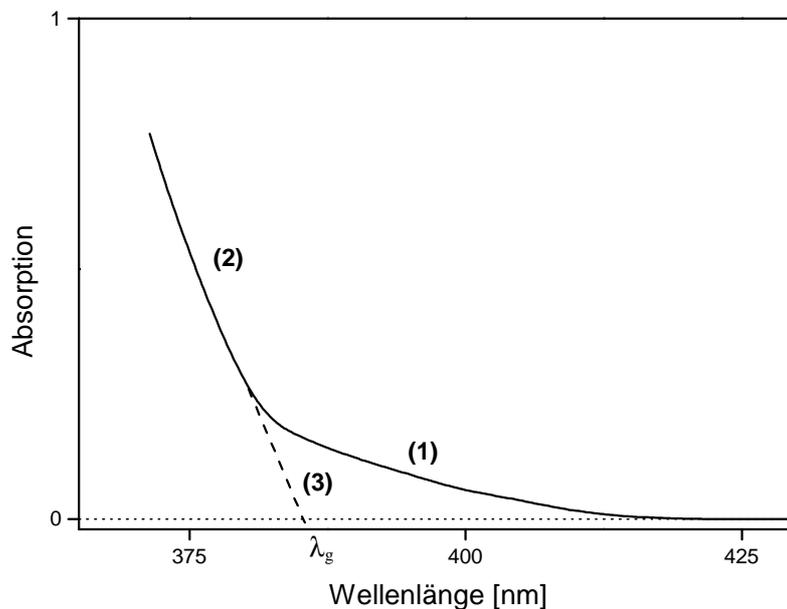


Abb. 2.6 *Qualitatives Absorptionsspektrum im Bereich der Absorptionskante von Anatas [19, 20]: (1) Indirekte Absorption (2) Direkte Absorption (3) Direkte Bandlücke $E_g = h\nu_g = hc/\lambda_g$*

Lichtabsorption bei Frequenzen kleiner der Grenzfrequenz ν_g kann ferner in dem Fall eintreten, wenn die Absorption eines Photons mit der Erzeugung eines gebundenen Elektron/Loch-Paares einhergeht. Ein Elektron und ein Loch können infolge ihrer anziehenden Coulomb-Wechselwirkung auf die gleiche Weise aneinander gebunden sein wie Elektron und Proton im neutralen Wasserstoffatom. Ein gebundenes Elektron/Loch-Paar wird als Exziton bezeichnet und ist normalerweise frei im Kristall beweglich. Man unterscheidet zwischen Frenkel-Exzitonen und Mott-Wannier-Exzitonen. Frenkel-Exzitonen sind stark gebunden. Ein ideales Frenkel-Exziton wandert als Welle durch den ganzen Kristall, doch bleiben Elektron und Loch immer nahe beisammen, so daß die Ausdehnung im wesentlichen auf eine Elementarzelle beschränkt ist. Mott-Wannier-Exzitonen, deren Radius groß ist gegenüber der Einheitszelle, sind sehr schwach gebunden, so daß sie bei Raumtemperatur nicht existieren [20].

Exzitonen sind wie freie Elektronen und Löcher instabil gegen Rekombination. Dabei fällt das Elektron unter Emission eines Photons oder von Phononen in das Loch im Valenzband zurück. Zudem kann ein Zerfall in freie Ladungsträger bei Zufuhr der Bindungsenergie z.B. in Form von thermischer Energie erfolgen.

Bei einem direkten Absorptionsprozeß ist die Schwellenenergie $E_g = h\nu_g$. Bei einem indirekten, phononenunterstützten Prozeß ist die Schwelle um die Phononenenergie $h\Omega$ geringer. Bei der Entstehung von Exzitonen verringert sich jedoch die Energie im Vergleich zu diesen Schwellenenergien um die Bindungsenergie des Exzitons, die im Bereich von 1 meV bis 1 eV liegen kann [19]. Exzitonen können allerdings nicht nur bei Übergängen im Bereich der Absorptionskante eines Halbleiters, sondern auch bei der Absorption von größeren Lichtquanten als die Energielücke entstehen [19, 21]. Die Bedingung dafür lautet [19, 22]:

$$\nabla_k [E_c - E_v] = 0 \quad (2.2)$$

d.h., daß die Bänder c und v parallel verlaufen.

2.2.3.1 Photokatalytische Aktivität

Die photokatalytische Aktivität eines angeregten Halbleiters ergibt sich aus der Bereitstellung von Ladungsträgern, die in der Lage sind, Redoxreaktionen von adsorbierten Gasmolekülen zu initiieren. In Abbildung 2.7 ist die Photoanregung eines Halbleiterpartikels mit möglichen Folgeprozessen bei Anwesenheit von reaktiven Gasmolekülen schematisch dargestellt. Durch Bestrahlung des Halbleiters mit Licht, dessen Energie größer oder gleich der Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsbandkante ist, werden Elektronen und Defektelektronen („Löcher“) generiert (s. Abb. 2.7a). Das Elektron/Loch-Paar kann einerseits unter Strahlungsabgabe, durch Stoß mit einem Elektron (Auger-Rekombination) oder durch Anregung von Phononen im Inneren oder an der Oberfläche des Halbleiterpartikels rekombinieren (s. Abb. 2.7b). Aufgrund der großen Bandlücke von Breitband-Halbleitern, wie z.B. TiO_2 ,

verläuft die Desaktivierung durch Rekombination langsamer als bei Halbleitern mit schmaler Bandlücke. Andererseits können die Ladungsträger mit adsorbierten Akzeptoren (A) bzw. Donatoren (D) Redoxreaktionen durchführen. In Abb. 2.7b ist der erste Reaktionsschritt einer Reaktionssequenz gezeigt, wobei durch Elektronentransfer zwischen dem Elektron/Loch-Paar und den adsorbierten Molekülen A und D die reaktiven Spezies D^+ und A^- entstehen.

Für die Photokatalyse geeignet sind prinzipiell alle Halbleiter mit Bandlücken zwischen 2 eV und 4 eV. Als Photokatalysatoren sind z.B. TiO_2 , WO_3 , ZnO , CdS , CeO_2 , SrTiO_3 sowie dotierte Materialien eingesetzt worden. Dabei hat sich Titandioxid der Anatas-Modifikation aufgrund seiner günstigen Eigenschaften wie hoher Reaktivität, Umweltverträglichkeit, Langzeitstabilität und nicht zuletzt niedriger Kosten als effektivster Photokatalysator behauptet.

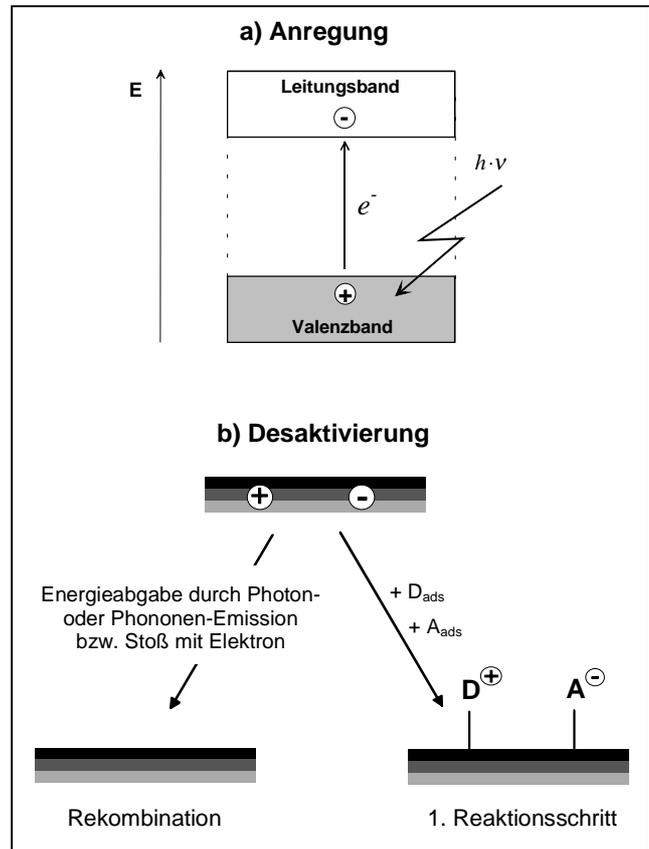


Abb. 2.7 Photoanregung eines Halbleiterpartikels mit möglichen Folgeprozessen

Die Bestimmung von physikalisch-chemischen Einflußgrößen auf die photokatalytische Aktivität eines Photohalbleiters ist bisher kaum durchgeführt worden. So ist nicht bekannt, warum Anatas wesentlich aktiver als andere Photohalbleiter mit vergleichbarer Bandlücke ist. Die Ursache für die deutlich höhere Aktivität des Anatas im Vergleich zum Rutil ist ebenfalls nur unzureichend geklärt. Im folgenden werden die Absorptionseigenschaften sowie photokatalytischen Qualitäten der beiden Titandioxid-Modifikationen anhand experimenteller Daten erläutert und einige mögliche Ursachen für das unterschiedliche Verhalten aufgeführt. Sowohl Anatas als auch Rutil sind photochemisch aktive n-Halbleiter, wobei die Bandlücke von Rutil mit 3,0 eV kleiner als die von Anatas mit 3,2 eV ist. In der Abbildung 2.8 sind die Absorptionsspektren der beiden Titandioxid-Modifikationen (Hersteller: Fa. Acros) zu sehen. Erwartungsgemäß ist die Absorptionskurve von Anatas im Vergleich zu Rutil um etwa 30 nm zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Der qualitative Verlauf der Absorptionskurven wird näher in Kapitel 2.3 erörtert.

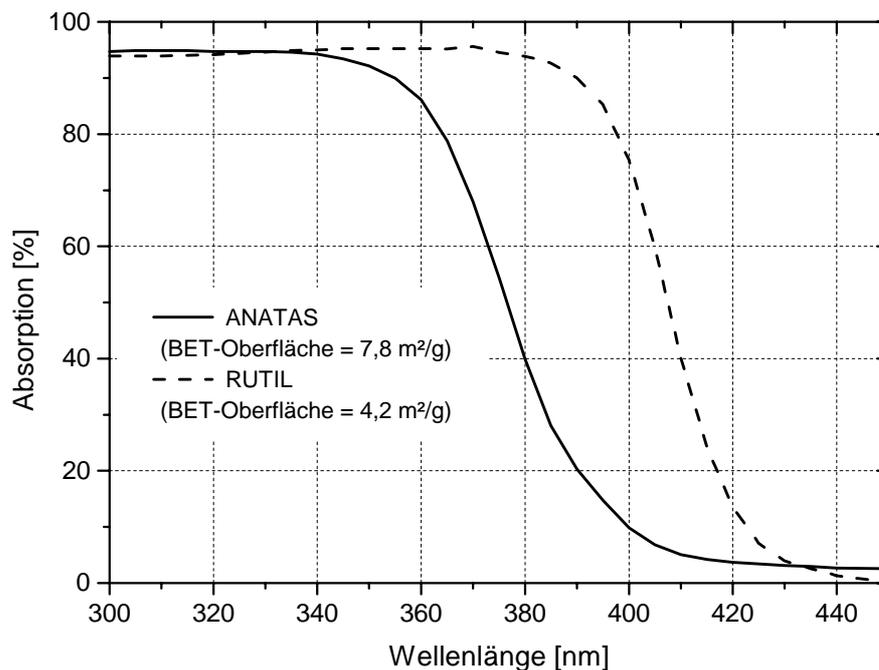


Abb. 2.8 Absorptionsspektren von Rutil und Anatas [24]

In einer Untersuchung von Kleinschmidt [25] wurde die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Propenoxidation durch Sauerstoff zu Kohlendioxid und Wasser an Rutil und Anatas der Fa. Acros in einem Plattenreaktor ermittelt. Obwohl die verwendete UV-Lampe des Typs HPA 400S der Fa. Philips (vgl. Kap. 3.5.1) in dem Spektralbereich, in dem

Rutil nicht aber Anatas absorbiert, stark emittiert, ist die auf die BET-Oberfläche bezogene Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation an Anatas um den Faktor 4,3 größer als die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion an Rutil. Auch Tanaka et al. [26] bestätigen, daß Anatas die aktivere Form für photokatalytische Prozesse ist. Sie untersuchten die photokatalytische Mineralisierung von organischen Substanzen mit Titandioxid und fanden eine Steigerung der Mineralisierung mit zunehmendem Anatasgehalt des verwendeten Titandioxids. Dafür werden nach Sclafani et al. [27, 28] zwei Eigenschaften des Anatas verantwortlich gemacht. Zum einen verläuft die Rekombination von Elektron/Loch-Paaren in dieser Modifikation langsamer, zum anderen besitzt Anatas eine größere Anzahl oberflächlicher Hydroxylgruppen, was das Adsorptionsvermögen im Vergleich zum Rutil erhöht. Hadjiivanov et al. [29] machen die unterschiedliche Kristallstruktur und Oberflächenbeschaffenheit von Rutil und Anatas für das verschiedenartige Adsorptions- und Katalyseverhalten verantwortlich. Sie zeigten, daß z.B. Alkohole und Wasser auf der Anatas-Oberfläche molekular und auf der Rutil-Oberfläche dissoziativ adsorbiert werden. Ferner stehen auf einer Anatasoberfläche im Vergleich zu Rutil für Adsorptive mit Donoreigenschaften wie z.B. Hydroxylgruppen mehr Adsorptionsplätze zur Verfügung, da im Vergleich der jeweils häufigsten Spaltflächen (Anatas: 001; Rutil: 110) beim Anatas eine höhere Ti^{4+} -Flächendichte und gleichzeitig ein größerer Ti-Ti-Abstand vorliegt [30, 31].

2.3 Einflußgrößen der heterogenen Gas-Feststoff-Photokatalyse

Für das Ablaufen photokatalytischer Prozesse ist die Existenz von Elektron/Loch-Paaren entscheidend. Im stationären Zustand des photokatalytischen Prozesses laufen in einem gegebenen Zeitraum und einem definierten Volumenelement des Halbleiters eine konstante Zahl an Generations- und Rekombinationsprozessen von Ladungsträgern ab. Die wichtigsten Einflußgrößen auf die Erzeugung und Desaktivierung von Elektron/Loch-Paaren werden im folgenden erläutert. Unter Desaktivierung von Ladungsträgern wird dabei sowohl die Rekombination als auch das Einfangen der Ladungsträger durch Fehl- oder Störstellen sowie Adsorbate verstanden.

Durch die Bestrahlung eines Halbleiters mit Licht geeigneter Wellenlänge werden Elektronen aus dem Valenzband über die Bandlücke in das Leitungsband angehoben, so daß im Valenzband Elektronenleerstellen, sogenannte Löcher, zurückbleiben. Die vom Halbleiter aufgenommene Energie pro Photon E_{ph} muß dabei gleich oder größer als seine Bandlücke E_g sein. Bei bekannter Bandlücke des Halbleiters läßt sich mit Hilfe der Planck-Einstein-Beziehung

$$E_{ph} \geq E_g \quad \Rightarrow \quad \lambda \leq \frac{h \cdot c}{E_g} \quad (2.3)$$

eine Grenzwellenlänge λ_g berechnen, wobei h das Planck'sche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und E_g die Bandlücke des Halbleiters bezeichnen. In der Photokatalyse werden im allgemeinen Halbleiter mit einer Bandlücke zwischen 2 eV (\equiv 620 nm) und 4 eV (\equiv 310 nm) eingesetzt, die mit Licht, dessen Energie größer oder gleich der Bandlücke ist, aktiviert werden können. Im Falle höherer Energie wird die Strahlung ebenfalls absorbiert und der Überschuß in Wärme verwandelt.

Die Auswahl des Halbleitermaterials legt also zunächst die Grenzwellenlänge fest. So berechnet sich bei Titandioxid der Rutil-Modifikation mit einer Bandlücke von 3,0 eV eine Grenzwellenlänge von 410 nm. Die Fa. Kronos Titan [36] hat den Einfluß der Lichtwellenlänge und der Kristallgröße auf die Absorption von Rutil untersucht. Dazu wurden Transmissions- und Reflektionsmessungen in Abhängigkeit von der Wellenlänge für verschiedene Kristallitgrößen (20 - 100 nm) durchgeführt. Da die Summe aus Transmission,

Reflektion und Absorption 100 % beträgt, läßt sich die Absorption errechnen. Die Ergebnisse sind den Abbildungen 2.9 und 2.10 zu entnehmen.

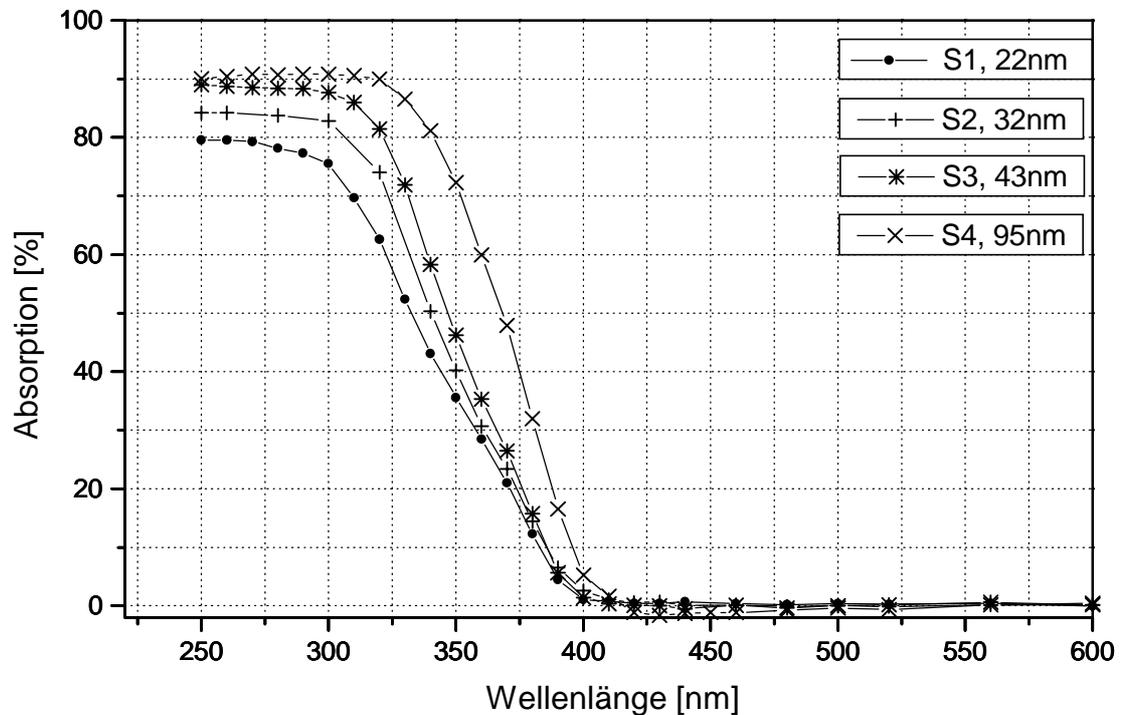


Abb. 2.9 Absorption von Rutil in Abhängigkeit von Wellenlänge und Kristallitgröße [24, 36]

Diese Untersuchung zeigt, daß – unabhängig von der Größe der Kristallite – Licht kleiner gleich der Grenzwellenlänge von 410 nm keinesfalls vollständig oder gleichmäßig absorbiert wird. Mit abnehmendem Durchmesser verschiebt sich das Absorptionsmaximum zu kürzeren Wellenlängen. So erreichen Kristallite von 22 nm Durchmesser das Absorptionsmaximum erst bei Wellenlängen deutlich unterhalb von 300 nm während die Absorption bei Kristalliten mit 95 nm Durchmesser ab einer Wellenlänge von 320 nm maximal wird.

Die Ursache hierfür kann nicht eine Vergrößerung der Bandlücke mit abnehmender Kristallgröße aufgrund des Größenquantisierungseffektes sein [37]. In nanometergroßen Halbleiterteilchen erfolgt mit sinkender Teilchengröße ein allmählicher Übergang vom Festkörper zu molekularen Strukturen. Dieses ist begleitet durch das Auftreten stark größenabhängiger physikalischer und chemischer Eigenschaften. Dadurch wird die Bandlücke zu einer Funktion der Teilchengröße [23]. Die Energiedifferenz ΔE zwischen der Bandlücke des Festkörpers und des Nanoteilchens („blue shift“) ergibt sich zu:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.786 \cdot e^2}{\epsilon \cdot R} - 0.248 \cdot E_{Ry} \quad (2.4)$$

Hierbei sind R der Partikelradius, m_e^* und m_h^* die effektiven Massen von Elektron und Loch, ϵ die Dielektrizitätskonstante und E_{Ry} die Rydberg-Energie. Der Größenquantisierungseffekt beginnt bei Titandioxid-Teilchen mit Kristallitgrößen von etwa 3 nm während Teilchen ab einem Durchmesser von 6 nm bereits die energetischen Eigenschaften der Festkörper aufweisen [37, 38].

In Abbildung 2.10 ist die Reflexion von Rutil in Abhängigkeit von Wellenlänge und Kristallitgröße aufgetragen.

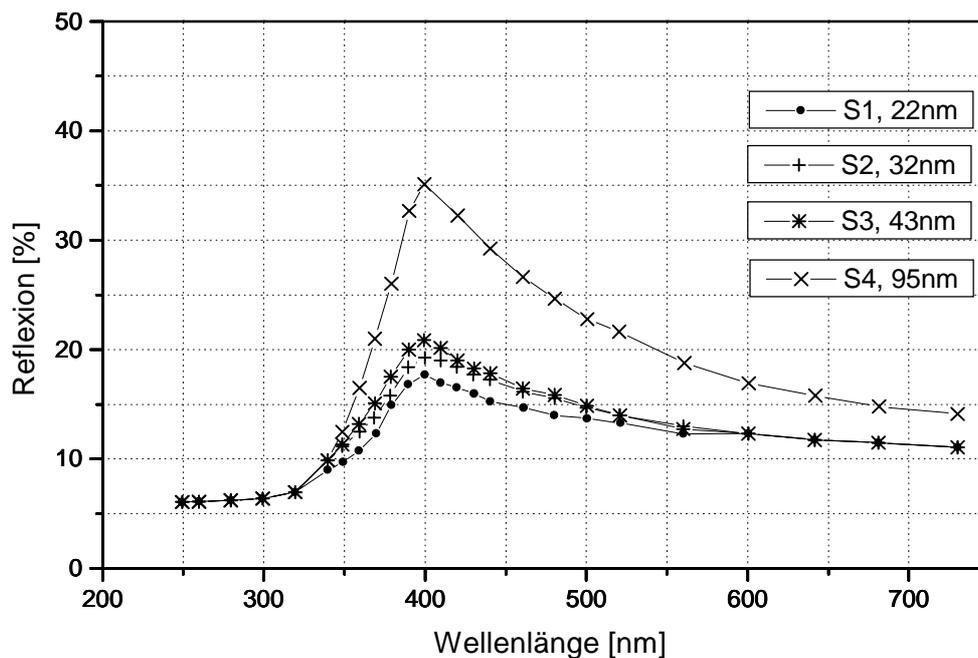


Abb. 2.10 Reflexion von Rutil in Abhängigkeit von Wellenlänge und Kristallitgröße [24, 36]

Bei großen Kristalliten (95 nm) verhindert Reflexion erheblich die Absorption. Licht im Bereich der Grenzwellenlänge von 400 nm besitzt einen Reflexionsgrad von 35 % während kurzwelligeres Licht (< 340 nm) zu weniger als 10 % reflektiert wird. Kleinere Kristallite zeigen qualitativ den gleichen Kurvenverlauf bei einem maximalen Reflexionsgrad von 17 - 20 %. Zudem ist erkennbar, daß die unterschiedliche Absorption bei kleinen Wellenlängen

(< 300 nm) nicht durch Reflexion, sondern durch unterschiedliche Transmissionsgrade verursacht wird, da die Reflexion bei kleinen Wellenlängen unabhängig von der Kristallitgröße ist (s. Abb. 2.10).

Die beobachtete Verschiebung der Absorptionskante zu kurzen Wellenlängen mit abnehmender Kristallitgröße könnte durch unterschiedliche Konzentrationen von Gitterfehlstellen und Kristallverunreinigungen oder durch unterschiedliche Partikelgrößen verursacht sein. Die Partikelgrößen sind in obiger Untersuchung nicht angegeben.

Lindner [7] hingegen findet bei Untersuchungen zum Absorptionsverhalten von verschiedenen Titandioxidprodukten einen Einfluß der Partikelgröße, nicht aber der Kristallitgröße. So führt eine Verkleinerung der Partikelgröße eines Produktes durch Mahlen zu einer Verschiebung der Absorptionskante zu kürzeren Wellenlängen. Durch Tempern der untersuchten Anatas-Produkte unterhalb von 800 °C erfolgt keine Veränderung der Absorptionsspektren während Erhitzen auf 1000 °C eine Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil und damit eine Verschiebung der Absorptionskante in den längerwelligen Bereich zur Folge hat. Aus den Untersuchungen wird geschlossen, daß die Größe der Oberfläche und Kristallite, die chemische Beschaffenheit der Oberfläche sowie die Art und Konzentration von Verunreinigungen, welche sich beim Tempern ebenfalls ändern, keinen Einfluß auf die Absorptionseigenschaften der Materialien haben. Die Verschiebung des Absorptionsspektrums wird auf andere, nicht näher definierte Kristall- und Oberflächeneigenschaften zurückgeführt, die eventuell durch das Mahlen beeinflusst wurden.

Der Absorptionskoeffizient hängt somit von der Kristallit- und Partikelgröße sowie der Lichtwellenlänge ab. Für die Planung einer photokatalytischen Reaktion ist es deshalb wichtig, den Absorptionskoeffizienten des eingesetzten Halbleitermaterials in Abhängigkeit von der Wellenlänge zu kennen, um eine geeignete Strahlungsquelle auswählen zu können. Die Lichtabsorption von Halbleitern als Funktion von Wellenlänge und Partikelgröße ist eine entscheidende Einflußgröße, da nur absorbiertes Licht Elektron/Loch-Paare erzeugen kann. Dabei erzeugt jedes absorbierte Lichtquant ein Ladungspaar, d.h. die Quantenausbeute ist 1 [39]. Die Anzahl der erzeugten Ladungspaare pro Zeit- und Volumeneinheit wird folglich durch die elektronischen und geometrischen Eigenschaften des Halbleiters sowie die Intensität und Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes bestimmt.

Nach Erzeugung eines Elektron/Loch-Paares kann es zur Desaktivierung der freien Ladungsträger durch z.B. Rekombination oder Einfang durch Störstellen kommen. Die erzeugten Elektron/Loch-Paare haben daher nur eine begrenzte Lebensdauer. Der Begriff Lebensdauer gibt die Zeitspanne zwischen Erzeugung und Desaktivierung der Ladungsträger an. Sie liegt im Bereich von einigen ns [40] bis 30 ns [41]. Die Lebensdauer eines Elektron/Loch-Paares hängt unter anderem vom Grad der Dotierung und von der Zahl der Störstellen im Kristall ab. Diese Einflüsse erniedrigen die Lebensdauer der Paare, indem Ladungen eingefangen und fixiert werden. Je größer die Lebensdauer eines Elektron/Loch-Paares ist, desto wahrscheinlicher ist es, daß die Ladungsträger durch Diffusion an die Oberfläche des Halbleiterpartikels gelangen. Dort besteht für die freien Ladungsträger die Möglichkeit zur Desaktivierung durch Wechselwirkung mit adsorbierten Gasmolekülen, d.h. die Möglichkeit zur Reaktion. Das Ablaufen von Redoxreaktionen mit an der Oberfläche adsorbierten Substanzen ist vom Redoxpotential der adsorbierten Substanzen und den Energien von Valenz- und Leitungsband des Halbleiters abhängig. Die Rekombinationsprozesse von Elektronen und Löchern auf der Halbleiteroberfläche sind als Konkurrenzreaktion zur Redoxreaktion zu betrachten. Die Geschwindigkeit der Redoxreaktion wird von dieser Konkurrenzsituation bestimmt. Die Wechselwirkungen zwischen Ladungsträgern und adsorbierten Gasen auf der Halbleiteroberfläche werden genauer in Kapitel 2.4 erläutert.

Störstellen des Halbleiterkristalls können sowohl die Rekombination als auch die Generation von Elektron/Loch-Paaren beeinflussen. Störstellen sind z.B. Fehlstellen aufgrund nichtstöchiometrischer Verhältnisse, Kristallverunreinigungen und Dotierungen. Störstellen an der Oberfläche und im Volumen haben einen Einfluß auf die Lebensdauer der Elektron/Loch-Paare, da sie Energiezustände darstellen, an denen Elektronen oder Löcher eingefangen („getrappt“) werden können. Zudem wirken Störstellen wahrscheinlich als Zentren für die Rekombination von Elektronen und Löchern.

Auf der Halbleiteroberfläche wirken elektronische und geometrische Störstellen (Oberflächendefekte, Stufenversetzung) als aktive Zentren bei der Adsorption von Gasmolekülen. So berichten verschiedene Autoren [42, 43] über die Bedeutung von Sauerstoff-Fehlstellen als aktive Zentren für die Chemisorption von H_2 , O_2 und CO an Rutil (110)-Oberflächen. Yates et al. [44] stellen fest, daß Sauerstoff bei der photokatalytischen Oxidation von Trichlorethylen an Rutil (110) bevorzugt an Sauerstoff-Fehlstellen adsorbiert. Brinkley und Engel [45] berichten über eine Aktivitätserhöhung des Katalysators Rutil (110) durch Sauerstoff-Fehlstellen bei der photokatalytischen Oxidation von 2-Propanol.

Die BET-Oberfläche des eingesetzten Halbleitermaterials ist für den Umsatz einer photokatalytischen Reaktion mitentscheidend. So wurde in einer Untersuchung von Kleinschmidt [25] die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Propenoxidation durch Sauerstoff zu Kohlendioxid und Wasser an verschiedenen Anatas-Produkten in einem Plattenreaktor ermittelt. Ein Vergleich der gemessenen Umsätze, die durch Einsatz der Produkte P25 (BET-OF = 46 m²/g) der Fa. Degussa und Hombifine N (BET-OF = 330 m²/g) der Fa. Sachtleben erreicht wurden, offenbart den Einfluß der BET-Oberfläche. Bei gleichen Reaktionsbedingungen ist die Kohlendioxid-Produktion unter Einsatz von Hombifine N um den Faktor 6 größer als die CO₂-Produktion bei der Verwendung von P25. Bezieht man die Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation jedoch auf die BET-Oberfläche, so ergibt sich in etwa der gleiche Wert für die Geschwindigkeit.

Hombifine N besitzt eine größere BET-Oberfläche und eine höhere Porosität als P25. In der Annahme, daß in beiden Materialien die gleiche Anzahl an Ladungsträgern durch die Belichtung erzeugt werden, d.h. die Erzeugungsrate an Elektron/Loch-Paaren gleich ist, sollten Desaktivierungsprozesse für die unterschiedlichen Umsätze verantwortlich sein. Nach der Generierung im Volumen des Halbleiterpartikels müssen die Ladungsträger zur Oberfläche wandern, um dort Redoxreaktionen mit Propen und Sauerstoff eingehen zu können. Auf dem Weg zur Oberfläche wird die Ladungsträgerzahl durch Rekombination vermindert. Das Oberfläche/Volumen-Verhältnis des Hombifine N ist bei gleicher Korngröße größer als jenes des P25 und somit günstiger für die Ausnutzung der erzeugten Elektron/Loch-Paare. Unter der Voraussetzung, daß in beiden Materialien die Störstellenkonzentration gleich ist, sollte beim Hombifine N die Wahrscheinlichkeit größer sein, daß die Ladungsträger die Oberfläche erreichen, wo sie Redoxreaktionen mit den adsorbierten Gasmolekülen durchführen können. Die BET-Oberfläche des Photohalbleiters ist somit eine wichtige Einflußgröße und sollte möglichst groß sein, um einen maximalen Umsatz zu erreichen.

In der Literatur [6, 46] wird geschildert, daß eine Bandverbiegung an der Halbleiteroberfläche bzw. Raumladungszonen die Effizienz der Elektron-Loch-Trennung steigern und somit positiv auf den photokatalytischen Prozeß einwirken. Unter Bandverbiegung wird die Differenz zwischen der energetischen Lage der Leitungsbandkante an der Festkörperoberfläche und der im Festkörperinneren verstanden. Sie ist die Folge eines elektrostatischen Potentials an der Oberfläche oder Grenzfläche eines Halbleiters. Dieses

entsteht durch einen Ladungstransfer zwischen Festkörper und einem Adsorbens bis sich die elektrochemischen Potentiale der beiden Systeme ausgeglichen haben. In einem n-dotierten Halbleiter entsteht eine Bandverbiegung, wenn unbesetzte Oberflächenzustände in der Bandlücke vorhanden sind. Sie werden von Elektronen aus energetisch ungünstigeren Zuständen des Leitungsbandes besetzt, was eine negativ geladene Oberfläche, gefolgt von einer positiven Raumladungszone und damit ein Potential hervorruft. Für p-Dotierung gilt eine analoge Erklärung, ausgehend von besetzten Zuständen in der Bandlücke und Löchern im Valenzband. Der Potentialverlauf kann durch die Poissonsche Gleichung beschrieben werden [14]. Bickley [47] gibt als Lösung der Poissonschen Gleichung zur Berechnung der Ausdehnung der Raumladungszone d_L folgende Gleichung an:

$$d_L \approx \left(\frac{2 \cdot V_s \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0}{n_0 \cdot q} \right) \quad (2.5)$$

V_s bezeichnet die Potentialdifferenz zwischen Oberfläche und Volumen, ϵ_r die Dielektrizitätskonstante des Mediums, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, n_0 die Konzentration der Ladungsträger und q die Ladung. Ein typischer Wert für die Ausdehnung der Raumladungszone liegt bei 100 nm [40, 47, 48]. In der vorliegenden Arbeit wurden Halbleiter verwendet, deren Kristallitgröße mit < 10 nm deutlich kleiner als die typische Ausdehnung einer Raumladungszone ist. Das Phänomen der Bandverbiegung spielt hier keine Rolle, die Energiebänder sind flach.

Die Anzahl der für eine Redoxreaktion auf der Halbleiteroberfläche zur Verfügung stehenden Ladungsträger hängt von einer Vielzahl an Einflußgrößen ab. Die elektronischen und geometrischen Eigenschaften des Halbleitermaterials wie Bandlücke, Kristall- und Partikelgröße bestimmen die Mindestenergie der Photonen, die für eine Aktivierung des Halbleiters notwendig ist. Somit bedingt die Intensität und Wellenlänge des eingestrahlt Lichts die Generierungsrate der Elektron/Loch-Paare. Zudem bestimmen die Art und Menge der Störstellen sowie die BET-Oberfläche die Anzahl der Ladungsträger auf der Oberfläche des Photokatalysators.

2.4 Mechanismen in der Diskussion

Im Rahmen der aktuellen Diskussion über den bei der photokatalytischen Oxidation ablaufenden Reaktionsmechanismus werden zwei prinzipiell unterschiedliche Möglichkeiten in Erwägung gezogen. Zum einen wird postuliert, daß die im photochemischen Prozeß erzeugten Valenzbandlöcher mit an der Oberfläche adsorbierten Wassermolekülen bzw. Hydroxidionen zu Hydroxylradikalen reagieren, die in einem Folgeschritt mit z.B. organischen Substanzen weiter reagieren [49]. Zum anderen wird eine direkte Oxidation des organischen Materials durch Valenzbandlöcher in Erwägung gezogen [50].

Beiden Mechanismen liegt der gleiche Primärschritt zugrunde, nämlich die lichtinduzierte Anregung von Titandioxid zur Bildung von Elektron/Loch-Paaren:



Die erzeugten Ladungsträger können rekombinieren oder durch Diffusion an die Oberfläche des Halbleiterkorns gelangen. Die Transitzeit, d.h. die Zeit, die ein Ladungsträger benötigt, um zur Oberfläche zu gelangen, beträgt für freie Leitungsbandelektronen Pikosekunden während Valenzbandlöcher Nanosekunden benötigen [51, 52]. An der Oberfläche besteht, wie jederzeit, die Möglichkeit der Rekombination. Allerdings gibt es in einer freien Oberfläche eines Halbleiters oft gebundene, elektronische Oberflächenzustände mit Energien innerhalb der Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband des Halbleitervolumens [19]. Diese Zustände können die Ladungsträger einfangen und so an der Oberfläche stabilisieren. Eine andere Möglichkeit der Stabilisierung des Elektron/Loch-Paares auf der Halbleiteroberfläche ist die Wechselwirkung mit adsorbierten Donatoren (D) und Akzeptoren (A), wobei es zu einem Elektronentransfer kommen kann:



Der „Hydroxyl-Mechanismus“ geht von auf der Halbleiteroberfläche adsorbierten Hydroxidionen und Wassermolekülen aus, die mit den Valenzbandlöchern unter Bildung von chemisorbierten Hydroxylradikalen reagieren:



Die nun vorhandenen Hydroxylradikale sind hochreaktive Spezies, die in der Lage sind, z.B. auf der Oberfläche adsorbierte organische Moleküle zu oxidieren.

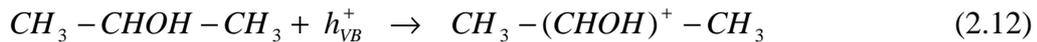
Allerdings besteht auch jetzt die Möglichkeit, daß die eingefangenen Valenzbandlöcher mit Leitungsbandelektronen rekombinieren. Diese Reaktion wird durch auf der Oberfläche adsorbiertem, molekularem Sauerstoff unter Bildung von reaktiven Superoxidradikalanionen



unterdrückt, die zur Oxidation organischer Stoffe einen Beitrag leisten können. Daneben wird die Bildung weiterer hochreaktiver Sauerstoffverbindungen wie Peroxidationen (O_2^{2-}) und atomarer Sauerstoff durch Ladungstr gereinfang postuliert. Das O_2^- -Ion wurde u.a. von Naccache et al. [84] durch Elektronenspinresonanz-Spektroskopie nachgewiesen.

Der Reaktionsmechanismus über Hydroxylradikale erscheint vor allem für die wässrige Phase plausibel, da in diesem Fall die Belegung der Halbleiteroberfläche mit Wasser- und Hydroxidionen sehr groß ist. Experimentell wird die These unter anderem durch die bei der gut untersuchten photokatalytischen Mineralisierung von Parachlorphenol gefundenen Zwischenstufen Hydrochinon und Brenzkatechin gestützt, die durch Substitution des Chlors durch Hydroxid entstehen [50].

Der Reaktionsmechanismus über Valenzbandlöcher geht von einem direkten Elektronentransfer zwischen Kohlenwasserstoff und Defektelektron aus. Brinkley und Engel [45] schlagen einen Mechanismus für die photokatalytische Oxidation von 2-Propanol zu Aceton an Rutil (110) vor, bei dem im ersten Schritt die Stabilisierung des Leitungsbandelektrons durch molekular adsorbierten Sauerstoff erfolgt (s. Gl. 2.11). Es folgt nun keine Wechselwirkung des Superoxidradikalanions mit dem Propanol, da die Basizität des Radikals für eine Abstraktion eines Protons nicht ausreicht. Vielmehr reagiert Propanol direkt mit dem Defektelektron,



so daß im folgenden Reaktionsschritt leicht ein Proton von einem O^{2-} - Ion der Oberfläche abgespalten werden kann. Das nun entstandene OH^- kann auch das zweite Wasserstoffatom des sekundären C-Atoms abstrahieren, so daß unter Abgabe einer negativen Ladung die Produkte Aceton und Wasser entstehen, die in die Gasphase desorbieren.

Das Ablauen von Redoxprozessen mit an der Oberfläche adsorbierten Substanzen ist vom Redoxpotential der adsorbierten Substanzen und den Energien von Valenz- und Leitungsband des Halbleiters abhängig. Aus thermodynamischer Sicht kann eine Oxidation dann ablaufen, wenn das Oxidationspotential des Redoxpaares E_{Ox} kleiner als das Valenzbandpotential des Halbleiters E_{VB} ist. Anders formuliert: Das Defektelektron muß eine größere Oxidationskraft besitzen als die oxidierte Form des Redoxpaares, das mit dem Defektelektron wechselwirkt. Für eine Reduktion muß somit das Reduktionspotential E_{Red} des Redoxpaares, das mit dem Leitungsbandelektron wechselwirkt, tiefer als das Potential des Leitungsbandes liegen.

Während in der wässrigen Phase die Redoxpotentiale der beteiligten Redoxsysteme meßtechnisch zugänglich und daher fast immer bekannt sind, ist dies bei der Gas-Feststoff-Photokatalyse nicht gegeben. Die Unkenntnis der Oxidations- bzw. Reduktionskraft der adsorbierten Gasmoleküle erschwert eine Vorhersage des Reaktionsweges bei der Gas-Feststoff-Photokatalyse. So ist es bei der photokatalytischen Behandlung eines Gasgemisches schwierig vorherzusagen, welches oder welche Moleküle mit dem Valenzbandloch und welche mit dem Leitungsbandelektron reagieren.

Ein in der Literatur bisher wenig diskutiertes Konzept ist das Zweierpaar-Modell [53, 54]. Das Konzept bezieht sich ausschließlich auf die heterogene Photokatalyse in der Gasphase. Die photokatalytische Umsetzung läßt sich demnach in vier Schritte einteilen:

1. Erzeugung der Ladungspaare
2. Adsorption der Gase an den generierten Ladungen
3. Reaktion zwischen benachbart adsorbierten reaktiven Molekülen
4. Desorption der Produkte

An den durch Lichteinstrahlung erzeugten Elektron/Loch-Paaren können Moleküle adsorbiert werden, wobei der Energiegewinn bei der Adsorption entscheidet, welche Moleküle bevorzugt mit den Elektronen und welche mit den Löchern wechselwirken. Geeignete

thermodynamische Größen, die diesen Energiegewinn beschreiben, sind die Ionisations- und Elektronenaffinitätspotentiale der adsorbierten Moleküle. Durch die Chemisorption bildet sich ein reaktives Molekülpaar, das miteinander und nach einem ersten Reaktionsschritt auch mit anderen physisorbierten Reaktanden auf der Oberfläche reagieren kann.

Beispielsweise wird der Mechanismus der photokatalysierten Propenoxidation durch Sauerstoff nach dem Zweierpaar-Modell folgendermaßen beschrieben:

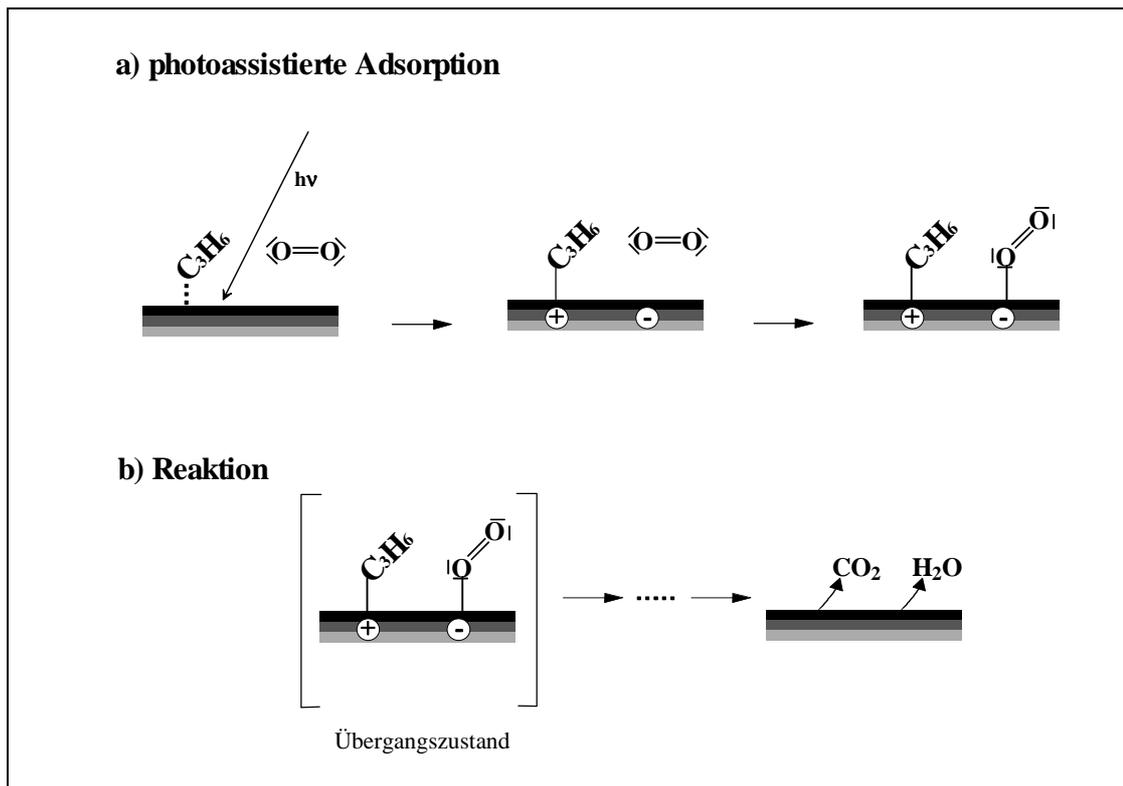


Abb. 2.11 Mechanismus der photokatalytischen Propenoxidation an belichtetem Titandioxid [53]

Die Reaktion beginnt mit der photoassistierten Adsorption von C_3H_6 und O_2 an der belichteten TiO_2 -Oberfläche (Abb. 2.11a). Dabei wird durch die Einstrahlung eines Photons im Photohalbleiter ein Elektron/Loch-Paar generiert. Der physorbierte Kohlenwasserstoff stabilisiert aufgrund seines nucleophilen Charakters die positive Ladung. Der elektrophile Sauerstoff kann wegen seiner relativ hohen Elektronenaffinität ($E_{Aff} = 0,45 \text{ eV}$) das generierte Elektron stabilisieren. Die nun koadsorbierten Moleküle bilden einen Übergangszustand, bei dem beide Reaktionspartner in unmittelbarer Nähe nebeneinander auf der Oberfläche chemisorbiert sind. Die so aktivierten Moleküle reagieren schließlich unter Bildung einiger Zwischenprodukte zu den Endprodukten CO_2 und Wasser (Abb. 2.11b). Wenn ein solcher

Stabilisierungsprozeß nicht stattfindet, dann rekombinieren die Elektron/Loch-Paare in sehr kurzer Zeit ($\approx 10^{-9}$ s) [23].

In Kapitel 4.2 wird das Zweierpaar-Modell auf die photokatalytische Ammoniakoxidation übertragen und mit Hilfe des Reaktionsmodells eine Geschwindigkeitsgleichung hergeleitet.

3 Material und Methoden

3.1 Die Meßplätze für die photokatalytischen Reaktionen

3.1.1 Platten-Photoreaktor

Zur Untersuchung der Kinetik der photokatalytischen NH_3 -Oxidation an TiO_2 kam der in Abbildung 3.1 skizzierte Meßplatz zum Einsatz. Er besteht aus drei Teilen, der Gasversorgung, dem Reaktorsystem und der Analytik.

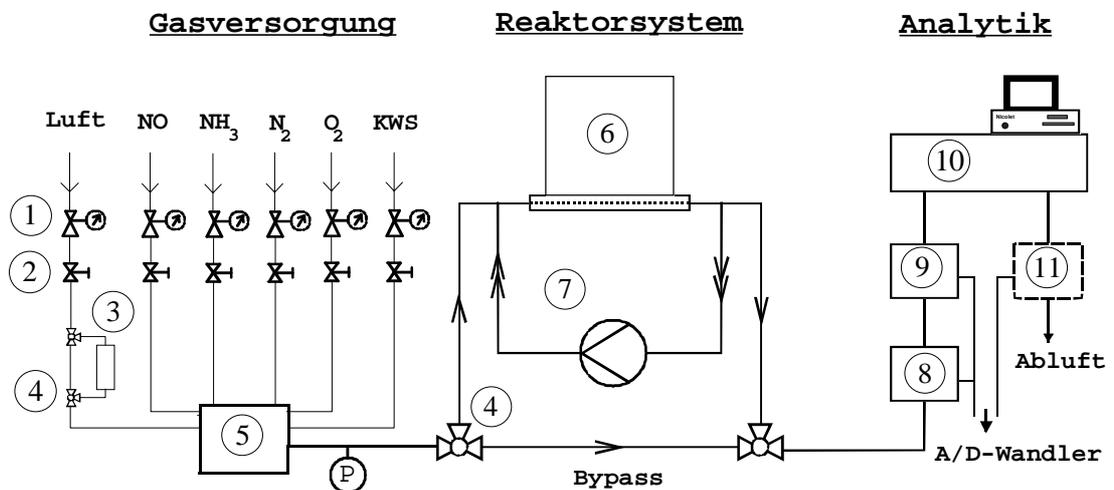


Abbildung 3.1 Fließbild des Meßplatzes

- | | |
|-------------------------|---|
| 1 Druckminderer | 7 Abgasrückführung |
| 2 Massendurchflußregler | 8 NH_3 -Analyзатор |
| 3 Wassersättiger | 9 N_2O -, NO -Analyзатор |
| 4 Dreiwegehahn | 10 FTIR -Spektrometer |
| 5 Gasmischkammer | 11 optional: O_2 -Analyзатор |
| 6 Plattenreaktor | P Manometer |

a) Gasversorgung

Zur Herstellung des Reaktionsgasgemisches werden Prüf- und Reingase aus handelsüblichen Gasflaschen verwendet. Der Gesamtvolumenstrom und die gewünschte Gaszusammensetzung werden mit Hilfe eines Massendurchflußregelsystems der Fa. Bronkhorst eingestellt. Zur Einstellung eines definierten Wasserdampfgehaltes kann der Luftstrom durch einen Wasserdampfsättiger geleitet werden. Vor dem Einleiten in den Reaktor werden die Gase in eine mit Glasperlen gefüllte Mischkammer aus Edelstahl zusammengeführt, um eine ausreichende Durchmischung zu gewährleisten.

b) Reaktorsystem

Der Reaktor wird als Durchfluß-Rührkessel (CSTR) betrieben, um definierte Reaktionsbedingungen im Reaktorsystem sicherzustellen. Erreicht wird dies durch eine Abgasrückführung mit hohem Volumenstrom (7,5 l/min) im Vergleich zum Volumenstrom des Reaktionsgases im Zulauf (250 ml/min). Kernstück der Anlage ist der in Abbildung 3.2 dargestellte Platten-Photoreaktor, bei dem das katalytisch aktive Material, TiO_2 , auf einer 100 cm^2 großen Edelstahlplatte aufgebracht ist.

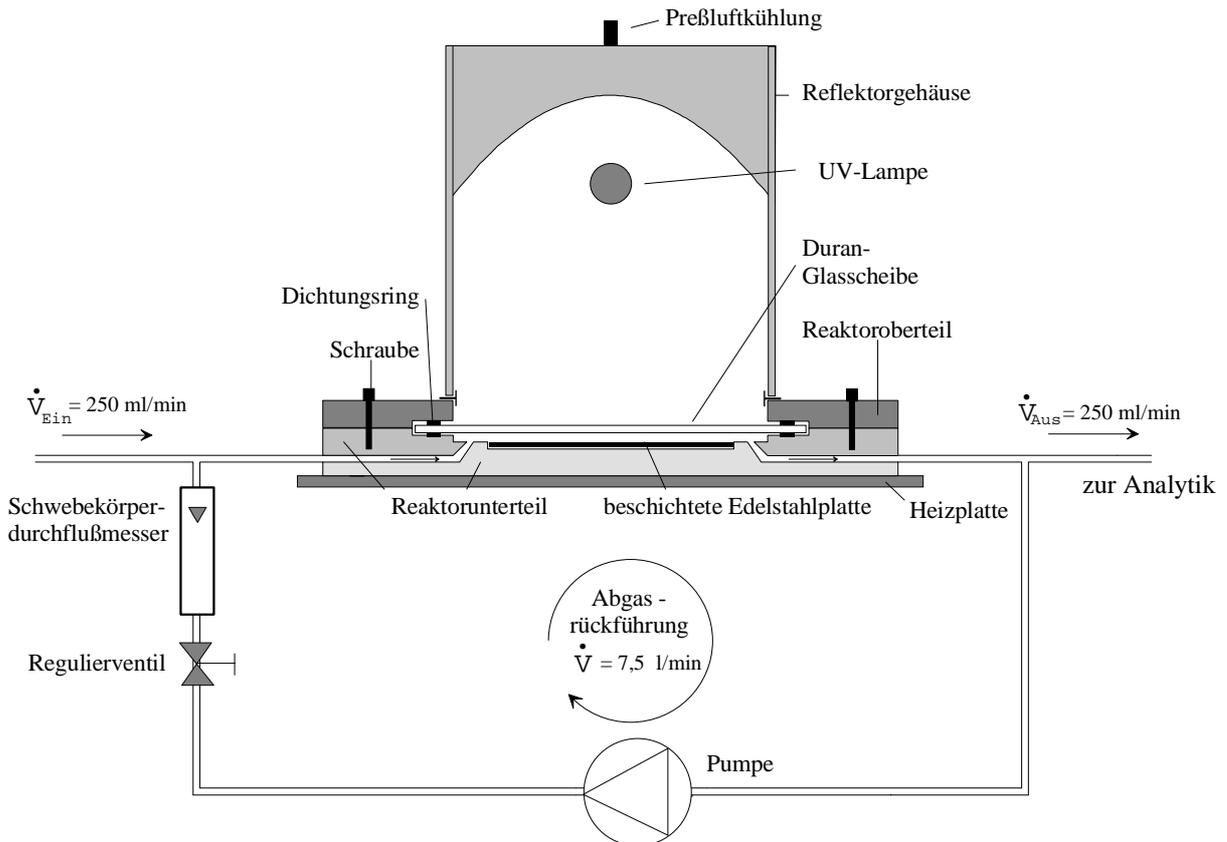


Abb. 3.2 Schematische Darstellung des Platten-Photoreaktors mit Abgasrückführung

Der Plattenreaktor besteht aus einem Ober- und Unterteil aus Edelstahl. Das Unterteil besitzt eine Vertiefung, in die eine mit Titandioxid beschichtete Edelstahlplatte gelegt wird. Zur Beschichtung der Trägerplatte aus Edelstahl (100 x 100 x 1 mm^3) wird eine Suspension aus 2 g Titandioxid (Fa. Sachtleben, Hombifine N, F9428/1, 100 % Anatas, Partikelgröße: 1 μm , BET-Oberfläche: 320 m^2/g) und 6 g dest. Wasser hergestellt (vgl. Kap. 3.4). Die Suspension wird zur besseren Vermischung für 30 min im Wasserbad mit Ultraschall behandelt und dann mit Hilfe einer Sprühpistole auf die gereinigte Trägerplatte aufgebracht. Die Katalysatorplatte wird über Nacht bei 100 $^\circ\text{C}$ im Trockenschrank getrocknet. Die Beschichtungsmasse beträgt etwa 400 mg TiO_2 .

Die Duran-Glasplatte, die von der beschichteten Edelstahlplatte einen Abstand von etwa 2 mm besitzt, schließt den Reaktionsraum mit Hilfe von zwei Dichtungsringen und den Verschraubungen zwischen Reaktorober- und Reaktorunterteil luftdicht ab. Der Ein- und Auslaß des Reaktionsgases erfolgt seitlich über jeweils drei Bohrungen, die einander gegenüber liegen, so daß das Reaktionsgas über die beschichtete Platte strömt.

Für die Belichtung der beschichteten Platte wird eine UV-Lampe in einem Reflektorgehäuse aus Aluminium über die Glasplatte gesetzt. Im Platten-Photoreaktor wird unter Standardbedingungen als Strahlungsquelle eine 400 W Metall-Halogen-Entladungslampe (Typ HPA 400S, Fa. Philips) benutzt. Die UV-Lampe emittiert Licht im Wellenlängenbereich von 260 bis 600 nm mit einem Strahlungsfluß im UVA-Bereich ($\lambda = 315 - 400$ nm) von 80 W, wobei das Strahlungsmaximum laut Herstellerangaben bei ca. 380 nm liegt. Nähere Angaben über die Eigenschaften der verwendeten UV-Lampen finden sich in Kapitel 3.5. Durch die Verwendung von Duran wird gewährleistet, daß Licht der Wellenlänge kleiner als 300 nm absorbiert wird. Der Abstand zwischen Lampenmittelpunkt und Duran-Glasplatte beträgt 10 cm.

Vom Reaktorausgang wird das Gasgemisch über eine Pumpe zum Reaktoreingang zurückgeführt und mit dem aus der Gasmischkammer kommenden Gas vermischt. Zwischen der Membranpumpe und dem Reaktoreingang sind ein Schwebekörperdurchflußmesser und ein Reduzierventil eingebaut, so daß der Volumenstrom des inneren Gaskreislaufs eingestellt und kontrolliert werden kann. In der Leitung vom Reaktorausgang zur Pumpe befindet sich eine Leitung zur Analytik. Als Gasleitungen werden wegen der Korrosivität einiger Gase PTFE-Schläuche und Edelstahlrohre verwendet.

Isotherme Reaktionsbedingungen werden mit Hilfe einer Preßluftkühlung und der Temperierung der Bodenplatte des Photoreaktors mittels einer regelbaren Heizplatte realisiert. Die Temperatur im Reaktionsraum wird mit drei Nickel/Chrom-Nickel-Thermoelementen gemessen. Ein Thermoelement erfaßt die Temperatur der beschichteten Platte in der Mitte des Reaktionsraums, die beiden anderen messen die Temperatur des Reaktionsgases am Eingang und am Ausgang des Reaktionsraums. Die im Meßprotokoll angegebene Reaktionstemperatur ergibt sich durch Mittelung der drei Werte.

c) Analytik

Zur kontinuierlichen Analyse des Gasgemisches werden verschiedene Analysegeräte verwendet, die vom gesamten Reaktionsgas durchströmt werden. Zur quantitativen Bestimmung von Ammoniak, Stickstoffmonoxid und Distickstoffmonoxid dienen nicht-dispersive Infrarot-Gasanalytoren (NDIR-Analysatoren). Mit dem Ammoniakmeßgerät der Fa. Leybold Heräus, Typ Binos 1.1 ist eine Gehaltsbestimmung in den Bereichen 0 bis 500 ppm und 0 bis 5000 ppm NH_3 möglich. Mit dem Gasanalysator der Fa. Hartmann und Braun, Typ Uras 10P können NO-Gehalte von 0 bis 500 bzw. 0 bis 2000 ppm sowie N_2O -Gehalte von 0 bis 200 bzw. 0 bis 1000 ppm detektiert werden. Zur Messung der Sauerstoffgehalte kam der Analysator Oxygor 6N der Fa. Maihak zum Einsatz. Das Gerät besitzt zwei Meßbereiche 0 - 5 und 0 - 20 Vol.-% und nutzt die paramagnetischen Eigenschaften des Sauerstoffs zur Messung aus. Die Meßgenauigkeit der Analysatoren ist mit 2 % der jeweiligen Meßbereiche angegeben. Die Meßdaten der Analysatoren werden über einen Analog/Digital-Wandler (Fa. Conrad) von einem Computer kontinuierlich aufgenommen.

Die kontinuierliche Messung der Gaskomponenten Stickstoffdioxid, Ethen, Ethan, Wasser und Kohlendioxid erfolgt durch ein Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometer (FT-IR-Spektrometer) des Typs 320 der Fa. Nicolet. Um gerätebedingte Nullpunkts- und Empfindlichkeitsverschiebungen zu korrigieren, werden die Analysatoren in regelmäßigen Abständen unter Verwendung von Prüfgasen kalibriert.

Bei der Analyse eines Gasgemisches ist es unbedingt erforderlich, die Analysatoren auf Querempfindlichkeiten nicht nur gegen Eduktgase sondern auch gegen Produktgase hin zu überprüfen. Zudem ist der Einfluß von Temperatur- und Volumenstromschwankungen auf die Meßwertanzeige zu untersuchen.

3.1.2 ZWS-Photoreaktor

Zur Untersuchung der Einsatzmöglichkeit einer zirkulierenden Wirbelschicht (ZWS) für die technische Anwendung der photokatalytischen NH_3 -Oxidation an TiO_2 wurde ein Meßplatz aufgebaut, der schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt ist. Der Aufbau läßt sich in drei Abschnitte unterteilen: Gasversorgung, Reaktorsystem und Analytik (s. Kap. 3.1.1).

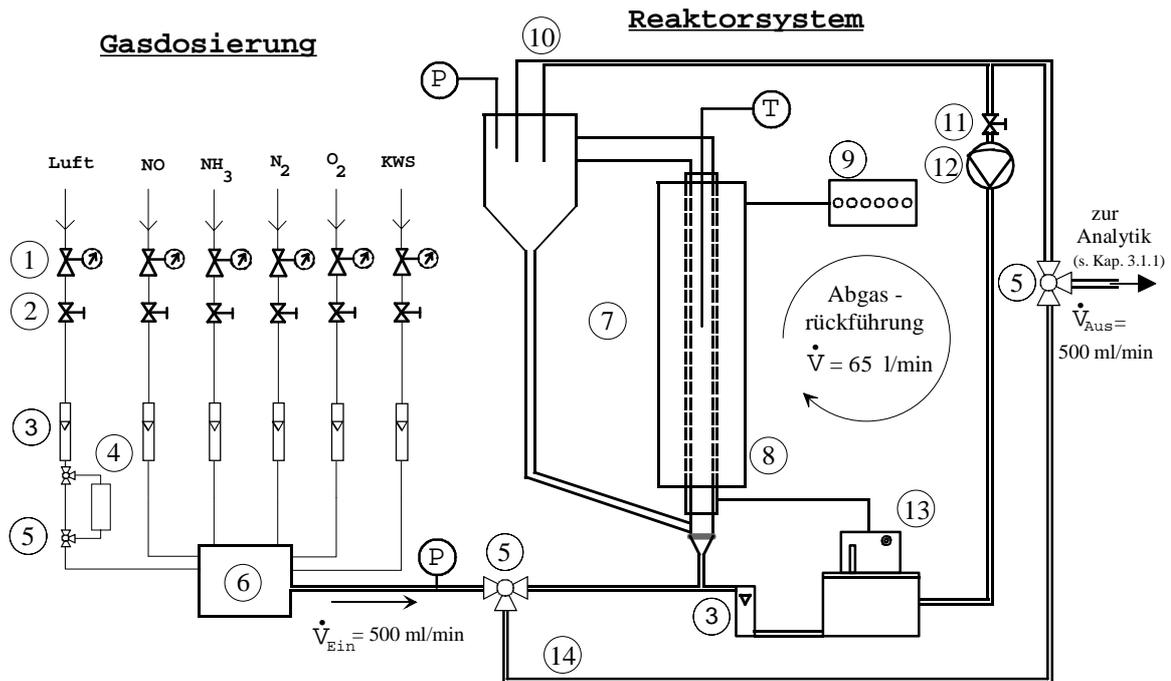


Abbildung 3.3 Fließbild der Versuchsanlage mit Abgasrückführung

- | | |
|-----------------------------|--------------------------|
| 1 Druckminderer | 9 Steuergerät der Lampen |
| 2 Druckregler mit Manometer | 10 Abgasleitung |
| 3 Rotameter | 11 Regulierventil |
| 4 Wassersättiger | 12 Pumpe |
| 5 Dreiwegehahn | 13 Thermostat |
| 6 Gasmischkammer | 14 Bypass |
| 7 Wirbelschichtreaktor | P Manometer |
| 8 Lampenmantel | T Thermoelement |

a) Gasversorgung

Bei der Gasdosierung wird ein synthetisches Abgas hergestellt. Für die Messungen werden Prüf- und Reingase aus handelsüblichen Gasflaschen verwendet. Der Gesamtvolumenstrom und die gewünschte Gaszusammensetzung werden mit Hilfe von Rotametern der Firma Porter Instrument eingestellt. Um einen konstanten Gasfluß zu gewährleisten sind den Rotametern Druckregler vorgeschaltet. Die Volumenströme, die sich aus den Rotameterkalibrierkurven des Herstellers ermitteln lassen, werden auf die realen Betriebsbedingungen umgerechnet [55]

und mit einem Flow-Meter (Fa. Fisons Scientific, Typ ADM 1000) überprüft. Zur Einstellung eines definierten Wasserdampfgehaltes kann der Luftstrom durch einen Wasserdampfsättiger geleitet werden. Vor dem Einleiten in den Reaktor werden die Gase in eine mit Glasperlen gefüllte Mischkammer aus Edelstahl zusammengeführt, um eine ausreichende Durchmischung zu gewährleisten.

b) Reaktorsystem

Das Reaktorsystem läßt sich als kontinuierlicher Rührkessel beschreiben. Hierbei besteht der Rührkessel aus einem inneren Gaskreislauf, der sich aus dem Reaktor, der Pumpe und den Verbindungsleitungen zusammensetzt. Als Katalysatormaterial wurden 8 g Titandioxid der Fa. Sachtleben (TiO_2 ; Sachtleben F9428/7; Korngrößenfraktion: $d_{\text{Korn}} = 160 - 200 \mu\text{m}$; BET-Oberfläche: $110 \text{ m}^2/\text{g}$) benutzt. Nähere Angaben über dieses Halbleitermaterial sowie über das Produkt F9428/1, das im Plattenreaktor verwendet wurde, finden sich in Kapitel 3.4. Der Reaktor wurde bei der Hahnstellung 4 mit einem Pumpvolumenstrom von 65 l/min und einer Reaktionstemperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ betrieben. Mittels der Hahnstellung wird der Feststoffstrom und damit der Feststoffgehalt im Riser des Reaktors eingestellt (vgl. Abb. 3.4 und Tab. 3.1). Der Reaktionsgasvolumenstrom betrug 500 ml/min . Kernstück der Anlage ist der Reaktor, bei dem es sich um eine zirkulierende Wirbelschicht handelt.

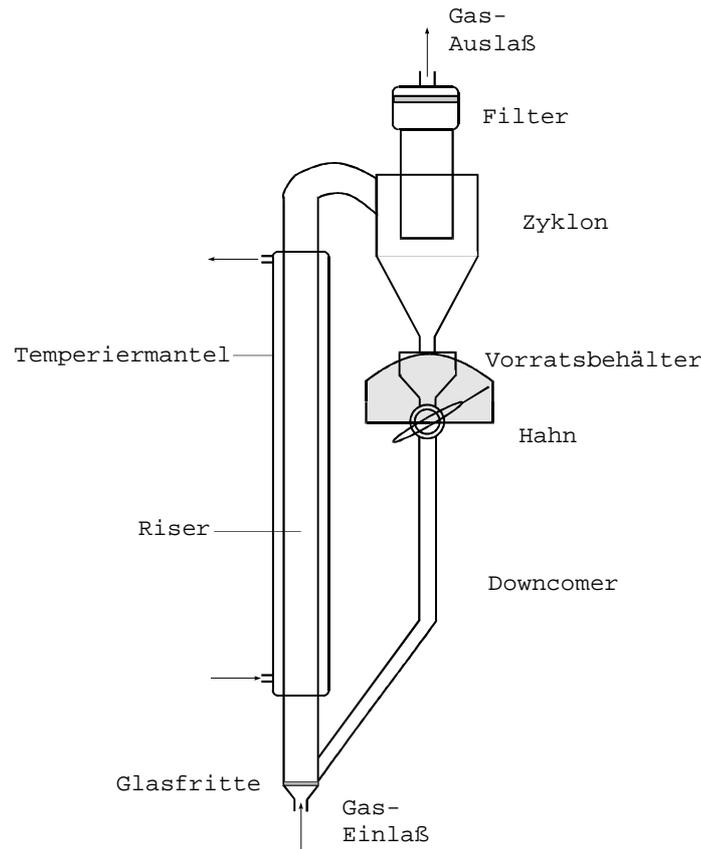


Abbildung 3.4 Skizze der zirkulierenden Wirbelschicht

Die zirkulierende Wirbelschicht ist ein Reaktor, der mit einem hohen Volumenstrom durchströmt wird, so daß die Teilchen, die sich im Riser befinden, vom Gasstrom mitgerissen und ausgetragen werden. Im Zyklon werden die Teilchen vom Gasstrom getrennt und fallen in einen Vorratsbehälter. Aus diesem Behälter werden sie über einen Hahn durch den Downcomer in den Riser zurückgeführt (s. Abb. 3.4).

Der Reaktor ist aus Quarzglas gefertigt, die einzelnen Baugruppen sind über Kern- und Kugelschliffe miteinander verbunden. Seine Höhe beträgt 800 mm, der Innendurchmesser des Risers 30 mm. Der Anströmboden besteht aus einer 4 mm starken Glasfilterfritte der Porengröße 1. Sie verhindert ein Verstopfen der Gasleitung durch herunterrieselnde Teilchen und gewährleistet einen homogenen Gasstrom. Um den Riser ist auf einer Länge von 300 mm ein Temperiermantel angebracht. Zur isothermen Reaktionsführung können sowohl dieser Außenmantel des Reaktors als auch Gasleitungen über einen Thermostaten temperiert werden. Mit dem Thermostaten (Fa. Julabo, Typ 5B) können bei Einsatz von Wasser als Wärmeträger Temperaturen zwischen 15 und 80 °C eingestellt werden.

Um die Pumpe vor Feststoffteilchen zu schützen, ist im Gasableitungsrohr eine Glasfilterfritte (Porengröße 1) mit einem Durchmesser von 60 mm und einer Stärke von 4 mm eingesetzt, vor die noch handelsübliche Watte gelegt wird. Dieser Filter hält eventuell ausgetragene Bruchstücke und Abrieb des Trägermaterials zurück. Durch den großen Durchmesser der Filterfritte läßt sich der Druckabfall minimieren.

Unterhalb des Zyklons befindet sich ein Vorratsbehälter, in dem die Teilchen gesammelt werden. Der gefüllte Vorratsbehälter stellt einen Strömungswiderstand dar, so daß das Gas durch den Riser und nicht durch den Downcomer in den Zyklon strömt. Unter dem Vorratsbehälter befindet sich ein Hahn mit einem Innendurchmesser von 8 mm. Durch eine Schablone und einen Zeiger am Küken lassen sich bei gleichbleibender Umpumpgeschwindigkeit des Gases verschiedene Feststoffströme einregeln. Zudem wird der Feststoffstrom \dot{m} durch die mittlere Korngröße des eingesetzten Katalysatormaterials Hombifine N, F9428/7 bestimmt (s. Tab. 3.1 und 3.4).

mittlere Korngröße \bar{d}_p [μm]	Hahnstellung 1	Hahnstellung 2	Hahnstellung 3	Hahnstellung 4
102	$\dot{m} = 6,23 \text{ g/s}$	$\dot{m} = 2,59 \text{ g/s}$	$\dot{m} = 1,33 \text{ g/s}$	$\dot{m} = 0,86 \text{ g/s}$
142	$\dot{m} = 7,28 \text{ g/s}$	$\dot{m} = 3,56 \text{ g/s}$	$\dot{m} = 1,95 \text{ g/s}$	$\dot{m} = 1,26 \text{ g/s}$
180	$\dot{m} = 8,63 \text{ g/s}$	$\dot{m} = 5,32 \text{ g/s}$	$\dot{m} = 2,99 \text{ g/s}$	$\dot{m} = 1,92 \text{ g/s}$
240	$\dot{m} = 9,23 \text{ g/s}$	$\dot{m} = 5,54 \text{ g/s}$	$\dot{m} = 3,05 \text{ g/s}$	$\dot{m} = 2,10 \text{ g/s}$

Tab. 3.1 Feststoffstrom \dot{m} [g/s] für unterschiedliche Kornfraktionen bei verschiedenen Hahnstellungen

Der Riser des Reaktors ist im Bereich des Temperiermantels von einem Lampenmantel umgeben. Der Lampenmantel besteht aus sechs verspiegelten Reflektoren, die kreisförmig um den Riser angeordnet sind. In den Brennpunkten der Reflektoren befinden sich sechs Leuchtstoffröhren vom Typ Philips TL 8W/08. Die Lampen haben jeweils eine Leistungsaufnahme von 8 Watt, eine Gesamtlänge von 29 cm und einen Durchmesser von 1,6 cm. Der Haupt-Emissionsbereich dieser Lampen liegt im Wellenlängenbereich von 320-400 nm mit einem Intensitätsmaximum bei 350 nm (vgl. Kap. 3.5.1). Der UVA-Strahlungsfluß beträgt 1,2 W [56]. Die Lampen sind mit Startern und Vorschaltgeräten verbunden, die sich im Steuergerät befinden. Das Steuergerät ist so gebaut, daß sich jede Lampe einzeln schalten läßt. Abbildung 3.5 zeigt das System von oben.

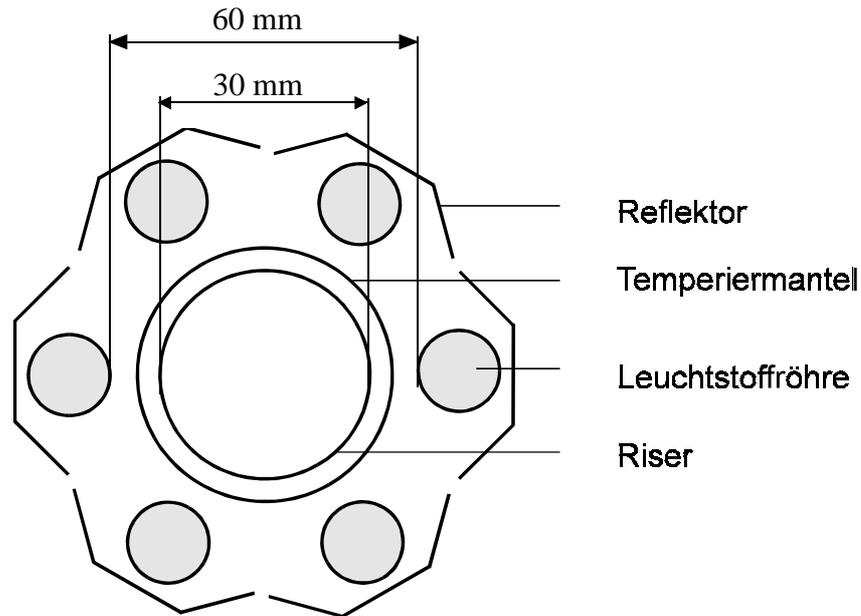


Abbildung 3.5 Anordnung der Lampen um den Reaktor

Vom Reaktor strömt das Gasgemisch zur Pumpe. Bei der Pumpe handelt es sich um eine vierköpfige Membranpumpe (Fa. Hyko, Typ LAB-GD-SWC-345C). Durch die Verwendung von vernickeltem Edelstahl für den Pumpkopf und PTFE-Membranen ist die Pumpe auch korrosiven Gasen gegenüber resistent. Die Förderleistung wird über ein Feinregulierventil an der Saugseite der Pumpe eingestellt.

Zur Kontrolle des Volumenstromes des im inneren Kreislauf geführten Gases ist vor dem Reaktor ein Schwebekörperdurchflußmesser (Fa. Turbo) angebracht. Die Temperatur des Reaktionsgases wird am oberen Ende des Risers mit einem Nickel/Chrom-Nickel-Thermoelement gemessen. Als Gasleitungen werden wegen der Korrosivität einiger Gase PTFE-Schläuche bzw. Edelstahlrohre verwendet.

Parallel zum Reaktor liegt eine Bypass-Leitung. Über Drei-Wege-Hähne kann das Gas entweder durch den Bypass oder den Reaktor geführt werden. Über diesen Bypass wird die Zusammensetzung des Reaktionsgases vor Beginn und nach der Reaktion überprüft.

3.2 Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung wird anhand einer typischen Meßkurve im Reaktionssystem $\text{NH}_3/15\text{Vol.}\% \text{O}_2/\text{N}_2/\text{TiO}_2$ erläutert. Aufgetragen ist in Abbildung 3.6 die Ammoniak-Konzentration als Funktion der Zeit.

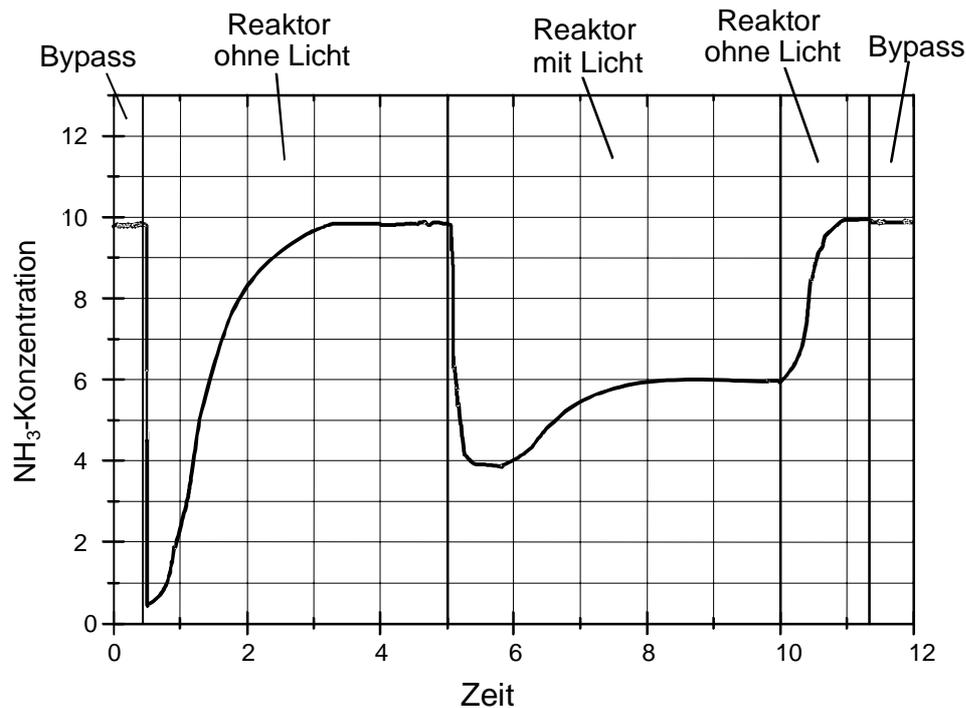


Abb. 3.6 Qualitativer NH_3 -Konzentration-Zeit-Verlauf im Reaktionssystem $\text{NH}_3/15 \text{ Vol.}\% \text{O}_2/\text{N}_2/\text{TiO}_2$

Zunächst wird das gewünschte Reaktionsgasgemisch eingeregelt und über den Bypass geleitet. Anschließend wird der Reaktor ohne Belichtung mit dem Gasgemisch gespült und so die Raumluft aus dem System verdrängt. Dabei nimmt die NH_3 -Konzentration zunächst, bedingt durch Verdünnung und Physisorption des Ammoniaks am TiO_2 , ab. Mit der Einstellung des stationären Physisorptionsgleichgewichtes erreicht die NH_3 -Konzentration den Bypass-Wert, d.h. die eingestellte Eingangskonzentration. Eine Dunkelreaktion von NH_3 kann somit ausgeschlossen werden.

Mit der Belichtung fällt die NH_3 -Konzentration zunächst steil ab, durchläuft ein Konzentrationsminimum und erreicht schließlich einen stationären Wert. Das beobachtete Minimum der NH_3 -Konzentration zu Beginn der Belichtung beruht auf einer starken photoassistierten Adsorption des Ammoniaks in Gegenwart von Sauerstoff. Zur Kontrolle der

Betriebsbedingungen wird das Reaktionsgas am Ende der Messung erneut durch den unbelichteten Reaktor und den Bypass geleitet.

In Tabelle 3.2 sind die Betriebsbedingungen der Reaktoren aufgeführt. Abweichungen von diesen Standardbedingungen sind den jeweiligen Darstellungen der Meßergebnisse zu entnehmen.

Reaktortyp	Platten-Photoreaktor	ZWS-Photoreaktor
belichtete geom. Oberfläche	100 cm ²	nicht bekannt
Katalysatormasse	> 250 mg	8 g
Produktname	Hombifine N, F9428/1	Hombifine N, F9428/7
Partikeldurchmesser	1 µm	180 µm
BET-Oberfläche	320 m ² /g	110 m ² /g
Reaktionsgasvolumenstrom	250 ml/min	500 ml/min
Pumpvolumenstrom	7500 ml/min	65 l/min
Reaktortemperatur	40 °C	25 °C
UV-Lampentyp	HPA 400S	TL 8W/08
Leistungsaufnahme	400 Watt	6 * 8 Watt

Tab. 3.2 Betriebsbedingungen der verwendeten Reaktoren

3.3 Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit

Die Auswertung der reaktionskinetischen Messungen erfolgt durch Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit nach der Stoffbilanzgleichung für einen idealen Durchfluß-Rührkessel (CSTR). Um die Übereinstimmung der Arbeitsweise der Reaktoren mit dem Modell des idealen Durchfluß-Rührkessel zu überprüfen, wird das Verweilzeitverhalten der Reaktoren ermittelt.

Experimentelle Bestimmung des Verweilzeitverhaltens

Zur experimentellen Bestimmung des Verweilzeitverhaltens des Reaktors wird eine Sprungfunktion in das Reaktionssystem eingegeben. Die Eingabe der Sprungfunktion erfolgt über die Konzentration eines Spurstoffes, die zu einem bestimmten Zeitpunkt sprunghaft geändert und so beibehalten wird. Die Konzentration des Tracers am Reaktorausgang stellt dann die Antwort des Systems auf die eingegebene Sprungfunktion dar. Zur Ermittlung dieser Antwortfunktion wird die augenblickliche Tracerkonzentration $c(t)$ auf die konstante Eingangskonzentration c_0 bezogen und als Funktion der Zeit aufgetragen, so daß man Werte zwischen 0 und 1 erhält. Auf diese Weise erhält man die Verweilzeitsummenkurve $F(t)$ [57]. Die Ermittlung der hydrodynamischen Verweilzeit τ erfolgt mit dem Modell des idealen Rührkessels. Nach der Stoffbilanz eines idealen Rührkessels gilt für $F(t)$:

$$F(t) = \frac{c(t)}{c_0} = 1 - e^{-t/\tau} \quad (3.1)$$

Auflösen nach $-\frac{t}{\tau}$ liefert :

$$\ln(1 - F(t)) = -\frac{t}{\tau} \quad (3.2)$$

Die Bestimmung der Verweilzeitsummenkurve $F(t)$ des in Kapitel 3.1.2 beschriebenen ZWS-Photoreaktors erfolgte mit Hilfe des Spurstoffes Ammoniak ($x_0 = 1120$ ppm) unter den üblichen Betriebsbedingungen (s. Kap. 3.2). Allerdings wurde das Katalysatormaterial vor Ausführung des Experimentes aus dem Reaktor entfernt, um eine Adsorption des Spurstoffes am TiO_2 zu vermeiden. In den folgenden Abbildungen 3.7 und 3.8 sind die Verweilzeitsummenkurve $F(t)$ des ZWS-Reaktors sowie die nach Gleichung (3.2) aufgetragenen Meßwerte dargestellt.

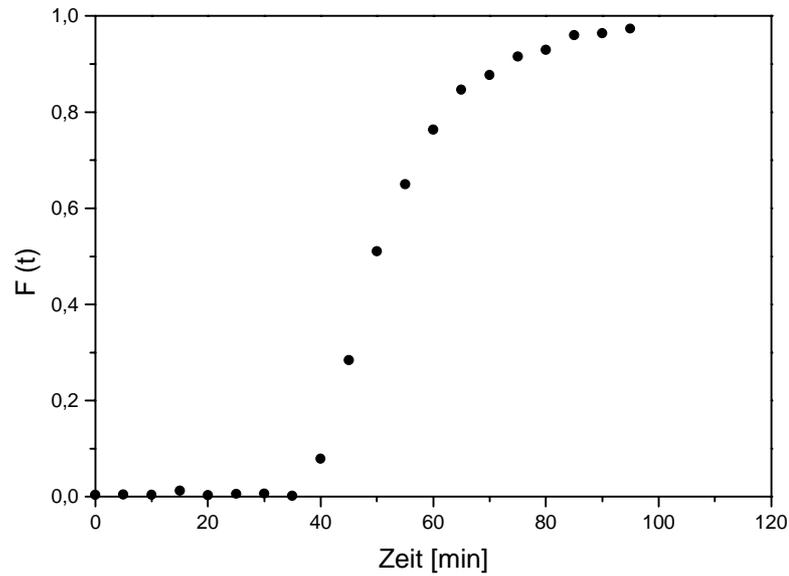


Abb. 3.7 Verweilzeitsummenkurve $F(t)$ des ZWS-Reaktors

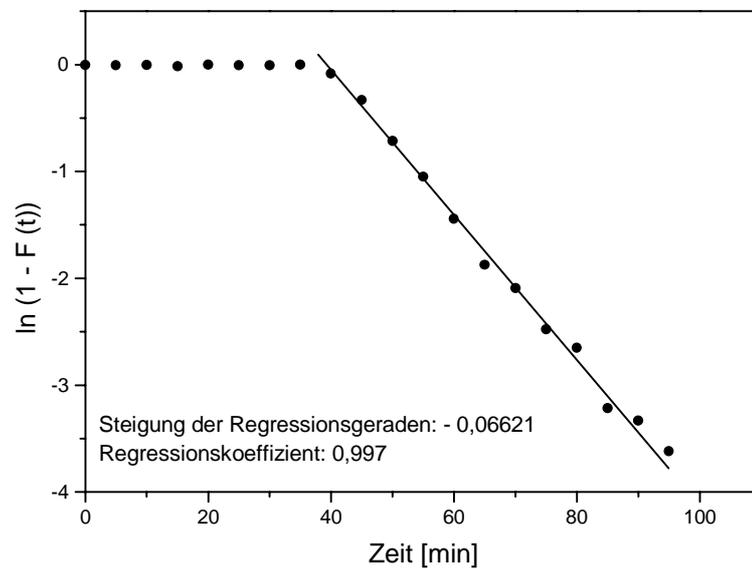


Abb. 3.8 Darstellung der Meßwerte nach Gleichung (3.2)

Die aus der Steigung der Regressionsgeraden ermittelte hydrodynamische Verweilzeit beträgt 15,1 min. Über die Definition der hydrodynamischen Verweilzeit als Quotient aus Reaktorvolumen und einem Volumenstrom von 500 ml/min kann das Volumen des Rührkessels berechnet werden. Das gesamte Rührkesselvolumen beträgt 7550 cm³.

Die von Kösters [13] durchgeführte Bestimmung des Verweilzeitverhaltens des in Kap. 3.1.1 beschriebenen Plattenreaktors mit Abgasrückführung ergibt, daß der Plattenreaktor ebenfalls mit dem Modell eines idealen Rührkessels beschrieben werden kann. Die Anpassung der experimentell ermittelten Daten an die Modellfunktion eines idealen Rührkessels gelingt mit einer Regressionsgüte von 0,998. Bei einem Gasvolumenstrom von 250 ml/min im Zulauf und einem Pumpvolumenstrom von 7500 ml/min wird eine hydrodynamische Verweilzeit von 14,2 s und ein Reaktorvolumen von 59,2 cm³ ermittelt.

Das Verweilzeitverhalten der beiden Reaktorsysteme kann folglich mit dem Modell eines idealen Durchfluß-Rührkessels beschrieben werden. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit aus der Stoffbilanzgleichung eines idealen Durchfluß-Rührkessels ist daher unter den gewählten Betriebsbedingungen gerechtfertigt.

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit

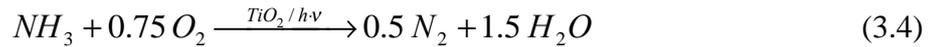
Bei heterogen katalysierten Reaktionen bezieht man die Reaktionsgeschwindigkeit auf eine zu definierende Oberfläche, die Katalysatormasse oder das Katalysatorvolumen. Im Fall des Platten-Photoreaktors ist es sinnvoll, die Reaktionsgeschwindigkeit auf die Fläche der mit Titandioxid beschichteten Edelstahlplatte zu beziehen. Untersuchungen zum Einfluß der Katalysatormasse auf die Reaktionsgeschwindigkeit zeigen, daß ab einer Beschichtungsmasse von etwa 250 mg TiO₂ die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr durch Erhöhung der Katalysatormasse auf der Platte, die eine Fläche von 100 cm² besitzt, gesteigert werden kann. Mit der angewandten Beschichtungsmethode ist es nicht möglich, stets dieselbe Katalysatormasse auf die Platte zu fixieren. Um die Vergleichbarkeit zwischen Experimenten mit unterschiedlichen Katalysatorplatten bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen zu gewährleisten, muß die Katalysatormasse auf der Platte somit stets mindestens 250 mg betragen.

Da das Verhalten des Platten-Photoreaktors dem eines idealen Durchfluß-Rührkessels entspricht, lautet die Stoffbilanzgleichung im stationären Zustand

$$\dot{V} \cdot (c_i^o - c_i^E) = -v_i \cdot A_K \cdot r_A \quad (3.3)$$

wobei \dot{V} der Volumenstrom des Gasgemisches im Zulauf, ν_i der stöchiometrische Koeffizient der Komponente i , A_K die katalytisch aktive Plattenfläche und r_A die Reaktionsgeschwindigkeit pro Flächeneinheit ist. c_i^0 bezeichnet die Zulaufkonzentration der Komponente i und c_i^E ist die Konzentration von i im Ablauf.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Reaktion



im stationären Zustand wird die Ammoniakkonzentration im Zu- und Ablauf gemessen und in

$$r_A = \frac{\dot{V}}{A_K} \cdot (c_{NH_3}^0 - c_{NH_3}^E) \quad (3.5)$$

eingesetzt.

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Experimenten, die in der zirkulierenden Wirbelschicht durchgeführt wurden, ist es zweckmäßig die eingesetzte Katalysatormasse als Bezugsgröße für die Geschwindigkeit zu wählen. Damit lautet die Stoffbilanzgleichung für das Reaktionssystem

$$r_m = \frac{\dot{V}}{m_K} (c_{NH_3}^0 - c_{NH_3}^E) \quad (3.6)$$

wobei m_K die Katalysatormasse bezeichnet.

3.4 Katalysatormaterial Titandioxid

Für die Messungen wurde das Produkt Hombifine N der Firma Sachtleben Chemie GmbH als Katalysatormaterial verwendet. Hombifine N wurde als Rohstoff zur Herstellung von Katalysatoren entwickelt und wird nach dem Sulfatverfahren hergestellt (s. Kap. 2.2.1). Das Material besteht aus der Modifikation Anatas, dessen sehr niedrige Primärkristallitgröße unterhalb von 10 nm liegt.

Zur Beschichtung der Katalysatorträgerplatte im Platten-Photoreaktor wurde die Charge F9428/1 verwendet, während in der zirkulierenden Wirbelschicht ein Agglomerat des Produkts Hombifine N, F9428/1 mit dem Namen F9428/7 zum Einsatz kam. Die Charakterisierung der Katalysatormaterialien erfolgte mit Hilfe der Herstellerangaben sowie durch Untersuchungen mit dem Farbmeßgerät DMC 25 der Fa. Carl Zeiss und dem ASAP 2000-System der Fa. Micromeritics. Das *Accelerated Surface Area and Porosimetry*-System ist ein vollautomatisches Analysengerät zur Aufnahme von Adsorptions- und Desorptionsisothermen, zur Berechnung von Porenvolumina und Porenvolumenverteilungen sowie zur Bestimmung der BET-Oberfläche. Schließlich wurden die Katalysatormaterialien bezüglich ihrer Lichtabsorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge charakterisiert. Hierzu wurde sowohl die gesamte Reflexion als auch die gesamte Transmission ermittelt. Das eingesetzte Farbmeßgerät DMC 25, das den Wellenlängenbereich von 200 bis 2000 nm abdeckt, ist mit einer Ulbricht-Kugel ausgerüstet, was die Bestimmung der diffusen zuzüglich der direkten Transmission und Reflexion und somit der Gesamtabsorption ermöglicht.

Name	Hombifine N, F9428/1
Modifikation	Anatas
BET	320 m ² /g
Partikelgröße	1 µm
Primärkristallitgröße (Scherrer)	7 nm
Porendurchmesser	< 2 nm
Mesoporenvolumen	0,4 ml/g
Dichte	1,4 g/ml
Flüchtige Anteile (105 °C)	5 %
Glühverlust (800 °C)	7 %
Natrium-Gehalt	0,01 %
Sulfat-Gehalt	0,5 %
Fe ₂ O ₃ -Gehalt	< 0,01 %
TiO ₂ -Gehalt	90 % Anatas; Rest: Kohlenstoffverbindungen aus dem Rohprodukt und Zellstoff aus dem Präparationsverfahren, Wasser (5 %)

Tab. 3.3 *Eigenschaften des verwendeten Katalysatormaterials*

Die Wechselwirkung der Produkte Hombifine N, F9428/1 und /7 mit elektromagnetischer Strahlung ist identisch. In Abb. 3.9 ist das Absorptions-, Transmissions- und Reflexionsverhalten in Abhängigkeit von der Wellenlänge gezeigt.

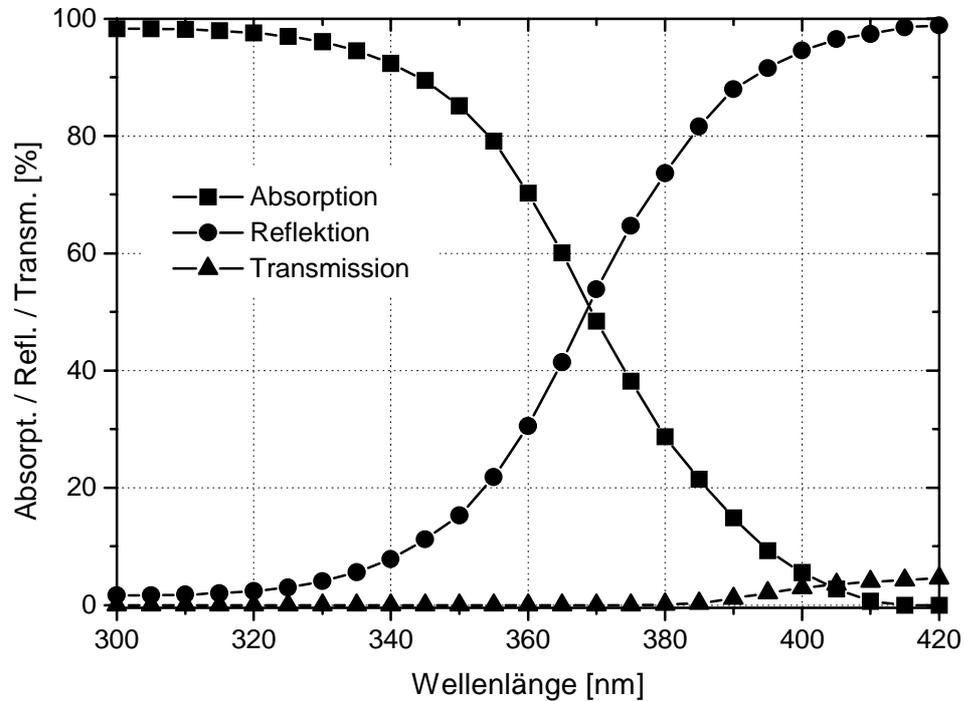


Abb. 3.9 Absorptions-, Transmissions- und Reflexionsspektrum von Hombifine N, F9428 [24]

Das Katalysatormaterial F9428/7 ist laut Herstellerangaben ein Agglomerat des Produkts Hombifine N, F9428/1 mit einer BET-Oberfläche von 110 m²/g und Korngrößen von 80 bis 1000 µm. In der zirkulierenden Wirbelschicht wurde unter Standardbedingungen die Korngrößenfraktion: $d_{\text{Korn}} = 160 - 200 \mu\text{m}$ eingesetzt. Durch Sieben wurden die verschiedenen Korngrößenfraktionen getrennt. Dazu wurde das Katalysatormaterial F9428/7 mit Prüfsieben auf einer Siebmaschine der Fa. Retsch, Typ 3D bei einer Siebstärke von ca. 50 % 45 Minuten lang klassiert. In Tab. 3.4 ist die Siebanalyse des Materials F9428/7 zu sehen.

Korngrößenfraktion [µm]	Anteil [%]
> 710	7,9
710 – 315	55,0
315 – 280	11,4
280 – 200	17,1
200 – 160	4,0
160 – 125	2,2
< 125	2,4

Tab. 3.4 Siebanalyse des Materials F9428/7

3.5 UV-Lampen

Zur Erzeugung der für die Aktivierung des Photohalbleiters Titandioxid notwendigen Ultraviolettstrahlung ($\lambda \leq 390\text{nm}$) werden Quecksilber-Dampflampen benutzt. Quecksilberdampflampen sind Gasentladungslampen, die sich durch einen hohen Anteil an Ultraviolettstrahlung auszeichnen. Quecksilberdampflampen bestehen aus einem luftleer gepumpten Quarzrohr, in dessen Enden Glühelktroden eingeführt sind. Das Rohr enthält eine geringe Menge Edelgas (meist Argon) und etwas Quecksilber. Beim Einschalten des elektrischen Stroms übernimmt zunächst das Edelgas die Stromleitung. Durch die entstehende Wärme verdampft das Quecksilber, so daß die Entladung nach kurzer Zeit vom Quecksilberdampf getragen wird. Mit steigendem Hg-Dampfdruck verschiebt sich das Spektrum der Lampen in den längerwelligen Bereich, wobei sich die Emissionsbanden aufweiten. Zusätzlich erhöht sich die Strahlungsleistung. Quecksilberdampflampen werden nach Hg-Dampfdruck in Kategorien eingeteilt, wobei allerdings die Druckbereiche für die verschiedenen Kategorien in der Literatur variieren.

Hg-Niederdrucklampen ($p_{\text{Hg}} = 0,005 - 0,1 \text{ mbar}$) emittieren hauptsächlich UV-Licht der Quecksilber-Resonanzlinien 254 nm und 185 nm mit einem Verhältnis von etwa 85 % zu 15 %. Hg-Niederdruckstrahler besitzen verhältnismäßig große Entladungsrohre, so daß nur kleine Strahlungsichten resultieren. Strahler kleiner Leistung (30 W) setzen ca. 60 %, Strahler größerer Leistung (150 W) ca. 30 % der elektrischen Leistungsaufnahme in Lichtleistung um, was einem Quantenstrom von $0,3 \text{ Einstein h}^{-1} \text{ W}_{\text{el}}^{-1}$ bei 254 nm in den gesamten Raum um den Strahler entspricht. Die Strahlungsausbeute der Lampe ist abhängig vom Hg-Dampfdruck und dieser wiederum von der Temperatur des Entladungsgefäßes. Die maximale Ausbeute ergibt sich bei einer Rohrwandtemperatur von etwa 40 °C. Ein Vorteil der Niederdrucklampe ist die große erreichbare Lebensdauer (vgl. Abb. 3.10). In den ersten 1500 h Betriebszeit sinkt die Strahlungsintensität exponentiell auf 80 % des maximalen Wertes. Bis zu einer Lebensdauer von 10000 h sinkt die Strahlungsintensität dann etwa linear mit der Betriebszeit auf 46 % des maximalen Wertes.

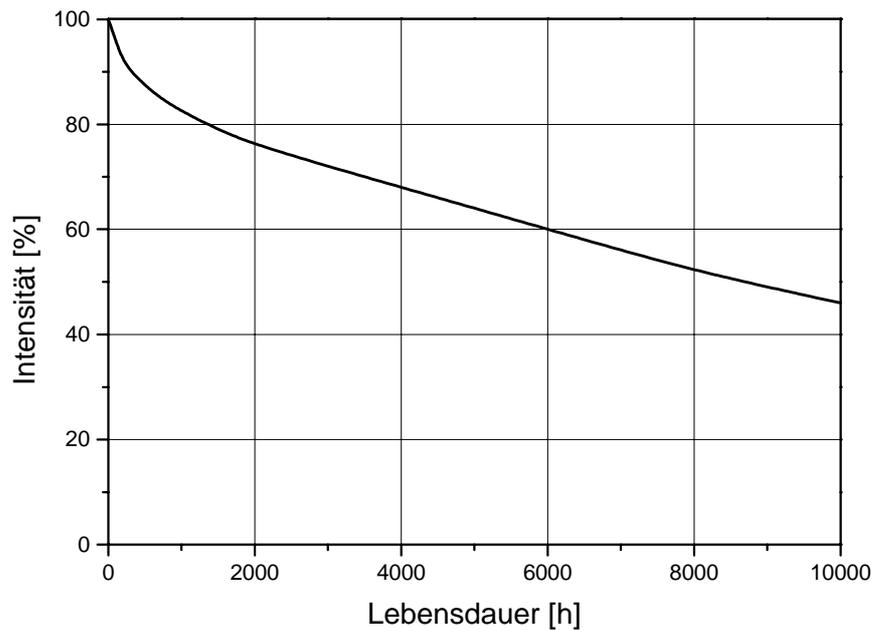


Abb. 3.10 *Abfall der Strahlungsintensität einer Quecksilber-Niederdrucklampe als Funktion der Lebensdauer [58]*

Spezielle Typen von Niederdruckstrahlern sind Leuchtstoffröhren, bei denen die Innenseite des Lampenrohres mit einem Lumineszenzmaterial beschichtet ist, das die kurzwellige UV-Strahlung (185 nm und 254 nm) absorbiert und eine längerwellige UV-Strahlung in einem relativ schmalen Spektralbereich (z.B. $\lambda = 325 - 375$ nm) wieder emittiert. Die Strahlungsausbeute dieser Lampen ist wesentlich geringer als bei der kurzwelligen Hg-Niederdruckentladung für 254 nm, da der Leuchtstoff maximal 40 % der absorbierten Energie in langwelliges UV umzuwandeln imstande ist. Als Leuchtstoffe finden vor allem Halogen-Phosphate verschiedener Zusammensetzung Verwendung. Durch die Änderung von Halogengemisch und Aktivatoren kann das Emissionsspektrum in weiten Bereichen variiert werden [59].

Hg-Hochdrucklampen (1 - 20 bar) emittieren hohe Anteile der Linien 313, 365, 405, 436, 546 und 578 nm. Die 254 nm-Linie hat infolge Selbstabsorption eine relativ geringe Intensität. Die Lichtleistung beträgt ca. 30 - 40 % der elektrischen Leistungsaufnahme von maximal 100 kW. Durch den Zusatz von Metallhalogeniden können Emissionen in neuen Spektralgebieten auf Kosten von Hg-Linien erzeugt werden, wobei der Strahlungsfluß der Lampe unverändert bleibt. So erhält man z.B. durch den Zusatz von Kaliumjodid zusätzliche Linien im Bereich von 280 - 360 nm, 460 - 510 nm und weitere im roten Spektralbereich. Die

Lage und Intensität der Spektrallinien wird durch die Wahl der Jodide und deren Konzentration bestimmt. Diese lassen sich so wählen, daß die Auffüllung des Spektrums neben den Hg-Linien in den gewünschten Bereichen geschieht. Dabei nimmt die Strahlungsintensität der Quecksilberlinien ab, da die Energieniveaus der Hg-Atome höher liegen als die der zugefügten Elemente.

Hg-Höchstdrucklampen (bis 200 bar): Mit noch höherem Innendruck nimmt neben der Lichtausbeute auch die Breite des Emissionsbereichs zu, der UV-Anteil dagegen ab. Die Spektrallinien sind im Vergleich zur Hochdrucklampe stark verbreitert und überdies ist ein kräftiges Kontinuum sichtbar, dem die Linien überlagert sind. Die Lichtleistung beträgt ca. 40 % der elektrischen Leistungsaufnahme von maximal 2 kW.

3.5.1 Charakterisierung der verwendeten Lampen

Im folgenden werden die benutzten Lampen anhand von Herstellerangaben und Messungen der absoluten Bestrahlungsstärke als Funktion der Wellenlänge näher charakterisiert. Die Messungen der absoluten Bestrahlungsstärke [$\text{W}/\text{m}^2/\text{nm}$] wurden mit einem kalibrierten Photodiodenarrayspektrometer (Dr. Gröbel UV-Elektronik GmbH) durchgeführt. Die Bandbreite des PDA-Spektrometers reicht von 200 bis 800 nm bei einer Auflösung (Halbwertsbreite der Linien) von 1,2 nm. Dabei gelangt das eingestrahlte Licht durch einen Lichtwellenleiter zu den Photodioden. Vor dem Lichtwellenleiter befindet sich eine Ulbricht-Kugel, deren Innenraum ideal reflektierend ist, so daß auch nicht parallel eintreffendes Licht durch den Lichtwellenleiter zu den Photodioden geleitet wird. Durch die Verwendung der Ulbricht-Kugel wird die gemessene Bestrahlungsstärke somit unabhängig vom Einfallswinkel der Lichtstrahlen.

Im **ZWS-Photoreaktor** (s. Kap. 3.1.2) werden 6 Leuchtstoffröhren (Blacklight Blue) des Typs **TL 8W/08** der Fa. Philips für die Belichtung des Katalysatormaterials benutzt. Die Lampen sind von 6 Reflektoren umgeben, die symmetrisch um den Riser angeordnet sind (vgl. Abb. 3.5). Die Lampen haben jeweils eine Leistungsaufnahme von 8 Watt, eine Gesamtlänge von 29 cm und einen Durchmesser von 1,6 cm. Der Haupt-Emissionsbereich dieser Lampen liegt laut Hersteller im Wellenlängenbereich von 340 - 410 nm mit einem

Intensitätsmaximum bei 370 nm. Der Strahlungsfluß im UVA-Bereich ($\lambda = 315 - 380 \text{ nm}$) beträgt 1,2 W. Nach 1000 h sind noch 80 % und nach 2000 h 70 % der ursprünglichen Bestrahlungsstärke vorhanden [56].

In den folgenden Abbildungen ist die Bestrahlungsstärke der Schwarzlichtlampe TL 8W/08 mit Reflektor als Funktion der Wellenlänge sowie das UVA-Integral ($\lambda = 315 - 400 \text{ nm}$) in Abhängigkeit von der Längenposition der Lampe angegeben. Dazu wurde die Gesamtlänge der Lampe von 29 cm auf 10 Meßpositionen gleichmäßig aufgeteilt. Die Messungen der Bestrahlungsstärke erfolgten bei Raumtemperatur in einem Abstand von 1 cm zur Lampenaußenwand. Zwischen dem Detektor und der Lampe befand sich eine 3 mm starke Duran-Glasscheibe.

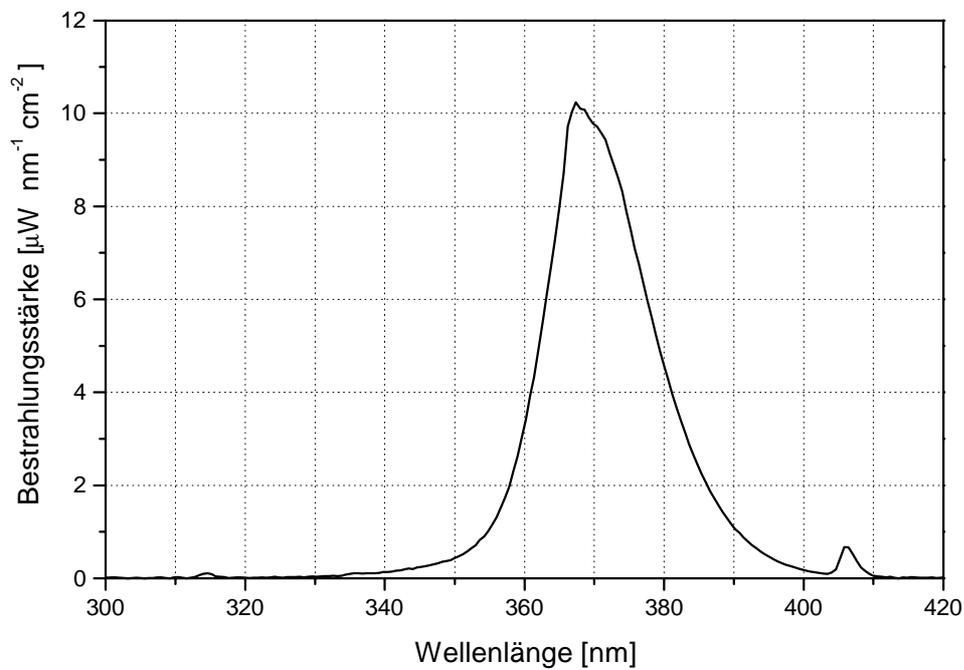


Abb. 3.11 Bestrahlungsstärke der Lampe TL 8W/08 als Funktion der Wellenlänge [63]

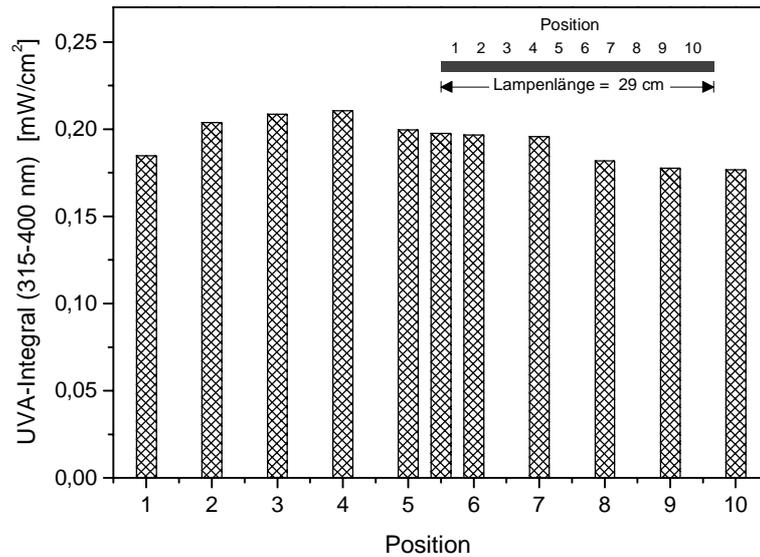


Abb. 3.12 UVA-Integral (315-400 nm) der Lampe TL 8W/08 als Funktion der Längenposition der Lampe [63]

Zudem wurde das UVA-Integral (315 - 400 nm) als Funktion des Abstands zwischen Strahler und Meßpunkt mit Hilfe des Spektrometers für eine und für drei Lampen bestimmt (s. Abb. 3.5 und 3.13).

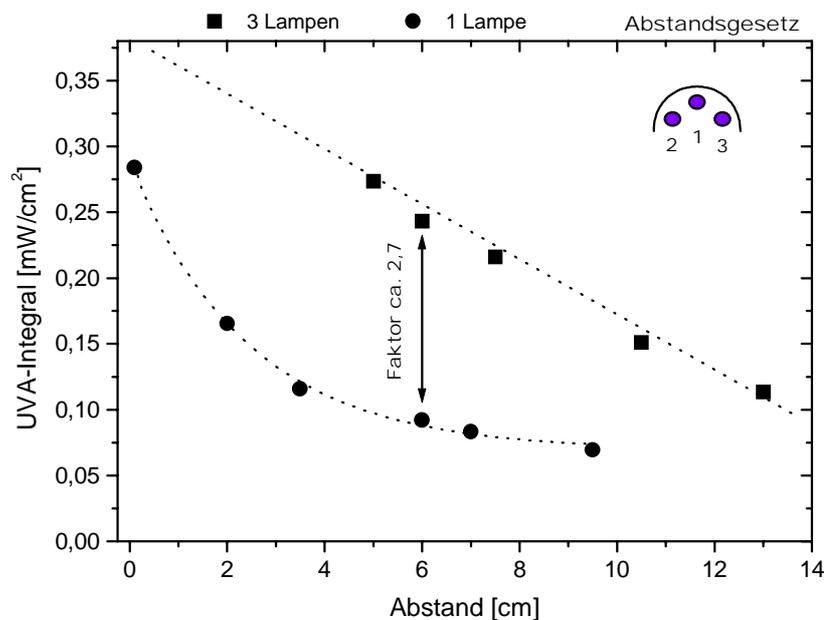


Abb. 3.13 UVA-Integral (315-400 nm) der Lampe TL 8W/08 als Funktion des Abstands und der Lampenanzahl [63]

Im **Platten-Photoreaktor** (s. Kap. 3.1.1) wurden als Strahlungsquelle eine HPA 400S, eine HPA 1000/20 sowie D2-Lampen der Fa. Philips eingesetzt. Bei den Messungen zur Bestimmung der absoluten Bestrahlungsstärke mit dem PDA-Spektrometer wurde zwischen Lampe und Meßpunkt eine Duranscheibe mit einer Scheibendicke von 3 mm montiert und der Abstand zwischen Lampe und Meßpunkt betrug in der Regel 10 cm, so daß die Bestrahlungsstärke ermittelt wird, die tatsächlich bei der Untersuchung der photokatalytischen Reaktion auf der Katalysatorplatte vorliegt.

Die 400 W Metall-Halogen-Entladungslampe (Typ **HPA 400S**, Fa. Philips) emittiert Licht im Wellenlängenbereich von 260 bis 600 nm mit einem Strahlungsfluß im UVA-Bereich ($\lambda = 315 - 400$ nm) von 80 W, wobei das Strahlungsmaximum bei ca. 365 nm liegt. Die Elektrodenabstand beträgt 28 mm [56]. Abbildung 3.14 zeigt das mit dem PDA-Spektrometer aufgenommene Emissionsspektrum der Lampe HPA 400S.

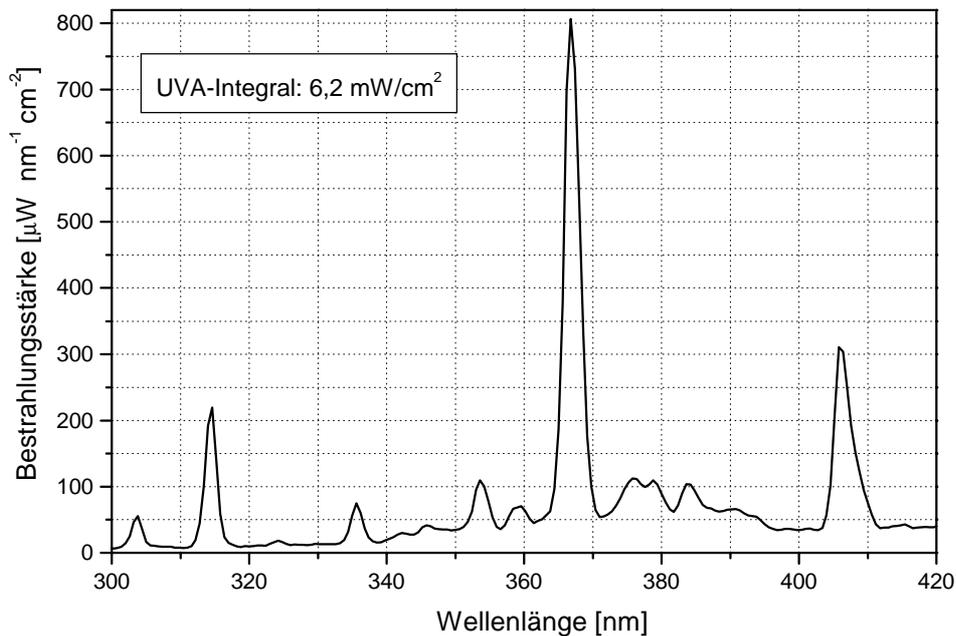


Abb. 3.14 Bestrahlungsstärke der Lampe HPA 400S als Funktion der Wellenlänge [63]

In Abb. 3.15 ist zu sehen, daß das photometrische Abstandsgesetz (vgl. Kap. 4.5), welches besagt, daß sich die erzielte Bestrahlungsstärke umgekehrt proportional zum Quadrat der jeweiligen Entfernung vom Strahler verhält, bei der Lampe HPA 400S ab einem Abstand von 15 cm gültig ist.

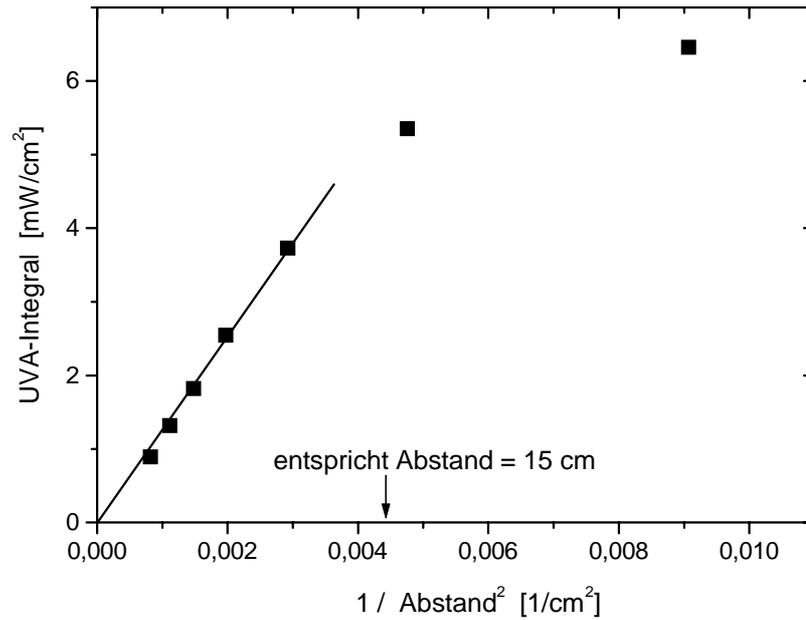


Abb. 3.15 UVA-Integral (315-400 nm) der Lampe HPA 400S als Funktion des Abstands [63]

Die **D2**-UV-Lampe (35 W) der Firma Philips emittiert laut Herstellerangaben Licht im Bereich von 300 bis 450 nm mit einem Strahlungsfluß im UVA-Bereich ($\lambda = 315 - 400$ nm) von 2,5 W, wobei das Strahlungsmaximum bei etwa 380 nm liegt. Die Elektrodenabstand beträgt 4 mm. Die mit dem PDA-Spektrometer aufgenommene spektrale Verteilung der Strahlungsintensität wird in Abb. 3.16 wiedergegeben.

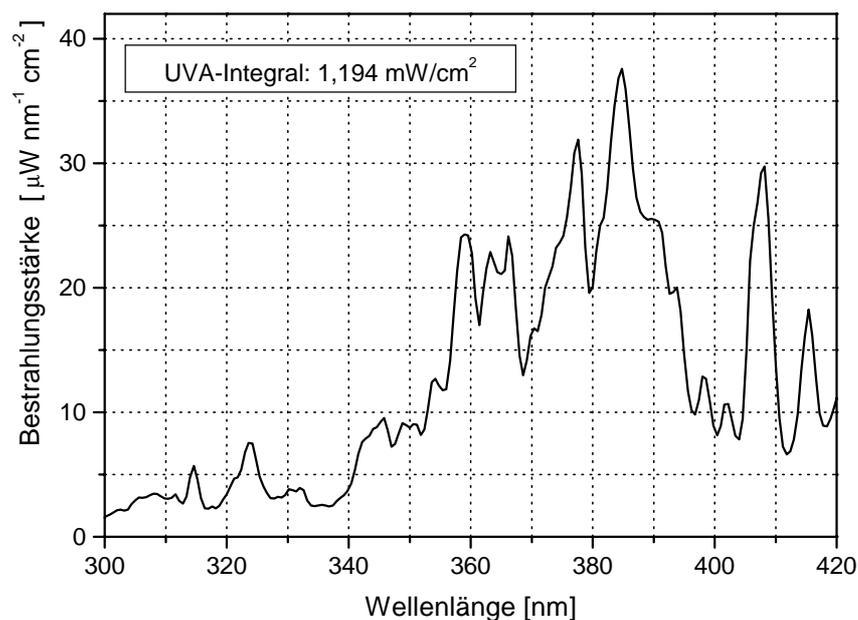


Abb. 3.16 Strahlungsintensität der Lampe D2 als Funktion der Wellenlänge [63]

Die Kurzbogenlampe **HPA 1000/20** (Fa. Philips) ist eine Hochdrucklampe mit Metallhalogenid-Zusätzen, die Licht im Wellenlängenbereich von 260 bis 600 nm mit einem Strahlungsfluß im UVA-Bereich ($\lambda = 315 - 400$ nm) von 200 W emittiert, wobei das Strahlungsmaximum laut Hersteller bei 365 nm liegt. Die Elektrodenabstand beträgt 21 mm. Abbildung 3.17 zeigt das mit dem PDA-Spektrometer aufgenommene Emissionsspektrum der Lampe HPA 1000/20.

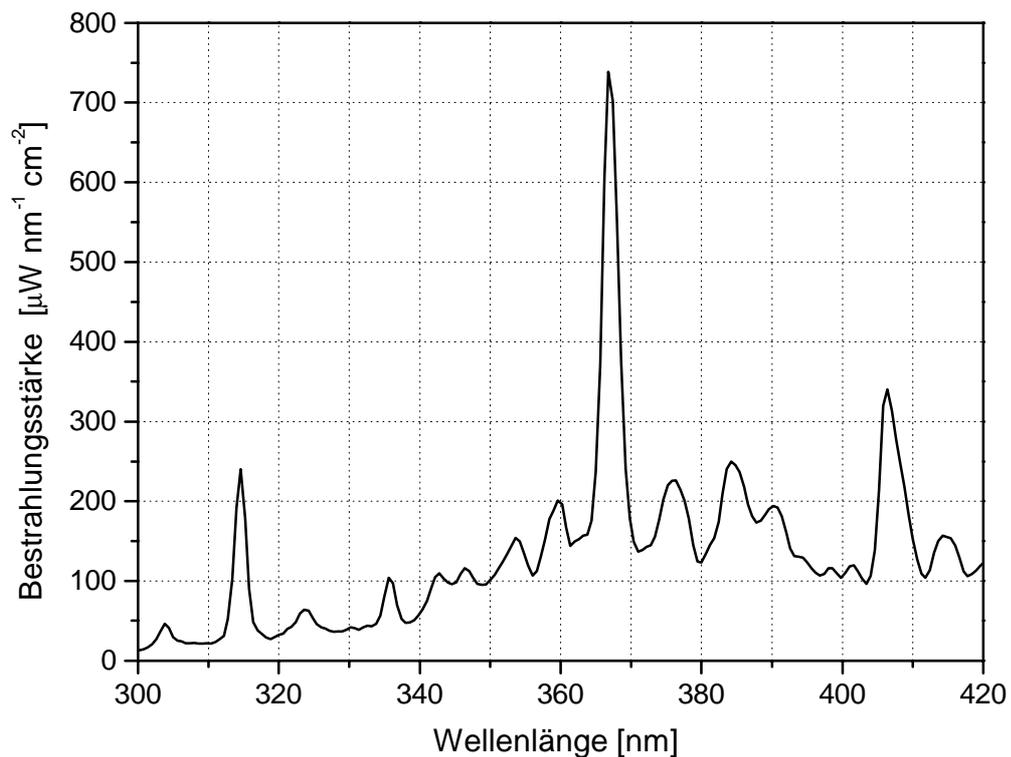


Abb. 3.17 Emissionsspektrum der Lampe HPA 1000/20 [63]

Um den Einfluß der Intensität des eingestrahnten Lichtes auf die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Ammoniak-Oxidation zu ermitteln, wurde die Lichtintensität durch Veränderung des Abstands der Lampe HPA 1000/20 zur Katalysatorplatte variiert (s. Kap. 4.5). Das photometrische Abstandsgesetz besagt, daß sich die erzielte Bestrahlungsstärke umgekehrt proportional zum Quadrat der jeweiligen Entfernung vom Strahler verhält. Das Gesetz geht von einer Punktquelle aus. Daher wurde die Kurzbogenlampe HPA 1000/20, deren Bogenlänge lediglich 21 mm beträgt, eingesetzt. Die Gültigkeit des Abstandsgesetzes wurde durch Messung der absoluten Bestrahlungsstärke mit dem kalibrierten

Photodiodenarrayspektrometer in Abhängigkeit vom Abstand zur Lampe kontrolliert. Die Daten dieser Messung sind in Abb. 3.18 dargestellt.

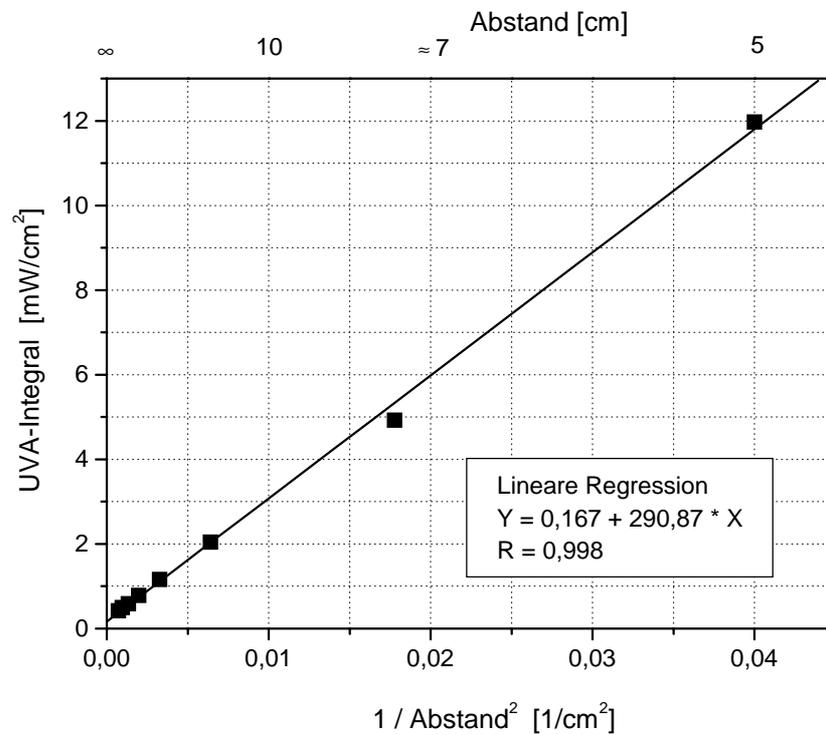


Abb. 3.18 UVA-Integral der Lampe HPA 1000/20 als Funktion des Abstands [63]

4 Ergebnisse und Diskussion

Zur Bestimmung der Kinetik der heterogenen photokatalytischen Ammoniak-Oxidation wird die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Einflußgrößen ermittelt. Die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich anhand der Stoffbilanzgleichung für einen idealen Durchfluß-Rührkessel bestimmen. Durch reaktionskinetische Messungen wird der Einfluß der Gaszusammensetzung, der Reaktionstemperatur sowie der Einfluß von Intensität und Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes auf den Reaktionsablauf der photokatalytischen Umsetzung von NH_3 an Titandioxid untersucht. Neben den für die Reaktionen maßgebenden Komponenten NH_3 , O_2 und NO sind in realen Abgasströmen weitere Gaskomponenten enthalten, die einen Einfluß auf Aktivität und Selektivität des Katalysators ausüben können. Dies betrifft in erster Linie die Gasspezies H_2O , SO_2 und Kohlenwasserstoffe. Daher muß auch der Einfluß dieser Gaskomponenten auf den Reaktionsablauf untersucht werden.

Für die reaktionskinetischen Messungen wird in der Regel der in Abb. 3.2 dargestellte Platten-Photoreaktor mit Abgasrückführung eingesetzt, da in diesem System die Einstellung der stationären Gleichgewichtszustände lediglich etwa zwei Stunden dauert, während diese Zeitdauer in der zirkulierenden Wirbelschicht mindestens fünf Stunden beträgt. Dennoch wird die Einflußgröße NH_3 -Konzentration ebenfalls in der zirkulierenden Wirbelschicht untersucht, um die Übertragbarkeit der mit Hilfe des Plattenreaktors ermittelten kinetischen Gleichung auf den ZWS-Reaktor zu überprüfen. Zudem wird der Einfluß der für eine zirkulierende Wirbelschicht spezifischen Parameter Korngröße des Katalysatormaterials und Feststoffgehalt auf die photokatalytische Ammoniakoxidation studiert.

4.1 Einfluß der NH₃- und O₂-Konzentration auf die photokatalytische Ammoniak-Oxidation durch Sauerstoff

Um den Einfluß der NH₃-Konzentration auf die photokatalytische Ammoniak-Oxidation durch Sauerstoff zu ermitteln, wurde eine Meßreihe durchgeführt, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit im stationären Zustand als Funktion der Abgaskonzentration $c_{NH_3}^E$ bestimmt wurde. Dazu wurden über unterschiedliche Eingangskonzentrationen bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen verschiedene NH₃-Konzentrationen im Plattenreaktor eingestellt. Der Gehalt der Überschußkomponente Sauerstoff wurde mit $x_{O_2}^0 = 10$ Vol.-% ($c_{O_2}^0 = 4,4 \text{ mol/m}^3$) konstant gehalten, während der Ammoniakgehalt im Zulauf im Bereich von $x_{NH_3}^0 = 1200$ bis 3700 ppm ($c_{NH_3}^0 = 5,3 - 16,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/m}^3$) variiert wurde. Andere Versuchsparameter wie Reaktionstemperatur ($T_R = 40$ °C), Volumenstrom ($\dot{V} = 3,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$), Katalysatorfläche ($A_K = 80 \text{ cm}^2$) und Strahlungsquelle (HPA 400S) waren konstant. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde mit Hilfe der gemessenen Ammoniak-Konzentrationen im Zu- und Ablauf sowie der Stoffbilanzgleichung für das Reaktionssystem

$$r_A = \frac{\dot{V}}{A_K} \cdot (c_{NH_3}^0 - c_{NH_3}^E) \quad (3.5)$$

ermittelt. Trägt man die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Produkts $c_{NH_3}^E \cdot c_{O_2}^E$ auf, so erhält man den Kurvenverlauf, der in Abbildung 4.1 zu sehen ist.

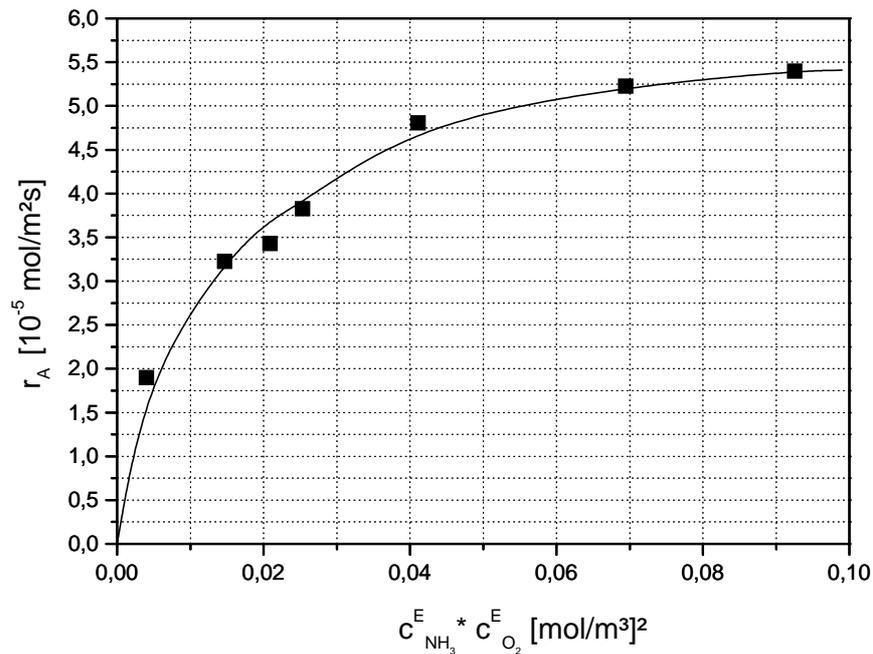


Abb. 4.1 Einfluß der Ammoniak- und Sauerstoffkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei Sauerstoffüberschuß im System $\text{NH}_3/10 \text{ Vol.-% O}_2/\text{N}_2/\text{TiO}_2$

Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt bei geringen Konzentrationen stark an und nähert sich mit zunehmender Eduktkonzentration einem Grenzwert. Dieser Grenzwert ist die unter den gewählten Reaktionsbedingungen maximale Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Vermutung liegt nahe, daß ein Ansatz der Form

$$r_A = \frac{k \cdot c_1 c_2}{1 + b \cdot c_1 c_2} \quad (4.1)$$

für die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen NH_3 -Oxidation durch Sauerstoff sinnvoll ist, wobei k und b Konstanten bezeichnen. c_1 bzw. c_2 stehen für die Ammoniak- bzw. die Sauerstoffkonzentration.

Um die Brauchbarkeit dieser Vermutung zu prüfen, empfiehlt es sich, die Funktion

$$\frac{c_1 c_2}{r_A} = \frac{1}{k} + \frac{b}{k} \cdot c_1 c_2 \quad (4.2)$$

zu betrachten. Trägt man daher $c_1 c_2 / r_A$ gegen das Produkt $c_1 c_2$ auf, so sollten die Meßpunkte auf einer Geraden liegen. Abbildung 4.2 verdeutlicht, daß dies in der Tat zutrifft.

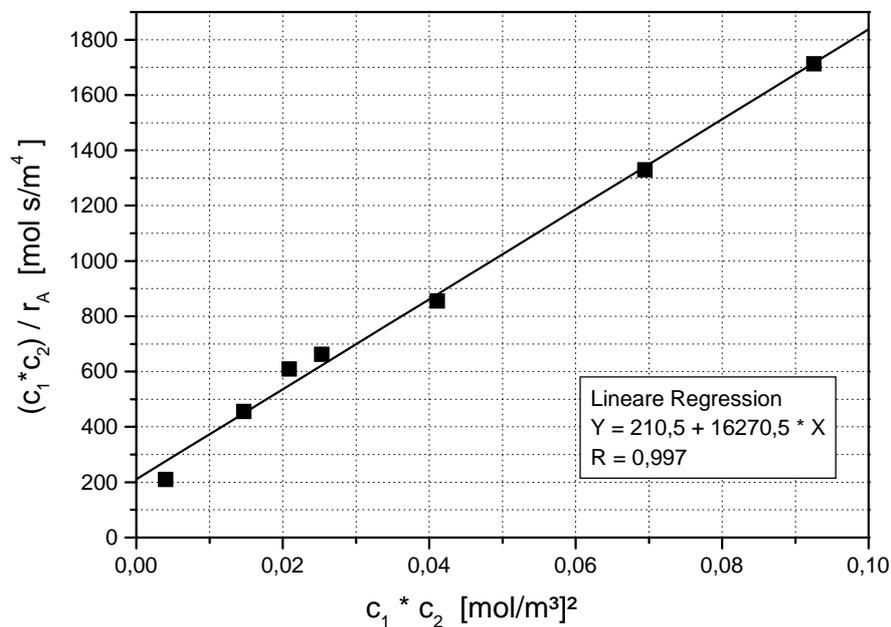


Abb. 4.2 $c_1 c_2 / r_A$ als Funktion von $c_1 c_2$ bei Sauerstoffüberschuß

In einer zweiten Meßreihe wurde bei den oben genannten Reaktionsbedingungen die Ammoniakkonzentration im Zulauf ($c_{NH_3}^0 = 0,14$ mol/m³) konstant gehalten, während die Sauerstoffkonzentration im Bereich von 0,02 bis 9,4 mol/m³ variiert wurde. Stellt man die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion des Produkts aus Ammoniak- und Sauerstoffkonzentration graphisch dar, ergibt sich der in Bild 4.3 gezeigte Kurvenverlauf. Es ist zu sehen, daß der Wert der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit mit jenem Grenzwert, der bei der ersten Meßreihe durch Variation der Ammoniakkonzentration im Zulauf erhalten wurde (s. Abb. 4.1), übereinstimmt und etwa $5,5 \cdot 10^{-5}$ mol/m²·s beträgt.

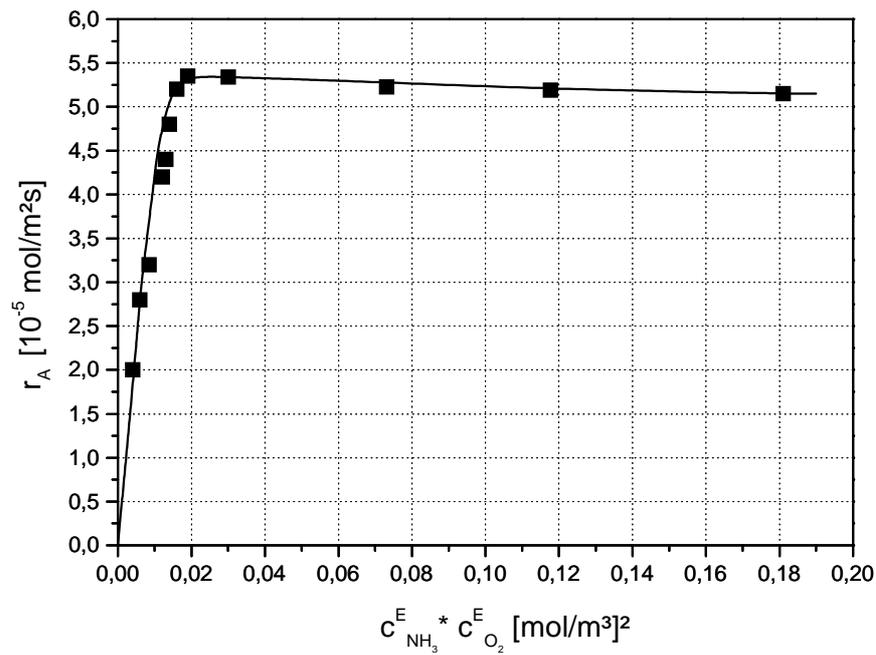


Abb. 4.3 Einfluß der Ammoniak- und Sauerstoffkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit im System $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{TiO}_2$

Auch in diesem Fall ergibt sich bei der Auftragung von $c_1 c_2 / r_A$ gegen das Produkt $c_1 c_2$ eine Gerade, wie auf Abb. 4.4 zu sehen ist.

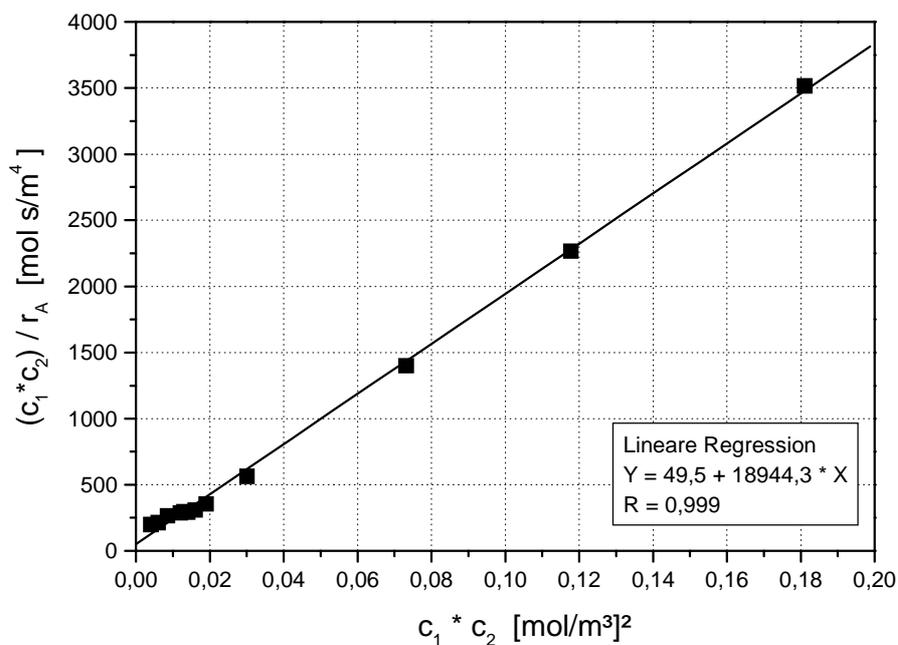


Abb. 4.4 $c_1 c_2 / r_A$ als Funktion von $c_1 c_2$

Betrachtet man allerdings die Geradengleichungen (s. Abb. 4.2 und 4.4), die aus den Regressionen resultieren, so fällt auf, daß insbesondere die Ordinatenabschnitte stark voneinander abweichen. Diese Abweichung kann auf die unterschiedlichen Meßbereiche zurückgeführt werden. Der Konzentrationsmeßbereich der Untersuchung, die in Abb. 4.3 dargestellt ist, ist doppelt so groß wie der c_1c_2 -Bereich der ersten Meßreihe (s. Abb. 4.1). Da die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten der zweiten Meßreihe bei hohen Konzentrationen etwas niedriger liegen als die maximale Reaktionsgeschwindigkeit (s. Abb. 4.3), resultiert eine Gerade mit einer größeren Steigung im Vergleich zur ersten Meßreihe und das führt zu einem gravierend geringeren Ordinatenabschnitt (vgl. Abb. 4.2 und 4.4).

Zusammengefaßt ist festzustellen, daß der vorgeschlagene Ansatz (4.1) eine brauchbare Geschwindigkeitsgleichung ist, mit der der photokatalytische Prozeß unter den gewählten Bedingungen beschrieben werden kann.

4.2 Entwicklung eines kinetischen Modells

Zur Begründung der Kinetik (Gl. 4.1) kann man folgende Modellvorstellung über den Reaktionsmechanismus vorschlagen:

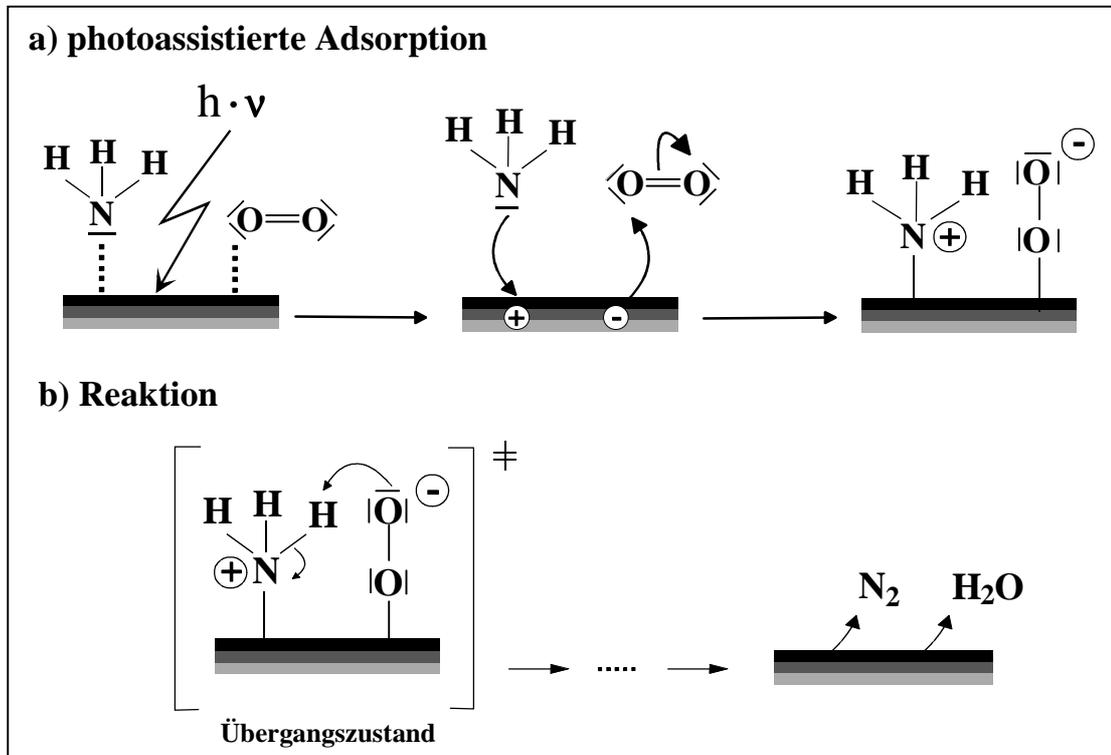


Abb. 4.5 Mechanismus der photokatalysierten Ammoniakoxidation durch Sauerstoff zu Stickstoff und Wasser an belichtetem Titandioxid

Die photokatalytische Umsetzung lässt sich gemäß dem dargestellten Mechanismus (s. Abb. 4.5) in vier Schritte einteilen:

1. Erzeugung eines Ladungspaars durch Einstrahlung eines Photons der Energie $h \cdot \nu$
2. Bindung der physisorbierten Gase an die generierten Ladungen
3. Reaktion zwischen benachbart adsorbierten reaktiven Molekülen
4. Desorption der Produkte

Die Reaktion beginnt mit der photoassistierte Adsorption von NH_3 und O_2 an der belichteten TiO_2 -Oberfläche (s. Abb. 4.5a). Dabei wird zunächst durch die Einstrahlung eines Photons im Photohalbleiter ein Elektron/Loch-Paar generiert. An den durch Lichteinstrahlung erzeugten Elektron/Loch-Paaren können Moleküle adsorbiert werden, wobei der Energiegewinn bei der Adsorption entscheidet, welche Moleküle bevorzugt mit den Elektronen und welche mit den

Löchern wechselwirken. Geeignete thermodynamische Größen, die diesen Energiegewinn beschreiben, sind die Ionisations- und Elektronenaffinitätspotentiale der adsorbierten Moleküle. Ammoniak ($E_{Ion} = 10,2$ eV) stabilisiert als klassisches Donatormolekül mit seinem einsamen Elektronenpaar die positive Ladung. Der elektrophile Sauerstoff kann wegen seiner relativ hohen Elektronenaffinität ($E_{Aff} = 0,45$ eV) das generierte Elektron stabilisieren. Wenn ein solcher Stabilisierungsprozeß nicht stattfindet, dann rekombinieren die Elektron/Loch-Paare in sehr kurzer Zeit ($\approx 10^{-9}$ s) [23]. Die Stabilisierung des Elektrons und der positiven Ladung muß nicht gleichzeitig erfolgen. So ist es vorstellbar, daß ein Photon ein Ladungspaar in direkter Nachbarschaft zu einem physisorbierten Gasmolekül erzeugt. Dieses Teilchen stabilisiert Ladung 1 und erschwert dadurch eine Rekombination, so daß die Lebensdauer des Elektron/Loch-Paares über den üblichen Zeitraum verlängert wird. Durch diese erweiterte Zeitspanne steigt die Wahrscheinlichkeit einer Stabilisierung von Ladung 2 durch ein anderes physisorbiertes Gasmolekül, das den Reaktionspartner für das bereits chemisorbierte Molekül darstellt.

Die nun koadsorbierten Moleküle bilden einen Übergangszustand (s. Abb. 4.5b), bei dem beide Reaktionspartner in unmittelbarer Nähe nebeneinander auf der Oberfläche chemisorbiert sind. Das reaktive Molekülpaar reagiert unter Bildung einiger Zwischenprodukte zu den Endprodukten Stickstoff und Wasser.

Setzt man nun voraus, daß der erste Oxidationsschritt der Reaktionssequenz vom Übergangszustand zu den Produkten (vgl. Abb. 4.5) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, so gilt

$$r_A = k \cdot N_{12} \cdot N_A^{-1} \quad (4.3)$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion



und N_A die Avogadro-Konstante bezeichnet. N_{12} ist die Anzahl von NH_3/O_2 -Paaren auf der Katalysatoroberfläche pro Flächeneinheit im Adsorptionsgleichgewicht. Mit Gleichung (4.3) reduziert sich das Problem der Beschreibung der Reaktion auf das Problem, einen Ausdruck für N_{12} zu finden, d.h. eine geeignete Adsorptionsisotherme für die photoassistierte Koadsorption der beiden Komponenten NH_3 und O_2 zu formulieren.

Die Anzahl der chemisorbierten NH_3/O_2 -Paare auf der Katalysatoroberfläche hängt zunächst von der Zahl der Elektron/Loch-Paare ab, die für eine Chemisorption zur Verfügung stehen. In der Annahme, daß die Generierung der Elektron/Loch-Paare unabhängig von der darauf folgenden photoassistierten Adsorption und Aktivierung der Eduktgase sowie der Oberflächenreaktion ist, kann man den Generations-/Rekombinationsprozeß durch den folgenden Ausdruck beschreiben:

$$\frac{dN_{00}}{dt} = a \cdot k^* \cdot \beta \cdot I - \frac{1}{\tau} \cdot N_{00} \quad (4.5)$$

N_{00} ist die Anzahl der Elektron/Loch-Paare pro Katalysatorvolumen und τ bezeichnet deren Lebensdauer. k^* steht für den Absorptionskoeffizienten des Photohalbleiters während β die Quantenausbeute, a eine Proportionalitätskonstante und I die Lichtintensität bezeichnet. Im stationären Zustand ergibt sich:

$$N_{00} = a \cdot k^* \cdot \beta \cdot \tau \cdot I \quad (4.6)$$

Für die Anzahl der Elektron/Loch-Paare pro Oberflächeneinheit, N_{00}^* , gilt:

$$N_{00}^* = a^* \cdot k^* \cdot \beta \cdot \tau \cdot I \quad (4.7)$$

wobei a^* eine Proportionalitätskonstante darstellt.

Unter Verwendung des in Abb. 4.5 dargestellten Mechanismus und in der Annahme, daß die Oberflächenreaktion den photoassistierten Adsorption/Desorption-Prozeß nicht beeinflusst, wird der Prozeß für die Bildung von adsorbierten Molekülpaaren N_{12} durch den folgenden Ausdruck beschrieben:

$$\frac{dN_{12}}{dt} = \alpha_{12} \cdot \theta_1 \cdot \theta_2 \cdot \tilde{N}_{00}^* - \beta_{12} \cdot N_{12} - \gamma_{12} \cdot N_{12} \cdot N_{00} \quad (4.8)$$

α_{12} ist der Adsorptionskoeffizient für die photoassistierte Koadsorption des Molekülpaars, welches aus einem Ammoniakmolekül (Index 1) und einem Sauerstoffmolekül (Index 2) besteht.

θ_i steht für den Bedeckungsgrad der Spezies i . \tilde{N}_{00}^* ist die Anzahl der Elektron/Loch-Paare pro Oberflächeneinheit, die nicht von einem Molekülpaar besetzt sind. Aus dieser Definition folgt:

$$N_{00}^* = \tilde{N}_{00}^* + N_{12} \quad (4.9)$$

In Gleichung (4.8) bezeichnen β_{12} und γ_{12} die Koeffizienten für eine thermische Desorption bzw. für eine Photodesorption des Molekülpaars. Da die Energie für eine thermische Desorption von photoadsorbiertem NO etwa 150 kJ/mol beträgt, was einer Temperatur von 570 K entspricht [60], kann man davon ausgehen, daß das chemisorbierte Ammoniak/Sauerstoff-Molekülpaar so fest auf der Oberfläche gebunden ist, daß die thermische Desorption bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C zu vernachlässigen ist:

$$\beta_{12} \cdot N_{12} \ll \gamma_{12} \cdot N_{12} \cdot N_{00} \quad (4.10)$$

Gemäß dem Term für die Photodesorption in Gl. (4.8) findet ein solcher Prozeß dann statt, wenn ein durch ein Molekülpaar stabilisiertes Elektron/Loch-Paar mit einem freien Elektron/Loch-Paar wechselwirkt und es zu einer Neutralisation der Ladungen kommt.

Liegt das Adsorptionsgleichgewicht vor, so gilt:

$$\alpha_{12} \cdot \theta_1 \cdot \theta_2 \cdot \tilde{N}_{oo}^* = \gamma_{12} \cdot N_{12} \cdot N_{00} \quad (4.11)$$

Unter Verwendung der Gleichungen (4.6), (4.7) and (4.9) resultiert die folgende Adsorptionsisotherme für die photoassistierte Koadsorption von Ammoniak und Sauerstoff

$$N_{12} = A^* \cdot I \cdot \frac{\chi \cdot \theta_1 \cdot \theta_2}{A \cdot I + \chi \cdot \theta_1 \cdot \theta_2} \quad (4.12)$$

wobei die Abkürzungen

$$\chi = \frac{\alpha_{12}}{\gamma_{12}} ; \quad A = a \cdot k^* \cdot \beta \cdot \tau ; \quad A^* = a^* \cdot k^* \cdot \beta \cdot \tau \quad (4.13)$$

verwendet wurden.

In der Annahme, daß die der photoassistierten Adsorption vorgelagerte Physisorption der Ammoniak- und Sauerstoffmoleküle mit dem Langmuirkonzept, d.h.

$$\theta_i = \frac{b_i \cdot c_i}{1 + b_1 \cdot c_1 + b_2 \cdot c_2} \quad (4.14)$$

beschrieben werden kann, ergibt sich schließlich:

$$N_{12} = A^* \cdot I \cdot \frac{\chi \cdot \frac{b_1 \cdot b_2 \cdot c_1 \cdot c_2}{(1 + b_1 \cdot c_1 + b_2 \cdot c_2)^2}}{A \cdot I + \chi \cdot \frac{b_1 \cdot b_2 \cdot c_1 \cdot c_2}{(1 + b_1 \cdot c_1 + b_2 \cdot c_2)^2}} \quad (4.15)$$

Bevor die Brauchbarkeit des Konzepts anhand von Meßergebnissen geprüft wird, soll die Gleichung (4.15) mit Hilfe zweier Näherungen vereinfacht werden.

Zunächst ist bekannt, daß Ammoniak im betrachteten System wesentlich stärker adsorbiert als Sauerstoff [23], so daß

$$b_2 \cdot c_2 \ll b_1 \cdot c_1 \quad (4.16)$$

gültig ist. Unter Verwendung der Näherung (Gl. 4.16) folgt für die Anzahl an chemisorbierten Molekülpaaren

$$N_{12} = A^* \cdot I \cdot \frac{B \cdot \frac{c_1 \cdot c_2}{(1 + b_1 \cdot c_1)^2}}{A \cdot I + B \cdot \frac{c_1 \cdot c_2}{(1 + b_1 \cdot c_1)^2}} \quad (4.17)$$

wobei zur Abkürzung

$$B = \chi \cdot b_1 \cdot b_2 \quad (4.18)$$

gesetzt wurde. Da die Ammoniakkonzentration in der Gasphase sehr gering ist ($c_1 < 5 \cdot 10^{-2}$ mol/m³), ist die Physisorption mit dem linearen Teil der Isotherme beschreibbar, so daß

$$b_1 \cdot c_1 \ll 1 \quad (4.19)$$

gilt. In diesem Fall kann man die Adsorptionsisotherme für die photoassistierte Koadsorption von Ammoniak und Sauerstoff mit der folgenden Gleichung ausdrücken:

$$N_{12} = A^* \cdot I \cdot \frac{B \cdot c_1 \cdot c_2}{A \cdot I + B \cdot c_1 \cdot c_2} \quad (4.20)$$

Setzt man diesen Ausdruck in Gleichung (4.3) ein, so erhält man tatsächlich das oben vorgeschlagene Geschwindigkeitsgesetz für die photokatalytische Ammoniakoxidation durch Sauerstoff (vgl. Gl. 4.1):

$$r_A = k \cdot \frac{A^* \cdot I}{N_A} \cdot \frac{B \cdot c_1 \cdot c_2}{A \cdot I + B \cdot c_1 \cdot c_2} \quad (4.21)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (4.21) läßt sich in eine Geradengleichung

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{r_A} = \frac{N_A}{k} \cdot \frac{A}{A^*} \cdot \frac{1}{B} + \frac{N_A}{k \cdot A^*} \cdot \frac{1}{I} \cdot c_1 \cdot c_2 \quad (4.22)$$

umformen, mit der die Brauchbarkeit des Modells durch Einsetzen der Meßwerte überprüft werden kann.

Bei der Beschreibung heterogener photokatalytischer Gasreaktionen anhand des oben dargestellten Modells geht man davon aus, daß aneinander gebundene Ladungsträger eines Elektron/Loch-Paares auf der Oberfläche des Photohalbleiters und nicht isolierte Ladungsträger, d.h. freie Elektronen und freie Löcher, für den Prozeß entscheidend sind. Zum einen hat dieses Konzept den Vorteil, daß bei der Beschreibung der Oberflächenprozesse (unter Nichtbeteiligung von Festkörperatomen und anderen Adsorbaten) die Elektroneutralität stets gewahrt bleibt. Zum anderen wird die Bildung reaktiver Molekülpaare in den Fällen ermöglicht, in denen die Reaktionspartner von verschiedenen Ladungen adsorbiert und aktiviert werden, z.B. Ammoniak durch Löcher und Sauerstoff durch Elektronen. Die photoassistierte Adsorption führt zu einer starken Bindung der Gasmoleküle an die Katalysatoroberfläche, so daß die Eduktmoleküle bei niedrigen Reaktionstemperaturen (z.B. $T_R = 40 \text{ °C}$) unbeweglich auf der Oberfläche haften. Für eine nachfolgende Reaktion ist es daher notwendig, daß sich die aktivierten Reaktionspartner in unmittelbarer Nähe zueinander auf der Oberfläche befinden, d.h. reaktive Molekülpaare bilden, um miteinander reagieren zu können.

Andererseits kann man bei der Entwicklung eines Reaktionsmodells für photokatalytische Prozesse davon ausgehen, daß freie Ladungsträger die photokatalytische Reaktion initiieren. Damit ergeben sich zumindest für den ersten Reaktionsschritt unabhängige Oberflächenplätze für die Oxidation des Ammoniaks und die Reduktion des Sauerstoffs, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch folgende kinetische Gleichung beschrieben werden kann:

$$r_A = k \cdot \frac{B_1 c_1}{1 + B_1 c_1} \cdot \frac{B_2 c_2}{1 + B_2 c_2} \quad (4.23)$$

Hierin ist B_i der Adsorptionskoeffizient für die Chemisorption der Komponente i . Die Geradengleichung lautet z.B.:

$$\frac{1}{r_A} = \frac{1}{k \cdot B_1 B_2} \cdot \left(B_1 + \frac{1}{c_1} \right) \cdot \left(B_2 + \frac{1}{c_2} \right) \quad (4.24)$$

oder:

$$\frac{c_1 c_2}{r_A} = \frac{1}{k \cdot B_1 B_2} \cdot (1 + B_1 c_1 + B_2 c_2 + B_1 B_2 c_1 c_2) \quad (4.25)$$

Die Gültigkeit dieser Gleichung läßt sich wiederum durch Einsetzen von experimentell gewonnenen Daten und grafische Auftragung von $1/r_A$ als Funktion z.B. der Sauerstoffkonzentration nachweisen. Dazu muß die andere, d.h. die Ammoniakkonzentration im Reaktor konstant gehalten werden oder mit Hilfe der stöchiometrischen Kopplung, die sich aus der Reaktionsgleichung der betrachteten Reaktion ergibt, als Funktion der umgesetzten Sauerstoffmenge berechnet werden. Das Konstanthalten einer Konzentration ist von der praktischen Durchführung eines solchen Experiments her nicht oder nur mit großem Aufwand möglich, wenn die Reaktionspartner in etwa in stöchiometrischen Verhältnissen vorliegen sollen. Praktisch leicht durchführbar ist hingegen ein Experiment, in dem eine Reaktionskomponente im deutlichen Überschuß (z.B. Faktor 100 bei der Ammoniakoxidation durch Sauerstoff) vorliegt, so daß die Konzentration und damit der Einfluß dieser Komponente auf die Reaktionsgeschwindigkeit als konstant anzunehmen ist. Trägt man daher in einem solchen Fall $c_1 c_2 / r_A$ als Funktion von $c_1 c_2$ (vgl. Gl. 4.22, 4.24, 4.25) bzw. c_1 / r_A als Funktion von c_1 auf, wobei c_1 die Unterschlußkomponente darstellt, so wird in beiden Fällen (Gl. 4.22 und 4.25) eine oder keine Gerade resultieren und eine Schlußfolgerung hinsichtlich des Mechanismus ist nicht möglich.

Die zweite Möglichkeit, r_A als Funktion nur einer Konzentration zu formulieren, ist das Berechnen der Konzentration einer Reaktionskomponente mit Hilfe der stöchiometrischen Faktoren, die sich aus der Reaktionsgleichung ergeben, und den umgesetzten Stoffmengen. Diese Möglichkeit kann nur dann angewendet werden, falls keine Parallel- und Folgereaktionen auftreten. Bei der photokatalytischen Ammoniakoxidation durch Sauerstoff werden allerdings neben Stickstoff und Wasser in geringem Anteil auch Distickstoffoxid und Stickstoffmonoxid gebildet (vgl. Kap. 4.8), so daß die Berechnung einer Konzentration mit Hilfe der stöchiometrischen Kopplung nicht erlaubt ist.

Ein anderer Weg, das oben dargestellte Zweierpaar-Modell zu belegen, könnte die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Lichtwellenlänge sein. In der Annahme, daß die Einstrahlung von Photonen, deren Energie deutlich größer als die Bandlücke des Photohalbleiters ist ($E_{Ph} > E_g$), zu einer erhöhten kinetischen Energie der Elektron/Loch-Paare führt, sollten die generierten Ladungsträger relativ schnell auseinander diffundieren. Es entstehen freie Elektronen und freie Löcher. Daraus folgt, daß die Anzahl der für die Reaktion maßgebenden Zweierpaare N_{I2} (vgl. Gl. 4.3) dann besonders hoch ausfällt, wenn die Lichtenergie der Bandlückenenergie im Anatas entspricht ($E_{Ph} \approx E_g$). Tatsächlich kennt man durch Coulomb-Wechselwirkung gebundene Elektron/Loch-Paare, sogenannte

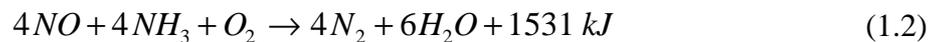
Exzitonen, die bei der Absorption eines Photons mit einer Energie im Bereich der Bandlücke entstehen. Die Absorptionsenergie ist dabei $(E_g - E_{Ex})$, wobei die Bindungsenergie des Exzitons E_{Ex} im Bereich von 1 meV - 1 eV liegen kann. Ein Exziton kann kinetische Energie besitzen und sich durch den Kristall bewegen. Exzitonen sind instabil gegenüber Rekombination, bei der das Elektron unter Emission eines Photons oder von Phononen in das Loch im Valenzband zurückfällt [19]. Im photokatalytischen Prozeß wird das Elektron/Loch-Paar allerdings nicht durch die Coulomb-Wechselwirkung, sondern durch die Wechselwirkung mit einem elektrophilen und einem nucleophilen Molekül stabilisiert (vgl. Kap. 2.2.3).

Durch die Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lichtwellenlänge bestimmt man also den Einfluß der kinetischen Energie der Elektron/Loch-Paare auf die Geschwindigkeit der Oberflächenprozesse. Dieses ist, wie gesagt, nur gültig unter der Voraussetzung, daß überschüssige Lichtenergie in kinetische Energie der Ladungsträger verwandelt wird. Die Durchführung solcher Messungen zur Bestimmung der Abhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeit und Wellenlänge wird in Kap. 4.4 diskutiert.

Eine weitere Möglichkeit, einen Nachweis für das Zweierpaar-Modell zu erbringen, ist die Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Geschwindigkeit photokatalytischer Reaktionen. Siehe hierzu Kapitel 4.5.

4.3 Die photokatalytische NH₃/NO-Reaktion

Eine Alternative zur katalytischen Oxidation des Ammoniaks durch Sauerstoff bietet die Verwendung von Stickstoffmonoxid als Oxidans. Mittels Photokatalyse ist es möglich, die als SCR-Reaktion (selective catalytic reduction) bekannte Entstickung durch Ammoniak bei Raumtemperatur durchzuführen. Thermisch katalysiert verläuft die SCR-Reaktion je nach Katalysator bei 250 - 400 °C (vgl. Kapitel 1). Aus Ammoniak und Stickoxid entstehen infolge einer Synproportionierung die Produkte Stickstoff und Wasser:



Bei der Betrachtung des Reaktionssystems NH₃/NO/O₂ stellt sich die Frage, welche Rolle NO bei der photokatalytischen Entstickung hinsichtlich des in Kapitel 4.2 vorgestellten Reaktionsmodells spielen kann. Dort wurde dargestellt, welche Aufgabe NH₃ und O₂ im photokatalytischen Prozeß erfüllen. Um hier zu neuen Erkenntnissen über die Funktion des NO zu gelangen, wird zunächst das Adsorptionsverhalten von Stickstoffmonoxid an mit UV-Licht bestrahltem Titandioxid erläutert und anschließend der Einfluß von Sauerstoff und Stickstoffmonoxid auf die photokatalytische Ammoniak-Oxidation im Reaktionssystem NH₃/NO/O₂/N₂/TiO₂ untersucht.

Das Adsorptionsverhalten von Stickstoffmonoxid an mit UV-Licht bestrahltem Titandioxid des Typs Hombifine N wurde in einer Arbeit von Bredemeyer [17] untersucht. Dabei zeigte sich, daß die adsorbierte NO-Menge durch UV-Belichtung drastisch steigt (s. Abb. 4.6). In TPD-Messungen setzt die Desorption von photoadsorbiertem NO bei 570 K ein, was einer Desorptionsenergie von 150 kJ/mol entspricht [60].

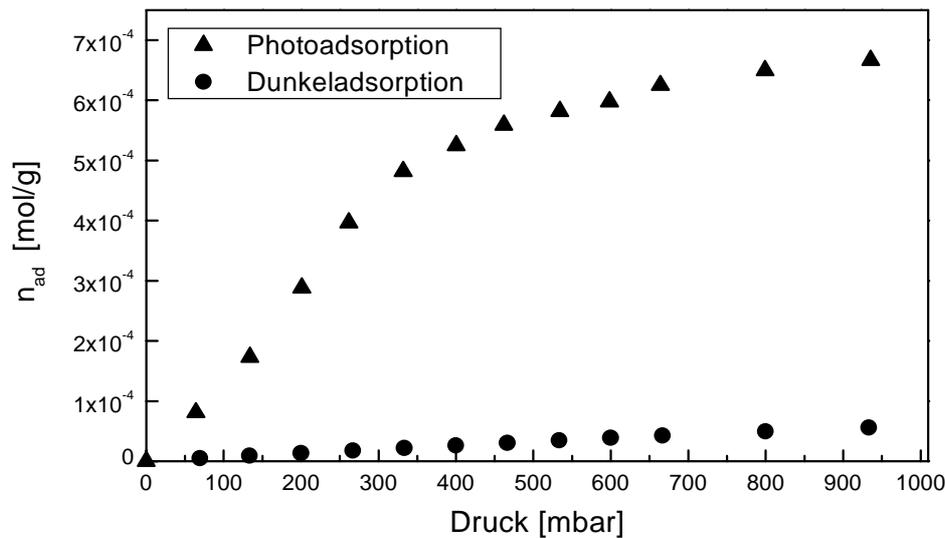
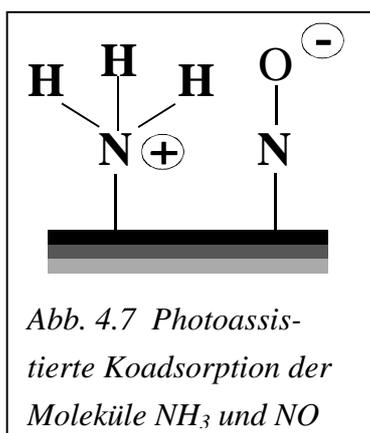


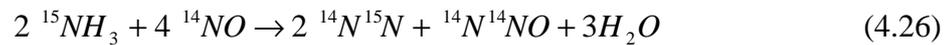
Abb. 4.6 Adsorptionsisothermen von NO an TiO_2 mit und ohne UV-Belichtung [17]
($T = 320 \text{ K}$, Lampe: TL 8W/08)

Eine starke Photoadsorption eines Reingases ist nur dann möglich, wenn beide Ladungsträger des durch Lichteinstrahlung erzeugten Elektron/Loch-Paares durch Gasmoleküle stabilisiert werden. Offenbar kann NO diese Anforderung aufgrund seiner Moleküleigenschaften erfüllen. Das NO-Molekül ist infolge der unterschiedlichen Elektronegativitäten vom Sauerstoff (3,5) und Stickstoff (3,1) polar, besitzt ein ungepaartes Elektron und hat die Fähigkeit, sowohl ein Elektron aus dem antibindenden π^* -Orbital abzugeben als auch aufzunehmen. Somit ist NO in der Lage, sowohl Elektronen als auch Löcher zu stabilisieren.



Ausgehend von den Eigenschaften des NO-Moleküls stellt sich die Frage, ob NO in der Lage ist, NH_3 in einer photokatalysierten Reaktion zu oxidieren. Gemäß dem in Kapitel 4.2 dargestellten Reaktionsmodell müßte NO mit dem Elektron des Elektron/Loch-Paares wechselwirken, da NH_3 als klassisches Donatormolekül ausschließlich das Defektelektron stabilisieren kann. Eine solche Reaktion erscheint sehr erfolgversprechend, da die Aufnahme eines Leitungsbandelektrons in das antibindene π^* -Orbital des NO-Moleküls zu einer Schwächung der N-O-Bindung führt. Zudem käme es bei einer photoassistierten Koadsorption über die N-Atome der Moleküle, was aufgrund der Polarität des NO-Moleküls wahrscheinlich ist, zu einer direkten Nachbarschaft zweier N-Atome. Die direkte Nähe zweier N-Atome auf der Halbleiteroberfläche erleichtert die Bildung des Produkts N_2 (s. Abb. 4.7).

Cant und Cole [61] beobachteten bei photokatalytischen Untersuchungen eines NO/NH₃/TiO₂-Gemisches, daß die Reaktionspartner zu N₂ und N₂O reagieren, wobei das Produktverhältnis (N₂ / N₂O) 2 beträgt. Mit Isotopenmarkierungsexperimenten konnten sie nachweisen, daß in dem Produkt N₂ ein N-Atom aus dem NO und eines aus dem NH₃ stammt während in dem Produkt N₂O beide N-Atome aus dem NO kommen:



Um den Einfluß von Sauerstoff auf den Reaktionsablauf im Reaktionssystem NH₃/NO/O₂/N₂/TiO₂ zu ermitteln, wurde die photokatalytische Ammoniak-Oxidation in An- und Abwesenheit von Sauerstoff im Plattenreaktor untersucht. Die folgende Abbildung 4.8 zeigt das Umsatzverhalten der Komponenten NH₃, NO, NO₂ und N₂O in Abwesenheit (Index 1) und Gegenwart (Index 2) von Sauerstoff.

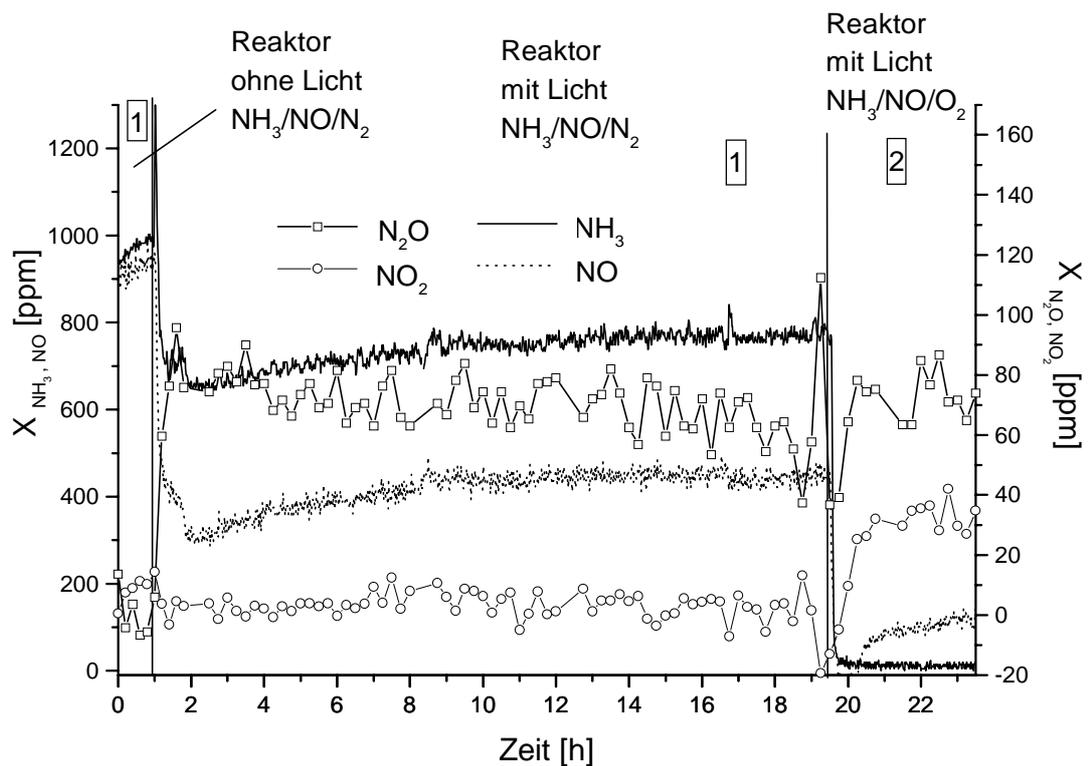


Abb. 4.8 Molenbruch-Zeit-Verläufe im Reaktionssystem $\text{NH}_3/\text{NO}/\text{N}_2/\text{TiO}_2$ bzw. $\text{NH}_3/\text{NO}/6,4 \text{ Vol.-% } \text{O}_2/\text{N}_2/\text{TiO}_2$; $T_R = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{V} = 250 \text{ ml/min}$, HPA 400S, $A_K = 100 \text{ cm}^2$; Gaszusammensetzung am Reaktoreingang:
 1: 1000 ppm NH_3 , 940 ppm NO , Rest Stickstoff
 2: 1000 ppm NH_3 , 780 ppm NO , 160 ppm NO_2 , 6,4 Vol.-% O_2 , Rest Stickstoff

Bei Sauerstoffüberschuß wird ein 100 %-iger Ammoniak-Umsatz erreicht, während in Abwesenheit von Sauerstoff lediglich 230 ppm Ammoniak umgesetzt werden, was einem Umsatz von 23 % entspricht. Die Eliminierung von Stickstoffmonoxid wird ebenfalls durch die Anwesenheit von Sauerstoff gefördert. Im stationären Zustand 2 beträgt der NO -Umsatz 85 % während in Abwesenheit von O_2 50 % des NO abreagieren. Im Zustand 2 werden 40 ppm NO_2 detektiert, was seine Ursache in dem Bestreben des NO hat, sich nach folgender Gleichung mit O_2 zu NO_2 zu verbinden:



Die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts liegt bis 150 °C vollständig auf der NO₂-Seite. Nach Bodenstein wird die Kinetik der homogenen Reaktion durch folgendes Geschwindigkeitsgesetz beschrieben [4]:

$$-\frac{d[NO]}{dt} = 2 k_0 \cdot [O_2] [NO]^2 \quad (4.28)$$

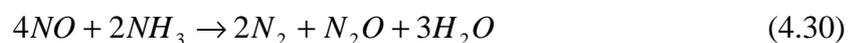
Unter atmosphärischen Bedingungen wurden für die Geschwindigkeitskonstante k_0 der Oxidation Werte zwischen $6,8 \cdot 10^{-10}$ und $7,85 \cdot 10^{-10}$ ppm⁻² min⁻¹ bestimmt [4]. Die Lösung der Differentialgleichung bei zeitkonstantem O₂-Gehalt lautet:

$$[NO]_t = \frac{[NO]_0}{1 + 2 k_0 t \cdot [NO]_0 [O_2]} \quad (4.29)$$

Nach Gl. (4.29) setzen sich innerhalb von 2 min – die Zeitdauer, die das Gasgemisch benötigt, um von der Gasmischkammer bis zur Analytik zu strömen (vgl. Abb. 3.1) – in Gegenwart von 6,4 Vol.-% O₂ bei Raumtemperatur und einem Anfangswert von $[NO]_0 = 1000$ ppm etwa 150 ppm zu NO₂ um. Der experimentell ermittelte NO₂-Gehalt im Zulauf in Gegenwart von 6,4 Vol.-% O₂ beträgt tatsächlich 160 ppm, so daß sich der NO₂-Umsatz bei 40 ppm im Ablauf zu 75 % berechnet.

Die N₂O-Bildung scheint im Reaktionssystem NH₃/NO/O₂/N₂/TiO₂ unabhängig von der Sauerstoffkonzentration zu sein, da der N₂O-Gehalt im Zustand 1 und 2 etwa 70 ppm beträgt. Betrachtet man jedoch die umgesetzten Mengen an NH₃ und NO in den stationären Zuständen 1 und 2, so wird deutlich, daß Sauerstoff die N₂O-Bildung unterdrückt. Geht man davon aus, daß neben N₂ und N₂O keine weiteren Reaktionsprodukte gebildet werden, so beträgt das Produktverhältnis (N₂ / N₂O) in Abwesenheit von Sauerstoff 4 während es im Zustand 2 den Wert 13 erreicht.

Im stationären Betriebszustand 1, d.h. unter Ausschluß von Sauerstoff, beträgt das Molverhältnis von abgebautem NO (490 ppm) zu umgesetztem NH₃ (230 ppm) ca. 2, so daß man folgende Reaktionsgleichung aufstellen kann:



Gemäß der Gleichung (4.30) beträgt das stöchiometrische Verhältnis N_2/N_2O jedoch 2 statt dem experimentell ermittelten Wert 4. Die Gleichung (4.31) stellt eine weitere Möglichkeit dar, die Reaktion von NO mit NH_3 zu formulieren:



Hier beträgt das NO / NH_3 - Verhältnis jedoch 1,5 statt dem experimentell ermittelten Wert 2 und N_2O wird nicht gebildet. Aus diesen Betrachtungen folgt, daß NO nicht nur mit NH_3 , sondern auch miteinander gemäß



oder entsprechend

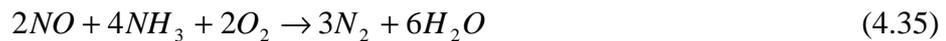


reagiert. So messen Cant und Cole [61] sowie Schaper [62] einen NO-Abbau im System NO/ TiO_2 , wobei etwa 60 % des NO zum N_2O umgewandelt werden. Lopp [60] hingegen berichtet von einer N_2O -Selektivität von 0,3.

Vermutlich bilden sich in Abwesenheit von Sauerstoff reaktive NH_3/NO -Molekülpaare (vgl. Abb. 4.7) sowie NO/NO-Molekülpaare auf der Oberfläche des belichteten Titandioxids. Die photoassistierte Koadsorption zweier NO-Moleküle, die bereits als Erklärung der starken Photoadsorption des NO herangezogen wurde, scheint somit für den im Vergleich zum Ammoniak höheren NO-Abbau verantwortlich zu sein. Ammoniak hingegen ist lediglich in der Lage, das Loch des Elektron/Loch-Paares zu stabilisieren und benötigt daher den Reaktionspartner NO, der das Elektron aufnehmen kann, um so ein reaktives Molekülpaar zu bilden.

In sauerstoffreicher Umgebung (6,4 Vol.-% O₂, Zustand 2) steigt insbesondere der Umsatz der NH₃-Oxidation. Gleichzeitig wird die NO-Reduktion gesteigert und die Bildung von N₂O zurückgedrängt. Während im Zustand 1 lediglich das NO-Molekül in der Lage war, die negative Ladung des Elektron/Loch-Paares zu stabilisieren, konkurrieren in Gegenwart von Sauerstoff das NO₂-, NO- und O₂-Molekül um das Elektron, wobei insbesondere NO₂ (E_{Aff} = 2,3 eV) eine hohe Affinität für die Aufnahme eines Elektrons besitzt. Die hohen Ammoniakumsätze (s. Abb. 4.8) sind bedingt durch eine parallele Reaktion des Ammoniaks mit den Stickoxiden und Sauerstoff.

Reaktionsgleichungen für dieses System, in denen die umgesetzte NH₃-Menge mindestens so groß wie die abgebaute NO-Menge ist, lassen sich nur unter Verwendung von Sauerstoff als Eduktkomponente formulieren, wie die beiden folgenden Gleichungen verdeutlichen:



Gelingt es einem physisorbierten NH₃-Molekül, das Loch eines Elektron/Loch-Paares zu stabilisieren und damit die Lebensdauer des Ladungspaares über den üblichen Zeitraum zu verlängern, so ist im Zustand 2 die Wahrscheinlichkeit, daß Ammoniak einen Reaktionspartner für die Bildung eines reaktiven Molekülpaars findet, bei Sauerstoffüberschuß wesentlich größer als im Zustand 1. Auch für Stickstoffmonoxid in der Funktion des Donators steigt die Wahrscheinlichkeit, bei Sauerstoffüberschuß einen Akzeptor für die Stabilisierung der negativen Ladung zu treffen, was zum erhöhten NO-Abbau im Zustand 2 beiträgt.

Um den Einfluß von Stickoxiden auf die photokatalytische Ammoniak-Oxidation genauer zu untersuchen, wurde die Reaktionsgeschwindigkeit der Ammoniakoxidation im stationären Zustand als Funktion der Ammoniakkonzentration $c_{NH_3}^E$ in Gegenwart von 575 ppm NO_x wie auch in Abwesenheit von Stickoxiden bestimmt. Dabei wurde der Ammoniakgehalt im Eduktgasstrom im Bereich von $x_{NH_3}^0 = 200$ bis 2700 ppm variiert. Der Sauerstoffgehalt wurde konstant auf $x_{O_2}^0 = 6,4$ Vol.-% eingestellt.

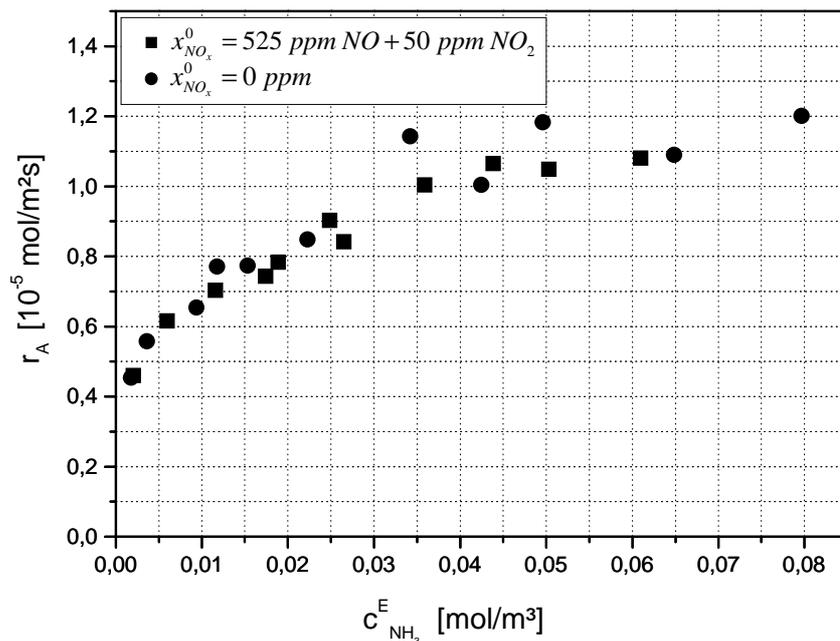


Abb. 4.9 Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Ammoniakkonzentration in An- und Abwesenheit von Stickoxiden

(Plattenreaktor: $x_{NH_3}^0 = 200$ bis 2700 ppm, $x_{O_2}^0 = 6,4$ Vol.-%, $x_{NO_x}^0 = 0$ bzw. 575 ppm, $T_R = 30$ °C, $A_K = 70$ cm², $\dot{V} = 250$ ml/min; Lampe: HPA 400S)

Allem Anschein nach hat die Gegenwart von Stickoxiden keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Ammoniakoxidation (s. Abb. 4.9). Offenbar ist die Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart von viel Sauerstoff ausschließlich von der NH_3 -Konzentration abhängig. Auch die Auftragung von $c_{NH_3}^E / r_A$ gegen $c_{NH_3}^E$ gemäß Gleichung (4.22) läßt keine deutlichen Unterschiede der beiden Meßreihen erkennen, wie Abbildung 4.10 zeigt.

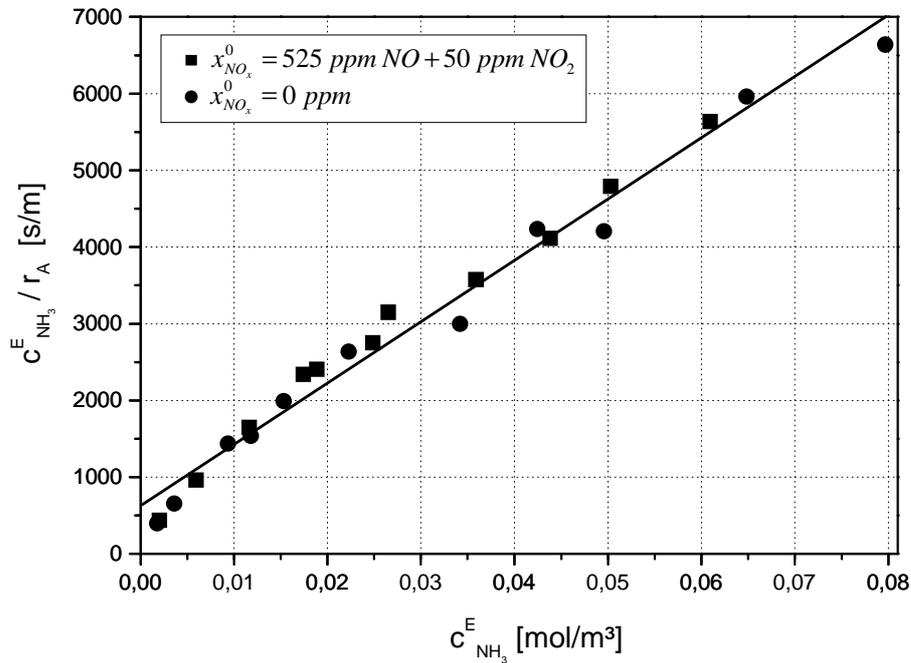


Abb. 4.10 $c_{\text{NH}_3}^E / r_A$ als Funktion von $c_{\text{NH}_3}^E$ bei Sauerstoffüberschuß

In Abbildung 4.11 sind die umgesetzten NO- und NH₃-Mengen als Funktion des NH₃-Molenbruchs gezeigt. Im Eduktgasstrom befinden sich stets 525 ppm NO und etwa 50 ppm NO₂, welches quantitativ abreagiert. Es ist erkennbar, daß sowohl die umgesetzte Menge an NH₃ als auch der NO-Abbau mit dem NH₃-Molenbruch bis zur Erreichung eines Grenzwertes steigen. Zudem ist zu sehen, daß der NO- und NH₃-Abbau sich direkt beeinflussen: Ist die umgesetzte NH₃-Menge bei einem betrachteten NH₃-Molenbruch relativ gering, so ist auch der entsprechende NO-Abbau relativ zu den Nachbarpunkten gering.

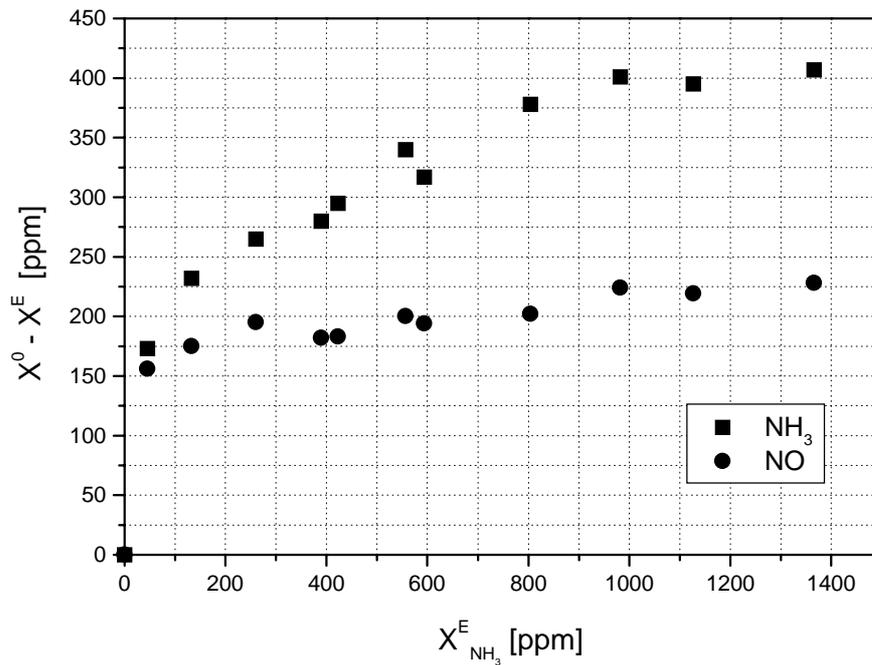
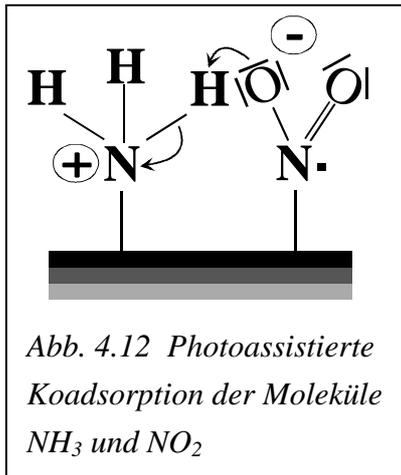


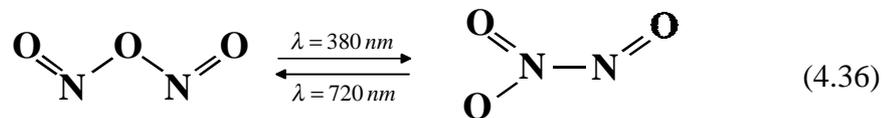
Abb. 4.11 Differenz der NH_3 - und NO -Molenbrüche zwischen Reaktoreingang und -ausgang als Funktion des NH_3 -Molenbruchs

Die photokatalytische NO/O_2 -Reaktion wurde von Kösters [13] und von Bredemeyer [63] untersucht. Dabei zeigte sich, daß NO neben einer Reduktion zu N_2 und N_2O vornehmlich zu NO_2 oxidiert wird. Die Bildung von NO_2 wird auf eine photokatalytische Reaktion, bei der NO und O_2 das reaktive Molekülpaar bilden, sowie auf die Gasphasenreaktion (4.27) zurückgeführt.

Dagegen erreicht NO_2 im System $\text{NH}_3/\text{NO}_x/\text{O}_2$ stets die höchsten Umsätze, was auf die Moleküleigenschaften zurückzuführen ist. NO_2 besitzt mit 2,273 eV eine weitaus stärkere Elektronenaffinität als O_2 (0,451 eV) und NO (0,026 eV) in der Gruppe von Molekülen, die in der Lage sind, das Elektron eines Elektron/Loch-Paares zu stabilisieren. Zudem verfügt NO_2 über eine positive Partialladung am N-Atom, die aufgrund zweier O-Atome im Molekül größer ist als jene im NO . Aus der Größe des Moleküls sollte sich keine sterische Behinderung bei dem Wettbewerb um das Leitungsbandelektron ergeben, da NO_2 gewinkelt und planar gebaut ist. Betrachtet man die verschiedenen Übergangszustände, die sich durch die photoassistierte Koadsorption von NH_3 mit NO_2 , O_2 bzw. NO ergeben, so erweist sich die gewinkelte Struktur des NO_2 vielmehr als ein Vorteil, da es dem negativ geladenen Sauerstoffatom des NO_2^- leicht gelingen sollte, ein H-Atom des NH_3^+ zu abstrahieren (s. Abb. 4.12).



Anzumerken ist, daß im System $\text{NH}_3/\text{NO}_x/\text{O}_2$ neben den oben erwähnten photokatalytischen Reaktionen und der Gasphasenreaktion (4.27) weitere nichtkatalytische Photoreaktionen der Stickoxide ablaufen können, was das Reaktionsgeschehen komplex und nur schwer zugänglich macht. So ist bekannt, daß NO_2 durch Einwirkung von UV-Strahlung ($234 \text{ nm} < \lambda < 398 \text{ nm}$) in NO und ein O -Radikal zerfallen kann [64]. Zudem befinden sich NO und NO_2 in der Gasphase mit N_2O_3 im Gleichgewicht, das in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes seine Struktur ändert [16]:



Die Bedeutung dieser Reaktion liegt in der Ausbildung einer N-N-Bindung durch die Einstrahlung von UV-Licht. Es ist somit ungeklärt, ob es sich bei der Stickoxidreduktion ausschließlich um eine heterogen katalytische Umsetzung handelt oder ob auf der Oberfläche auch nichtkatalytische Photoreaktionen ablaufen.

Das Reaktionsgeschehen im System $\text{NH}_3/\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ ist sehr komplex und mit den vorliegenden Untersuchungen nicht vollständig aufzuklären. Insbesondere ist es überraschend, daß die Gegenwart von Stickoxiden keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Ammoniakoxidation bei Anwesenheit von O_2 hat (s. Abb. 4.9), zumal die Untersuchungen des Systems $\text{NH}_3/\text{NO}/\text{N}_2$ vermuten lassen, daß NO sowohl mit Elektronen als auch mit Löchern wechselwirkt. Es ist somit nicht geklärt, ob NO und NH_3 im System $\text{NH}_3/\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2$ um Adsorptionsplätze, d.h. um Valenzbandlücken, konkurrieren und ob das reaktive NO_2 eine Beschleunigung der NH_3 -Oxidation herbeiführt.

4.4 Einfluß der Intensität und Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes auf die Reaktionsgeschwindigkeit photokatalytischer Prozesse

Um den Einfluß der Intensität des eingestrahlteten Lichtes auf die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Ammoniak-Oxidation zu ermitteln, wurde die Lichtintensität durch Veränderung des Lampenabstands zur Katalysatorplatte variiert. Das photometrische Abstandsgesetz besagt, daß sich die erzielte Bestrahlungsstärke umgekehrt proportional zum Quadrat der jeweiligen Entfernung vom Strahler verhält. Das Gesetz ist streng gültig unter der Bedingung, daß der Meßabstand mindestens dem 10-fachen Wert der längsten Ausdehnung des Strahlers entspricht [58]. Daher wurde die Kurzbogenlampe HPA 1000/20, deren Elektrodenabstand nur 21 mm beträgt, eingesetzt. Die Gültigkeit des Abstandsgesetzes wurde durch Messung der absoluten Bestrahlungsstärke mit dem kalibrierten Photodiodenarrayspektrometer in Abhängigkeit vom Abstand zur Lampe kontrolliert. Die Daten dieser Messung sowie weitere Eigenschaften der verwendeten Lampe HPA 1000/20 sind in Kapitel 3.5.1 aufgeführt.

Die bei fester Zusammensetzung des Eduktgasstromes ermittelten Geschwindigkeiten der NH_3/O_2 -Reaktion als Funktion des Abstands d zwischen Strahlungsquelle und Katalysatorplatte sind in Abbildung 4.13 dargestellt.

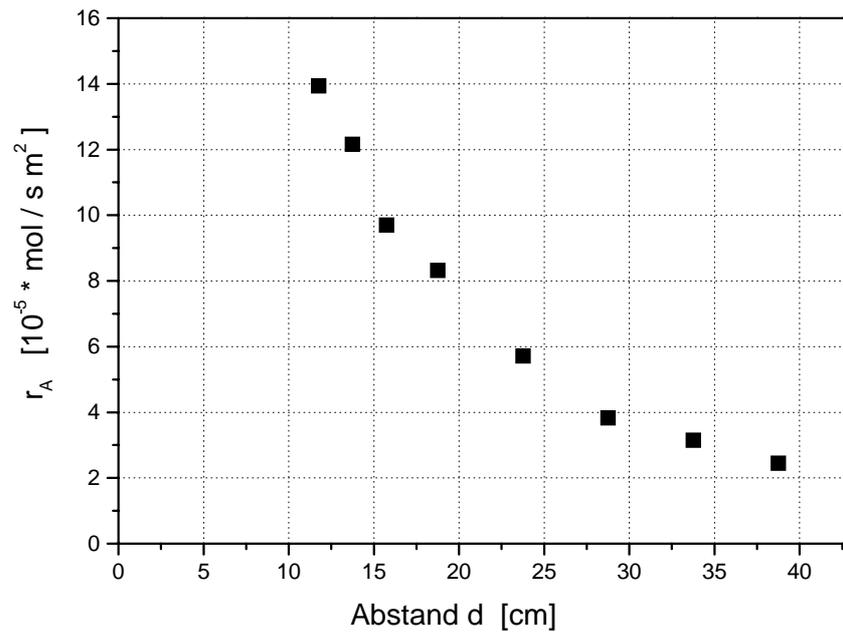


Abb. 4.13 Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Ammoniakoxidation als Funktion des Abstands zwischen Strahlungsquelle und Katalysatorplatte (Plattenreaktor: $x_{\text{NH}_3}^0 = 2400 \text{ ppm}$, $x_{\text{O}_2}^0 = 10,0 \text{ Vol.-%}$, $T_R = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $A_K = 16 \text{ cm}^2$, $\dot{V} = 300 \text{ ml/min}$; Lampe: HPA 1000/20)

Die Auswertung der Messungen zur Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit r_A von der Lichtintensität I erfolgt durch Einsetzen der Meßwerte in das in Kapitel 4.2 hergeleitete Geschwindigkeitsgesetz für die photokatalytische Ammoniakoxidation:

$$r_A = k \cdot \frac{A^* \cdot I}{N_A} \cdot \frac{B \cdot c_1 \cdot c_2}{A \cdot I + B \cdot c_1 \cdot c_2} \quad (4.21)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (4.21) läßt sich unter Berücksichtigung des Abstandsgesetzes

$$I = \frac{D}{d^2}, \quad (4.37)$$

wobei D eine Konstante ist und d den Abstand zwischen Katalysatorplatte und Lampe bezeichnet, in folgende Geradengleichung (4.38) umformen, mit der die Brauchbarkeit des Modells durch Einsetzen der Meßwerte überprüft werden kann (s. Abb. 4.14):

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{r_A} = \frac{N_A}{k} \cdot \frac{A}{A^*} \cdot \frac{1}{B} + \frac{N_A}{k \cdot A^*} \cdot \frac{1}{D} \cdot d^2 \cdot c_1 \cdot c_2 \quad (4.38)$$

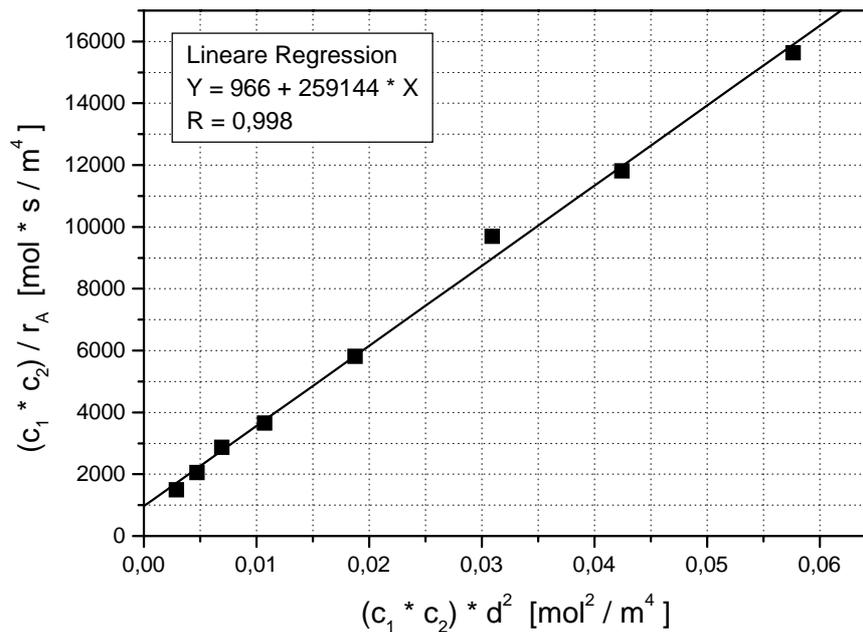


Abb. 4.14 Reaktionsgeschwindigkeit der Ammoniakoxidation als Funktion der Lichtintensität; aufgetragen in der Form $c_1 \cdot c_2 / r_A$ gegen $c_1 \cdot c_2 \cdot d^2$

Die Auftragung gemäß Gleichung (4.38) liefert eine Gerade. Es besteht demzufolge unter den oben genannten Reaktionsbedingungen ein linearer Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Lichtintensität.

Eine andere Möglichkeit, die Bestrahlungsstärke bei gleichbleibender spektraler Verteilung des Lichtes zu ändern, ist die Variation der Anzahl von Lampen mit identischen spektralen Strahlungsflußverteilungen. Hierfür eignen sich zwei UV-Lampen des Typs D2 (vgl. Kap. 3.5.1), die in das Reflektorgehäuse des Plattenreaktors eingesetzt werden. In Abb. 4.15 sind die Meßergebnisse der NH_3/O_2 -Reaktion dargestellt, die mit einer und mit zwei D2-Lampen erhalten wurden.

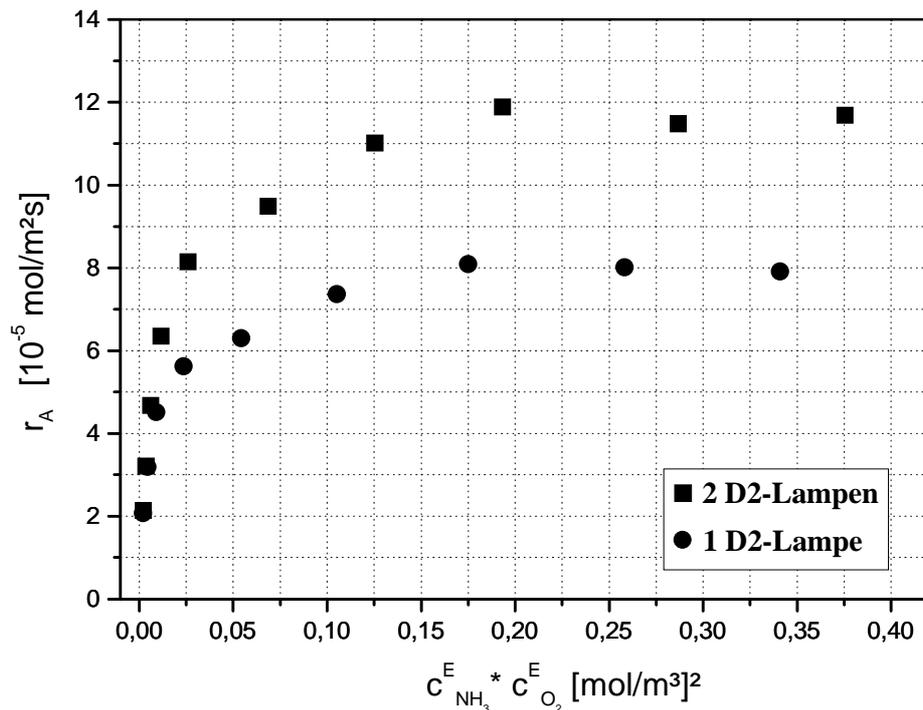


Abb. 4.15 Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Ammoniakoxidation als Funktion der NH_3 - und O_2 -Konzentration bei Bestrahlung mit 1 bzw. 2 D2-Lampen; (Plattenreaktor: $x_{\text{NH}_3}^0 = 220 - 2800 \text{ ppm}$, $x_{\text{O}_2}^0 = 10,0 \text{ Vol.-%}$, $T_R = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $A_K = 16 \text{ cm}^2$, $\dot{V} = 250 \text{ ml/min}$; Lampe: 1 bzw. 2 D2)

Trägt man die Meßwerte in der Form $c_1 \cdot c_2 / r_A$ gegen $c_1 \cdot c_2$ auf, so sollte sich gemäß dem Geschwindigkeitsgesetz (4.38) die Intensität in der Steigung der Geradengleichung bemerkbar machen (s. Abb. 4.16).

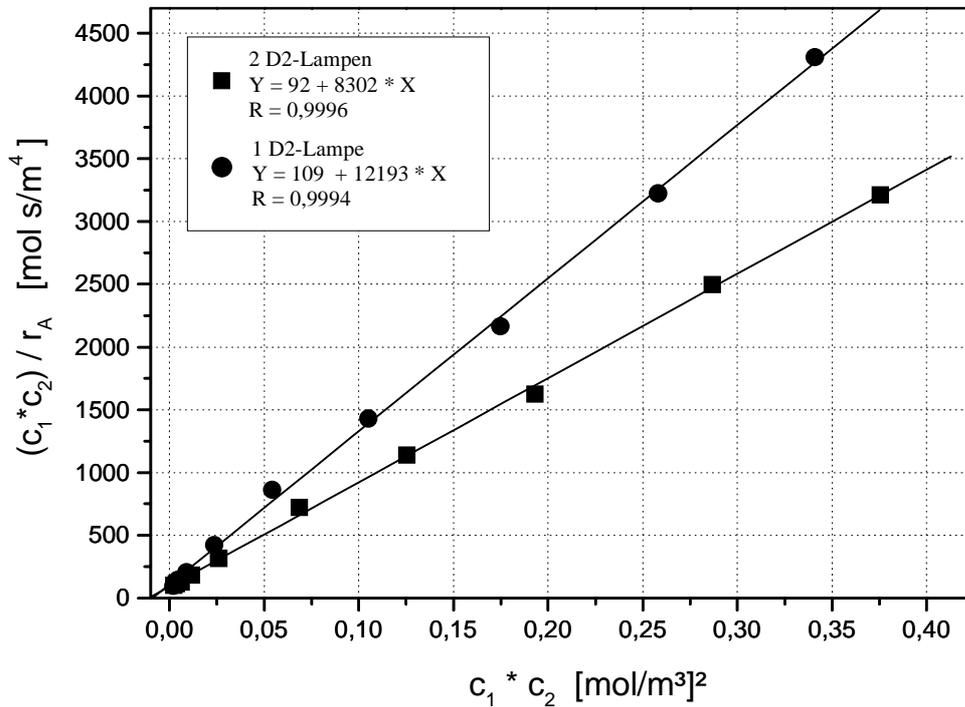


Abb. 4.16 $c_1 \cdot c_2 / r_A$ als Funktion von $c_1 \cdot c_2$ bei Bestrahlung mit 1 bzw. 2 D2-Lampen

Die Geraden unterscheiden sich durch ihre Steigung während die Achsenabschnitte der Ordinate nur geringfügig differieren. Das Geschwindigkeitsgesetz für die photokatalytische Ammoniakoxidation (Gl. 4.38) besagt, daß sich die Steigung der Geraden umgekehrt proportional zur Lichtintensität verhält. So ist aus Abb. 4.16 erkennbar, daß die Gerade, die die Messung mit einer D2-Lampe repräsentiert, eine um den Faktor 1,47 größere Steigung als die andere Gerade besitzt. Tatsächlich beträgt das UVA-Integral ($\lambda = 315 - 400$ nm) auf der Katalysatorplatte bei der Bestrahlung mit beiden Lampen $1,772 \text{ mW/cm}^2$ (Lampen Nr. 1 & 2), während mit der Lampe Nr. 2, mit der die Messungen mit einer Lampe (\bullet) durchgeführt wurden, ein UVA-Integral von $1,194 \text{ mW/cm}^2$ erreicht wird (s. Abb. 4.17). Die genannten UVA-Integrale unterscheiden sich somit um den gleichen Faktor wie die Steigungen der Geraden, so daß der lineare Zusammenhang zwischen Lichtintensität und Reaktionsgeschwindigkeit bestätigt wird.

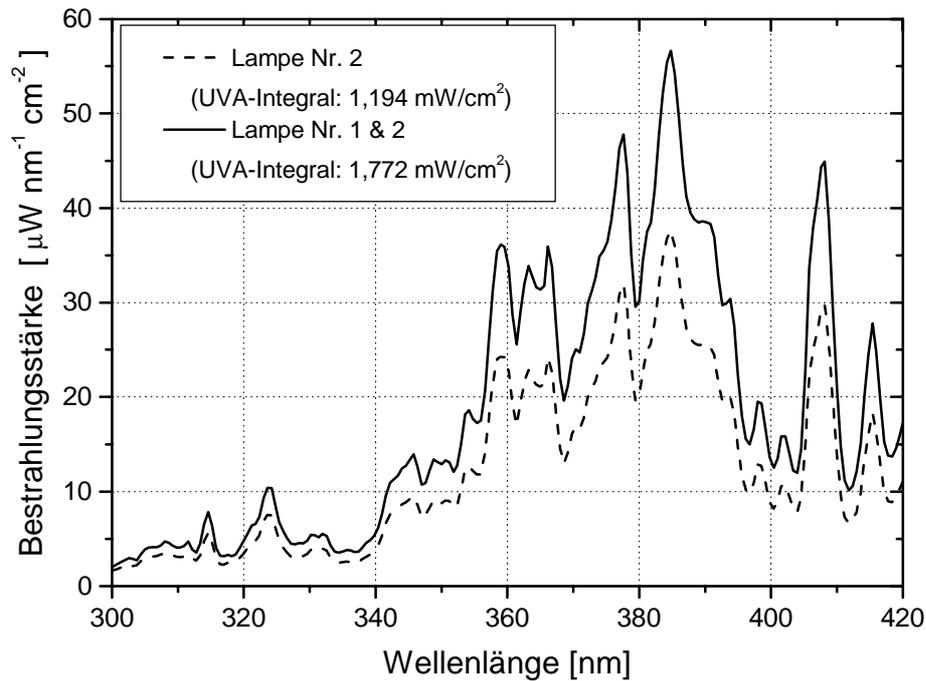


Abb. 4.17 Spektren der eingesetzten D2-Lampen

Nach dem in Kapitel 4.2 beschriebenen Modell für die photokatalytische Ammoniakoxidation durch Sauerstoff ist die Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional der Anzahl an reaktiven Molekülpaaren. Ein reaktives Molekülpaar bildet sich durch eine photoassistierte Koadsorption der Reaktanden an ein Elektron/Loch-Paar, wodurch dieses stabilisiert wird. Dabei wechselwirkt Sauerstoff mit dem Elektron und Ammoniak mit dem Loch des Elektron/Loch-Paares. Erhöht man nun die Intensität des eingestrahnten Lichtes bei gleichbleibender spektraler Strahlungsflußverteilung, so steigt die Generierungsrate an Elektron/Loch-Paaren. Für den Fall, daß sich genügend Reaktanden auf der Oberfläche des Photohalbleiters befinden, kann die erhöhte Anzahl an Elektron/Loch-Paaren stabilisiert und somit zur Bildung von reaktiven Molekülpaaren genutzt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt proportional mit der Erhöhung der Lichtintensität. Im anderen Fall, wenn nicht genügend Reaktanden für den Stabilisierungsprozeß der durch die Erhöhung der Lichtintensität zusätzlich vorhandenen Elektron/Loch-Paare zur Verfügung stehen, rekombinieren die Elektron/Loch-Paare. Zudem kann es bei sehr großen Lichtintensitäten zu einer erhöhten Rekombinationsrate aufgrund von stimulierter Emission kommen. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt somit weniger stark als linear mit der Intensitätserhöhung des eingestrahnten Lichtes.

So ist nach Ergebnissen von Herrmann [65] die Reaktionsgeschwindigkeit bei geringen Lichtintensitäten linear von der Intensität abhängig, bei solchen ab ca. 250 W/m^2 dagegen proportional der Wurzel aus der Intensität. Dies wird auf eine erhöhte Rekombinationsrate bei größeren Bestrahlungsstärken zurückgeführt. Jacoby et al. [66] bestimmen eine wesentlich kleinere maximale Bestrahlungsstärke von 20 W/m^2 , bis zu der eine lineare Beziehung zwischen Lichtintensität und Reaktionsgeschwindigkeit bei der photokatalytischen Trichlorethylenoxidation herrscht. Pichat et al. [67] berichten über eine lineare Abhängigkeit der Bildung von N_2 aus NH_3 und O_2 vom Fluß an absorbierbaren Photonen im Bereich von $1 \cdot 10^{14} - 5 \cdot 10^{15} \text{ Photonen s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen zur Bestimmung des Einflusses der Lichtintensität auf die Reaktionsgeschwindigkeit lagen maximale Bestrahlungsstärken von 50 (D2-Lampe) bzw. $200 \mu\text{W nm}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (HPA 1000/20) und UVA-Integrale ($\lambda = 315 - 400 \text{ nm}$) von $1,8$ bzw. 3 mW/cm^2 auf der Katalysatoroberfläche vor. Der Fluß an absorbierbaren Photonen betrug etwa $3 \cdot 10^{15}$ (D2-Lampe) bzw. $5 \cdot 10^{15}$ (HPA 1000/20) $\text{Photonen s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Der Gehalt der Reaktanden in der Gasphase betrug für O_2 10 Vol.-% und für NH_3 $1200 - 2200 \text{ ppm}$ bei der Untersuchung, die in Abb. 4.13 dargestellt ist.

Der Einfluß der Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung auf die Reaktionsgeschwindigkeit photokatalytischer Prozesse ist einerseits durch das Absorptionsverhalten des Photohalbleiters in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes bedingt, da nur solche Photonen ein Elektron/Loch-Paar generieren, die vom Photohalbleiter absorbiert werden. Damit ist das Absorptionsverhalten des Photohalbleiters als Funktion der Wellenlänge eine maßgebende Einflußgröße für den photokatalytischen Prozeß. Wie in Kapitel 2.2.3 und 2.3 ausführlich dargelegt wurde, ist das Absorptionsverhalten des Photohalbleiters von der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes, von der Breite der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband sowie von der Partikelgröße des Halbleiters abhängig.

Andererseits kann die Wellenlänge und damit die Energie der Photonen einen Einfluß auf den Energieinhalt der entstehenden Ladungsträger und damit auf die der Generierung eines Elektron/Loch-Paares nachfolgenden Schritte des photokatalytischen Prozesses ausüben (vgl. Kap. 4.2).

Der Einfluß der Wellenlänge auf den photokatalytischen Prozeß läßt sich mit Hilfe der Quantenausbeute erfassen. Die Quantenausbeute Φ_{NH_3} ist eine experimentelle Größe, die das Verhältnis der Anzahl umgesetzter Moleküle (n_{NH_3}) zur Anzahl der absorbierten Lichtquanten definierter Energie (n_Q) wiedergibt [39]:

$$\Phi_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{n_Q} \quad (4.39)$$

Aus kinetischen Experimenten erhält man die Quantenausbeute als Verhältnis der Geschwindigkeiten für den Stoffumsatz und für die Lichtabsorption:

$$\varphi_{NH_3} = \frac{dn_{NH_3} / dt}{dn_Q / dt} \quad (4.40)$$

Zur Bestimmung der Quantenausbeute muß somit die Zahl der vom Photohalbleiter absorbierten Photonen als Funktion der Wellenlänge bekannt sein. Nur so erhält man eine Aussage zur Reaktionswahrscheinlichkeit der gebildeten Elektron/Loch-Paare. Zudem lassen sich mit Hilfe der gemessenen Quantenausbeute Erkenntnisse zum Reaktionsmechanismus,

d.h. zum Photonenbedarf für z.B. eine Umsetzung eines Ammoniak- und Sauerstoffmoleküls zu den Produkten Stickstoff und Wasser, gewinnen. Es ist vorstellbar, daß sich auf dem Reaktionsweg vom Übergangszustand (s. Abb. 4.5b) zu den Produkten relativ stabile Molekülpaare bilden, die für eine Weiterreaktion ein Elektron/Loch-Paar zur Aktivierung benötigen. Solch ein Zweiphotonenprozeß wäre durch die Bestimmung der Quantenausbeute nachweisbar.

In der Literatur wird die „Quantenausbeute“ häufig auf die Zahl der eingestrahnten Photonen und nicht auf die Zahl der absorbierten Photonen bezogen. So bestimmen Teichner et al. [68] für die photokatalytische Oxidation von Isobutan zu Aceton bei 270 und 300 nm eine „Quantenausbeute“ von 1 während bei 365 nm der Wert 0,7 ermittelt wird. Somit korreliert die photokatalytische Aktivität mit dem Absorptionsverhalten des Photokatalysators als Funktion der Wellenlänge. Aus dem Absorptionsspektrum von Anatas ist ersichtlich, daß der Absorptionsgrad ab 330 nm maximal ist (Abs. = 90 %), während bei 365 nm die Absorption lediglich 20 % beträgt. Auch andere Autoren [44, 66] berichten von einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender Wellenlänge, ohne jedoch bei verschiedenen Wellenlängen die gleiche Lichtintensität sicherzustellen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ebenfalls versucht, den Einfluß der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen. Dazu wurden Bandpassfilter zur Separierung von Wellenlängenbereichen zwischen Katalysatorplatte und Strahlungsquelle in den Plattenreaktor eingesetzt. Die Bandpassfilter bewirken eine Transmission des gewünschten Spektralbereiches des Lichts von 20 - 40 % bei einer Bandbreite von 10 - 15 nm. Aufgrund des geringen Transmissionsgrades wird eine leistungsstarke UV-Lampe in geringem Abstand zur Katalysatorplatte und damit zum Bandpassfilter benötigt, um möglichst hohe Bestrahlungsstärken auf der Katalysatorplatte und somit meßbare Umsätze der photokatalytischen Reaktion zu erhalten. Da die verwendete UV-Lampe des Typs HPA 400S einen beträchtlichen Anteil an IR-Strahlung emittiert und die Bandpassfilter sehr wärmeempfindlich sind ($T_{\max} = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$), wurden die Filter während der Messung mittels Druckluft gekühlt.

Die Messungen zur Bestimmung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Wellenlänge wurden mit Bandpassfiltern durchgeführt, die eine Transmission von Strahlung

mit den Wellenlängen um 340, 350, 360, 370, 390 und 400 nm erlauben. Die Auswertung der Messungen erfolgt, indem die im Experiment gemessenen Umsätze auf die tatsächlich auf der Katalysatorplatte vorhandene Lichtintensität bezogen werden. Dazu wird die vom Hersteller [56] mitgeteilte spektrale Strahlungsflußverteilung mit dem Transmissionsgrad der Bandpassfilter für jede Wellenlänge multipliziert und anschließend über die jeweilige Bandbreite des Filters integriert, so daß als Ergebnis ein UVA-Integral resultiert. Die im Experiment gemessenen Umsätze werden schließlich durch die entsprechenden UVA-Integrale dividiert, um eine Vergleichbarkeit der bei verschiedenen Wellenlängenbereichen ermittelten Umsätze zu erreichen. Dabei wurden hohe Umsätze der photokatalytischen Ammoniakoxidation bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge um 360 und 370 nm und sehr geringe Umsätze bei 340, 350, 390 und 400 nm ermittelt.

Zu einem späteren Zeitpunkt stand das in Kap. 3.5.1 beschriebene Photodiodenarrayspektrometer zur Verfügung, mit dessen Hilfe festgestellt wurde, daß sich durch die Druckluft-Kühlung das Spektrum der verwendeten UV-Lampe des Typs HPA 400S ändert (s. Abb. 4.18).

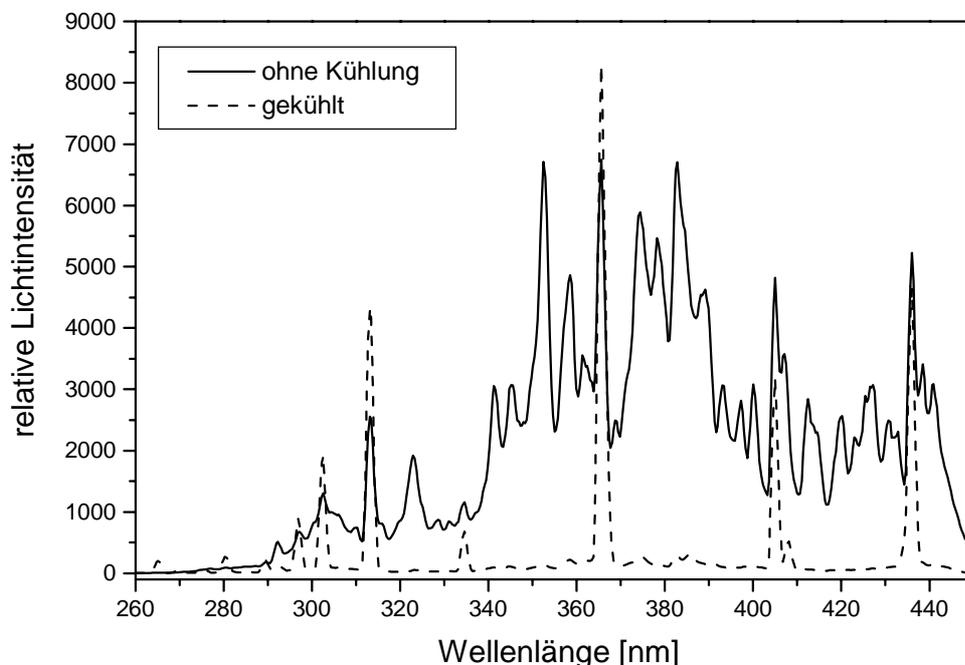


Abb. 4.18 *Spektraler Strahlungsfluß der Lampe HPA 400S in gekühltem und nicht gekühltem Zustand*

Im ungekühlten Zustand zeigt die Quecksilberdampf Lampe HPA 400S aufgrund der Anwesenheit von Eisenbromid ein relativ kontinuierliches Emissionsspektrum. Durch die Luftkühlung fällt das Eisenbromid aus und das reine Quecksilberlinienspektrum ist zu beobachten, wobei der Strahlungsfluß der Lampe zwischen 300 und 400 nm auf ca. 20 % des Ursprungswertes zurückgeht. Man erkennt Linien hoher Intensität bei 305, 313, 365 und 405 nm. Zudem wird deutlich, daß um 340, 350 und 390 nm kaum Emission erfolgt, so daß in diesen Wellenlängenbereichen selbstverständlich keine hohen Umsätze zu erwarten sind. Daher liefert die beschriebene Untersuchung keine neuen Erkenntnisse zur Abhängigkeit des photokatalytischen Prozesses von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes.

Für eine korrekte Bestimmung der Quantenausbeute als Funktion der Wellenlänge müssen identische Bestrahlungsstärken bei den verschiedenen Wellenlängen auf der Katalysatoroberfläche eingestellt werden und der Absorptionsgrad der eingestrahnten Photonen definierter Energie muß bekannt sein. Die Messung der absoluten Bestrahlungsstärke in Abhängigkeit von der Wellenlänge sollte unter den Bedingungen des Experiments zur Bestimmung der Quantenausbeute erfolgen, indem z.B. der Meßkopf des Photodiodenarrayspektrometers via Glasfaser in den Photoreaktor eingekoppelt wird.

Das für die Messungen erforderliche monochromatische Licht erhält man entweder mittels monochromatischer Lichtquellen wie Excimerstrahler oder durch Verwendung einer polychromatischen Lichtquelle plus Monochromator (Gitter, Prismen) oder Bandpassfilter. Die Einstellung der Bestrahlungsstärke kann durch Verwendung von Lampen mit unterschiedlicher Lichtintensität aber identischen spektralen Strahlungsflußverteilungen, Variation des Abstands von Lichtquelle und Katalysatorplatte oder Verwendung von optischen Geräten (Prismen, Gitter) gelingen.

4.5 Einfluß der Temperatur auf den Reaktionsablauf

Um den Einfluß der Temperatur auf die photokatalytische Ammoniak-Oxidation zu untersuchen, wurde die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Reaktionstemperatur im Plattenreaktor ermittelt. Dazu wurde die Reaktionstemperatur bei sonst festen Bedingungen im Temperaturbereich von 20 - 110 °C variiert (s. Abb. 4.19). Höhere Temperaturen als 110 °C waren dabei aus praktischen Gründen nicht einstellbar.

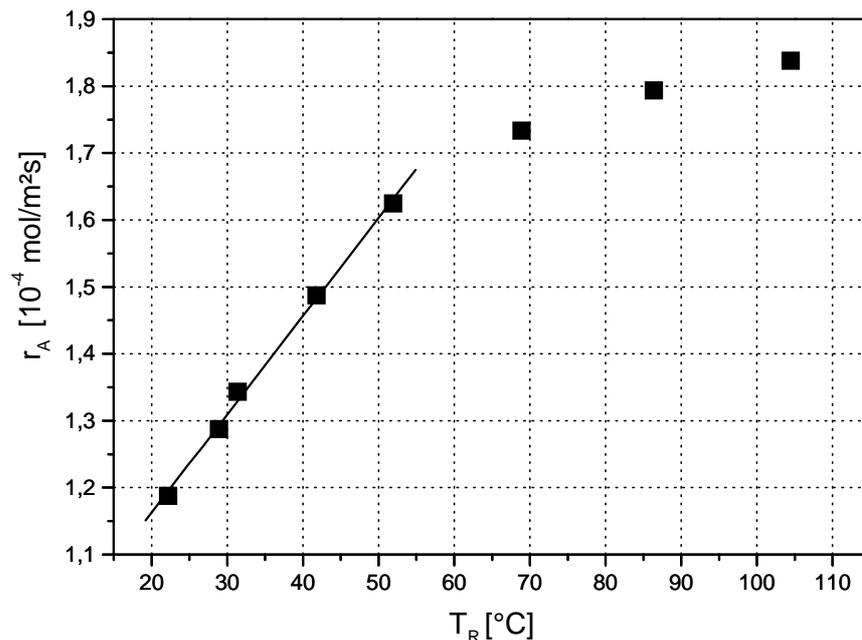


Abb. 4.19 Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Ammoniakoxidation als Funktion der Reaktionstemperatur; (Plattenreaktor: $x_{NH_3}^0 = 1600$ ppm, $x_{O_2}^0 = 10,0$ Vol.-%, $A_K = 16$ cm², $\dot{V} = 250$ ml/min, D2-Lampe)

Die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Ammoniakoxidation steigt im Reaktionstemperaturbereich von 20 bis 55 °C linear an. Bei höheren Temperaturen nähert sich die Reaktionsgeschwindigkeit anscheinend einem Grenzwert.

Die Aktivierungsenergie liegt für homogene Reaktionen, die bei hohen Temperaturen in der Gasphase ablaufen, typischerweise bei ungefähr 200 - 400 kJ/mol. Heterogen katalysierte Reaktionen bei tiefen Temperaturen laufen dagegen bei Aktivierungsenergien von nur 50 - 150 kJ/mol ab [57, 70]. Die von van't Hoff aufgestellte Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel besagt, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit so mit der Temperatur ändert, daß ein Temperaturzuwachs um etwa 10 K ungefähr eine Verdoppelung bis Vervierfachung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt [15]. Eine chemische Reaktion

verläuft also z.B. bei 100 °C rund 250 mal schneller als bei 20 °C, wenn ein Temperaturzuwachs um 10 K eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. In der hier vorliegenden Untersuchung ergibt sich bei der gleichen Temperatursteigerung von 20 auf 100 °C eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 1,6.

Die Ermittlung des Temperatureinflusses erfolgt durch Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen. Dabei ist selbstverständlich darauf zu achten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit ausschließlich von der Einflußgröße Temperatur bestimmt wird bzw. der Einfluß anderer Variablen wie z.B. Eduktkonzentration oder Lichtintensität auf die Reaktionsgeschwindigkeit konstant gehalten wird.

Anhand der Abbildungen 4.1, 4.3, 4.15 oder 4.20 wird deutlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Eduktkonzentrationen einem Grenzwert zustrebt. Dieser Grenzwert ist die unter den gewählten Reaktionsbedingungen maximale Reaktionsgeschwindigkeit. Um die Vergleichbarkeit der Versuche zur Bestimmung des Temperatureinflusses zu gewährleisten, sollte stets die bei der gewählten Temperatur maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden. Das bedeutet, daß die Geschwindigkeit unabhängig von den Eduktkonzentrationen ist. Diese Bedingung ist in obiger Untersuchung (Abb. 4.19) bis zu einer Temperatur von 55 °C nachweislich erfüllt. Bei höheren Temperaturen und damit größeren Reaktionsgeschwindigkeiten kommt es zu einer Verarmung der Eduktkomponente Ammoniak im Gasraum, so daß die maximale Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur nicht mehr erreicht wird und somit der obere Temperaturbereich für die Auswertung nicht herangezogen werden darf.

Im Temperaturbereich bis 55 °C steigt die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Ammoniakoxidation bei einer Temperaturerhöhung um 10 °C linear um den Faktor 1,1.

Die lineare Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit könnte beispielsweise aus der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität des Photohalbleiters resultieren. Bei hohen Temperaturen, wie z.B. Raumtemperatur, ist die molare Wärmekapazität von Festkörpern näherungsweise linear von der Temperatur abhängig [14]. Es ist spekulativ, aber denkbar, daß durch die mit wachsender Temperatur zunehmenden Schwingungen der Gitteratome eine wachsende Störung der Beweglichkeit der Ladungsträger erfolgt. Infolge der Behinderung der Beweglichkeit diffundieren die Ladungen des Elektron/Loch-Paares zunehmend nicht auseinander und stehen somit als Paar für eine chemische Reaktion zur Verfügung, so daß bei erhöhter Temperatur häufiger reaktive Molekülpaare gebildet werden können als bei

niedrigen Temperaturen. Da die Anzahl der reaktiven Molekülpaare gemäß dem Zweierpaar-Modell (vgl. Kap. 4.2) proportional der Reaktionsgeschwindigkeit ist, sollte die Geschwindigkeit mit wachsender Temperatur steigen.

Eine andere Ursache für die gemessene Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei steigenden Temperaturen könnten Adsorptions- bzw. Desorptionseffekte sein. Brinkley und Engel [45] finden bei der Untersuchung der photokatalytischen Oxidation von 2-Propanol zu Aceton im Temperaturbereich von 200 bis 600 K eine für heterogen katalysierte Reaktionen typische Temperaturabhängigkeit. Die Reaktionsgeschwindigkeit im stationären Zustand besitzt demnach ein Maximum bei 350 K und fällt vom Maximum ausgehend in Richtung hoher und niedriger Temperatur, um bei 200 und 600 K die minimale Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird unterhalb von 300 K durch die Desorption von Aceton und oberhalb von 400 K durch eine Abnahme der Oberflächenbedeckung der Edukte limitiert. Zur Belegung ihrer These führen die Autoren TPD-Messungen (temperaturprogrammierte Desorption) der beteiligten Moleküle sowie Messungen der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen an. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei konstantem Bedeckungsgrad der Edukte ist im Bereich von 120 - 350 K unabhängig von der Temperatur, und die TPD-Experimente zeigen eine Desorption der Edukte 2-Propanol und Sauerstoff im Temperaturbereich von 350 - 400 K. Aus diesen Untersuchungen darf man schließen, daß die Temperaturabhängigkeit der photokatalytischen Ammoniakoxidation (s. Abb. 4.19) durch die Temperaturabhängigkeit von Adsorptionsgleichgewichten beeinflusst wird. Vermutlich hat die durch Temperaturerhöhung beschleunigte Desorption des Reaktionsproduktes Wasser einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit im Temperaturbereich von 20 - 110 °C.

Der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit sowie auf Adsorptionsgleichgewichte photokatalytischer Prozesse sollte genauer untersucht werden, da hierdurch ein Nachweis für die Gültigkeit des Zweierpaar-Modells gelingen könnte. So berichten Brinkley und Engel – wie bereits erwähnt – über die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur bei konstanter Belegung der Titandioxidoberfläche mit Reaktanten. Geht man – im Gegensatz zum Zweierpaar-Modell (vgl. Kap. 4.2) – von einem Reaktionsmodell aus, bei dem freie Elektronen und freie Defektelektronen mit den Eduktmolekülen wechselwirken, müssen die durch Reaktion mit den freien Ladungsträgern gebildeten Spezies NH_3^+ und O_2^- auf der Halbleiteroberfläche beweglich sein, um einen

chemisorbierten Reaktionspartner zu finden. Die Aktivierungsenergie für die Diffusion über die Oberfläche muß dabei nicht gleich der Aktivierungsenergie für die Desorption sein, da sich die Teilchen unter dem Einfluß des Potentials der Oberfläche in ihrer Nähe bewegen können, ohne sie wirklich zu verlassen. Im allgemeinen [70] findet man, daß die Aktivierungsenergie der Diffusion etwa 10 - 20 % der Bindungsenergie zwischen Adsorbat und Oberfläche beträgt, wobei der genaue Wert aber noch vom Bedeckungsgrad sowie der Art und Zahl an Fehlstellen auf der Oberfläche abhängt. Andererseits setzen Baerns, Hofmann und Renken [69] die Aktivierungsenergie einer Oberflächendiffusion in porösen Feststoffen mit der Hälfte der Adsorptionsenthalpie an. Da die photoassistierte Adsorption zu starken Bindungen zwischen Oberfläche und Adsorbat führt, sollte eine Oberflächenreaktion, die durch die Mobilität ihrer Reaktanten auf der Oberfläche limitiert wird, empfindlich auf eine Temperaturänderung reagieren. Geht man davon aus, daß die Bindungsenergie zwischen Adsorbat und Oberfläche 150 kJ/mol beträgt ($E_B^{NO} = 150$ kJ/mol [60]), so kann die Aktivierungsenergie der Diffusion mit wenigstens 15 - 30 kJ/mol angegeben werden, was sich bei einer Temperaturerhöhung von 20 auf 100 °C nach einer Abschätzung mit Hilfe des Arrheniusansatzes in einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 4 bis 20 auswirken sollte.

Im Gegensatz dazu bilden die Reaktionspartner beim Zweierpaar-Modell (vgl. Kap. 4.2) ein reaktives Molekülpaar auf der Oberfläche des Halbleiters. Die Reaktanten sind hier vom Anbeginn des photokatalytischen Prozesses miteinander liiert und bedürfen keiner Mobilität, um zu reagieren.

4.6 Bestimmung von Einflußgrößen auf die photokatalytische Ammoniak-Oxidation in der zirkulierenden Wirbelschicht

Eine Zielsetzung dieser Arbeit ist die Entwicklung eines technisch brauchbaren Photoreaktors. Daher wird die Einsatzmöglichkeit einer zirkulierenden Wirbelschicht (ZWS) für die photokatalytische Abgasreinigung untersucht und die Bestimmung der maßgebenden Einflußgrößen für dieses System durchgeführt. Zudem wird ein Reaktionsmodell vorgestellt, das zur Vorausberechnung des Umsatzes von photokatalytischen Reaktionen in Wirbelschichten verwendet werden kann.

4.6.1 Einfluß der NH_3 -Konzentration

Zunächst wird geprüft, ob das in Kapitel 4.2 hergeleitete Geschwindigkeitsgesetz für die photokatalytische Ammoniakoxidation durch Sauerstoff

$$r_A = k \cdot \frac{A^* \cdot I}{N_A} \cdot \frac{B \cdot c_1 \cdot c_2}{A \cdot I + B \cdot c_1 \cdot c_2} \quad (4.21)$$

für die Beschreibung von photokatalytischen Gasreaktionen in einer zirkulierenden Wirbelschicht geeignet ist. Dies muß nicht zwingend so sein, da in der zirkulierenden Wirbelschicht die Belichtung des Katalysatormaterials im Vergleich zum Plattenreaktor auf eine andere Art und Weise abläuft. Zum einen wird im Plattenreaktor ein Verbund von TiO_2 -Teilchen bestrahlt, während in der ZWS Einzelteilchen belichtet werden. Zum anderen wird das Katalysatormaterial im Plattenreaktor permanent und in der zirkulierenden Wirbelschicht nur zeitweise bestrahlt, wobei die Verweilzeit der Katalysatorteilchen im Lichtfeld etwa eine Sekunde beträgt.

Wie in Kapitel 3.3 bereits erwähnt, ist es zweckmäßig, die Katalysatormasse als Bezugsgröße für die Reaktionsgeschwindigkeit zu wählen, wenn die Reaktion in der zirkulierenden Wirbelschicht durchgeführt wurde. Daher wird die ermittelte kinetische Gleichung (4.21) durch die Einführung eines neuen Parameters F , der A^* ersetzt, modifiziert. F ist definiert durch

$$F = O_m \cdot A^* \quad (4.41)$$

wobei O_m für die spezifische Oberfläche eines Katalysatorkorns steht. Daraus folgt ein analoges Geschwindigkeitsgesetz mit einer auf die Katalysatormasse bezogenen Reaktionsgeschwindigkeit:

$$r_m = k \cdot \frac{F \cdot I}{N_A} \cdot \frac{B \cdot c_1 \cdot c_2}{A \cdot I + B \cdot c_1 \cdot c_2} \quad (4.42)$$

Um den Einfluß der Ammoniakkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen NH_3 -Oxidation durch Sauerstoff an Titandioxid in einer zirkulierenden Wirbelschicht zu untersuchen, wurde eine Meßreihe durchgeführt, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit im stationären Zustand als Funktion der Ammoniakkonzentration im Ablauf $c_{\text{NH}_3}^E$ bestimmt wurde. Der Gehalt der Überschußkomponente Sauerstoff wurde mit $x_{\text{O}_2}^0 = 12 \text{ Vol.-%}$ ($c_{\text{O}_2}^0 = 5,4 \text{ mol/m}^3$) konstant gehalten, während der Ammoniakgehalt im Zulauf im Bereich von 100 bis 3000 ppm ($c_{\text{NH}_3}^0 = 0,5 - 13,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/m}^3$) variiert wurde. Als Katalysatormaterial wurden 8 g Titandioxid (Hombifine N, F9428/7; Korngrößenfraktion: $d_{\text{Korn}} = 160 - 200 \text{ }\mu\text{m}$; BET-Oberfläche = $110 \text{ m}^2/\text{g}$) verwendet. Der Reaktor wurde bei der Hahnstellung 4 mit einem Pumpvolumenstrom von 65 l/min und einer Reaktionstemperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ betrieben. Der Reaktionsgasvolumenstrom betrug 500 ml/min. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dabei gemäß Gleichung (3.6) ermittelt. Die Ergebnisse der Meßreihe im Reaktionssystem $\text{NH}_3/12 \text{ Vol.-% O}_2/\text{N}_2/\text{TiO}_2$ sind in Abbildung 4.20 graphisch dargestellt.

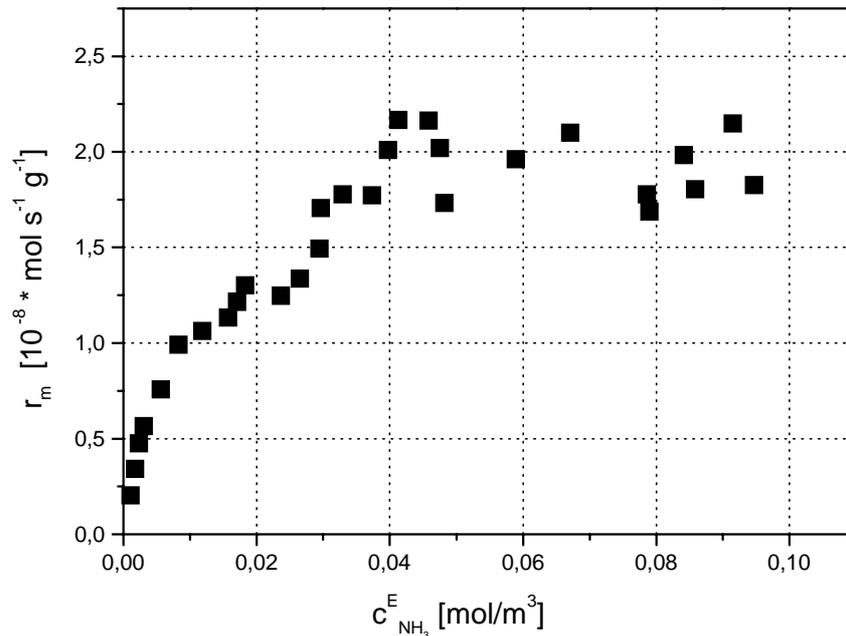


Abb. 4.20 Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der NH_3 -Konzentration

Die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Ammoniak-Oxidation steigt im Bereich von 0 bis $0,01 \text{ mol/m}^3$ Ammoniak sehr stark an und wird ab einer Konzentrationen von $0,04 \text{ mol/m}^3$ unabhängig von der NH_3 -Konzentration. Dieser Grenzwert ist die unter den gewählten Reaktionsbedingungen maximale Reaktionsgeschwindigkeit.

Um zu überprüfen, ob die Reaktionsgeschwindigkeit dem Zeitgesetz folgt, formt man Gleichung (4.42) um:

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{r_m} = \frac{N_A}{k} \cdot \frac{A}{F} \cdot \frac{1}{B} + \frac{N_A}{k \cdot F} \cdot \frac{1}{I} \cdot c_1 \cdot c_2 \quad (4.43)$$

Die Brauchbarkeit des Modells ist durch Auftragen von $c_1 \cdot c_2 / r_m$ gegen $c_1 \cdot c_2$ zu prüfen.

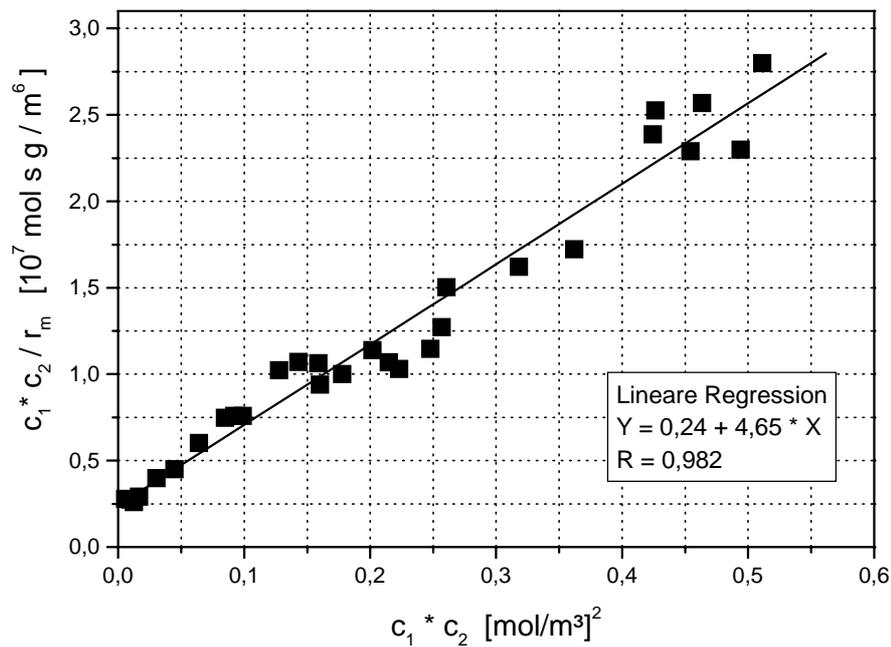


Abb. 4.21 $c_1 \cdot c_2 / r_m$ als Funktion von $c_1 \cdot c_2$

Wie Abbildung 4.21 verdeutlicht, läßt sich die photokatalytische Ammoniakoxidation durch Sauerstoff in einer zirkulierenden Wirbelschicht unter den genannten Reaktionsbedingungen mit Hilfe der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (4.42) beschreiben.

4.6.2 Einfluß des Feststoffgehaltes und der Partikelgröße

Die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Ammoniakoxidation in der zirkulierenden Wirbelschicht ist u.a. von der belichteten Katalysatoroberfläche und damit von der Photonenkonzentration im belichteten Reaktionsraum abhängig. Die lokale Photonenkonzentration kann in einem heterogenen System durch Schwächungsprozesse, d.h. Absorption, Streuung und Reflektion von Strahlung an den Titandioxid-Partikeln, stark variieren. Daher ist zu prüfen, ob es einen bestimmten Wert für den relativen Feststoffanteil $(1 - \epsilon)$ im Riser des Photoreaktors (s. Abb. 3.3 - 3.5) gibt, für den der Umsatz der photokatalytischen Reaktion ein Maximum erreicht. Man muß davon ausgehen, daß auf der einen Seite dieser Umsatzwert mit wachsender Katalysatormenge steigt, andererseits aber die Photonenkonzentration durch Schwächungsprozesse im Reaktor mit zunehmendem Feststoffanteil abnimmt. ϵ bedeutet dabei den Anteil des freien Volumens im Reaktor, d.h. den Zwischenkornvolumenanteil im Riser und wird auch als Porosität oder Lückengrad bezeichnet.

Gesucht ist also der Umsatz der photokatalytischen Reaktion als Funktion des Feststoffanteils. Eine geeignete Methode zur Ermittlung des Feststoffanteils $(1 - \epsilon)$ ist die Durchstrahlung des Risers (s. Abb. 3.4) mit einem Rotlicht-Strahl im Betriebszustand der zirkulierenden Wirbelschicht [32]. Bei den Licht-Transmissionsmessungen wird die Intensitätsabnahme des Lichtstrahls mit Hilfe einer Photodiode bestimmt. Legt man für die Schwächung der Lichtintensität I längs der radialen Ortskoordinate x folgende Gleichung zugrunde,

$$-dI = \alpha \cdot I \cdot dx \quad (4.44)$$

so erhält man durch Integration das Lambert-Beer'sche Gesetz:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot x} \quad (4.45)$$

Darin steht α für den Schwächungskoeffizienten, I für die Intensität an der Stelle x und I_0 für die Intensität an der Stelle $x = 0$. Aus dem Schwächungskoeffizienten α läßt sich der Feststoffanteil im Riser des Wirbelschicht-Reaktors ermitteln, der für die Intensitätsabnahme des Lichts $(I_0 - I_L)$ beim Durchstrahlen der Strecke L verantwortlich ist. Jutka [71] hat

gezeigt, daß der Koeffizient α linear vom Feststoffanteil abhängt und dem mittleren Teilchendurchmesser \bar{d}_p umgekehrt proportional ist. Es gilt:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)}{\bar{d}_p} \quad (4.46)$$

Einsetzen der Gleichung (4.46) in (4.45) ergibt:

$$(1 - \varepsilon) = -\ln\left(\frac{I_L}{I_0}\right) \cdot \frac{\bar{d}_p}{L \cdot \alpha_0} \quad (4.47)$$

Geht man davon aus, daß jedes auf ein Katalysatorpartikel treffende Photon absorbiert wird, wie das z.B. beim Bestrahlen von TiO_2 -Partikeln mit UV-Licht annähernd der Fall ist, so folgt aus geometrischen Überlegungen für α_0 aus Gl. (4.46) der Wert 1,5 [71]. Die Licht-Transmissionsmessungen zur Bestimmung des Feststoffanteils im Riser werden jedoch mit Rotlicht durchgeführt, welches vom TiO_2 kaum absorbiert wird, so daß α_0 in diesem Fall durch Transmission und Mehrfach-Reflexion vermindert wird. Daher wird α_0 mittels einer Kalibrierung mit der kleinsten verwendeten Kornfraktion ($\bar{d}_p = 102 \mu\text{m}$) festgelegt. Dabei werden für verschiedene Hahnstellungen (vgl. Tab. 3.1) und damit für unterschiedliche Feststoffanteile im Riser des Wirbelschicht-Reaktors mit Hilfe der Licht-Transmissionsmessungen I_L und I_0 ermittelt sowie $(1 - \varepsilon)$ durch Verwendung der Gleichungen (4.48) bis (4.50) berechnet:

Nach Weidner [72] läßt sich im stationären Zustand bei geringen Feststoffanteilen folgender Zusammenhang finden:

$$(1 - \varepsilon) = \frac{\dot{V}_{Fest}}{\dot{V}_{Gas} \cdot \left(1 - \frac{v_P}{v_G}\right)} \quad (4.48)$$

\dot{V}_{Fest} bzw. \dot{V}_{Gas} bezeichnen den Feststoff- bzw. Gasvolumenstrom und v_G steht für die Gasgeschwindigkeit im Riser. Die Geschwindigkeit der Teilchen im Riser v_P läßt sich nach Richardson und Zaki [73] mit Hilfe der Sinkgeschwindigkeit w_S berechnen. In guter Näherung gilt für kleine Teilchen sowie unter Vernachlässigung von Teilchen/Teilchen- und Teilchen/Wand-Wechselwirkungen:

$$v_P = v_G - w_S \quad (4.49)$$

Nach Grassmann [74] gilt für die Sinkgeschwindigkeit w_S im Stokes-Bereich für geringe Reynolds-Zahlen:

$$w_S = \frac{(\rho_P - \rho_G) \cdot g}{18\eta} \cdot \bar{d}_P^2 \quad (4.50)$$

Hierin bezeichnet ρ die Dichte, g die Erdbeschleunigung und η die dynamische Viskosität des Gases. Mit $\rho_P = 1400 \text{ kg/m}^3$, $\rho_G = 1,3 \text{ kg/m}^3$, $g = 9,81 \text{ m/s}^2$, $\bar{d}_P = 102 \text{ }\mu\text{m}$ und $\eta = 0,0182 \text{ mPas}$ ergibt sich eine Sinkgeschwindigkeit von $w_S = 0,44 \text{ m/s}$. Die Gasgeschwindigkeit im Riser v_G läßt sich aus dem mit Hilfe eines Schwebekörperdurchflußmessers (s. Abb. 3.3, Punkt 3) ermittelten Gasvolumenstrom ($\dot{V}_{Gas} = 65 \text{ l/min}$) bestimmen, indem man \dot{V}_{Gas} durch den Querschnitt des Risers dividiert, dessen Durchmesser L 3 cm beträgt. Für die Gas- bzw. Teilchengeschwindigkeit im Riser ergeben sich somit die Werte $v_G = 1,5 \text{ m/s}$ bzw. $v_P = 1,06 \text{ m/s}$ (vgl. Gl. 4.49). Die Feststoffvolumenströme \dot{V}_{Fest} ergeben sich aus den Feststoffströmen \dot{m} , die in Tab. 3.1 aufgeführt sind, indem man \dot{m} durch die Partikeldichte dividiert. So erhält man schließlich die Feststoffanteile $(1 - \epsilon)$ im Riser des Wirbelschicht-Reaktors bei unterschiedlichen Hahnstellungen für die Kornfraktion mit dem kleinsten Partikeldurchmesser von $\bar{d}_P = 102 \text{ }\mu\text{m}$ (vgl. Gl. 4.48 und s. Tab. 4.1). Eine Abhängigkeit des Feststoffanteils von der Riserhöhe wird dabei nicht berücksichtigt.

	\dot{m}_{Fest} [g/s]	\dot{V}_{Fest} [cm ³ /s]	$(1 - \epsilon)$	$-\ln(I_L/I_0)$
Hahnstellung 1	6,23	4,45	0,00593	0,2709
Hahnstellung 2	2,59	1,85	0,00246	0,1574
Hahnstellung 3	1,33	0,95	0,00126	0,0751
Hahnstellung 4	0,86	0,61	0,00081	0,0504

Tab. 4.1 Daten der Kornfraktion $\bar{d}_P = 102 \text{ }\mu\text{m}$ zur Bestimmung von α_0 (vgl. Tab. 3.1)

Durch Auftragen der experimentell bestimmten Werte $\ln(I_L/I_0)$ gegen die berechneten Daten $(1 - \epsilon)$ läßt sich aus der Steigung bei bekanntem L und \bar{d}_p für α_0 ein Wert von 0,22 bestimmen (vgl. Gl. 4.47). Aus Abb. 4.22 ist ersichtlich, daß die Näherungen, die zu den Gleichungen (4.48) bis (4.50) führen, für die Hahnstellung 1, d.h. für hohe Feststoffanteile, nicht gültig sind. Daher wird der Punkt (0,00593/0,2709) für die Bestimmung von α_0 nicht herangezogen.

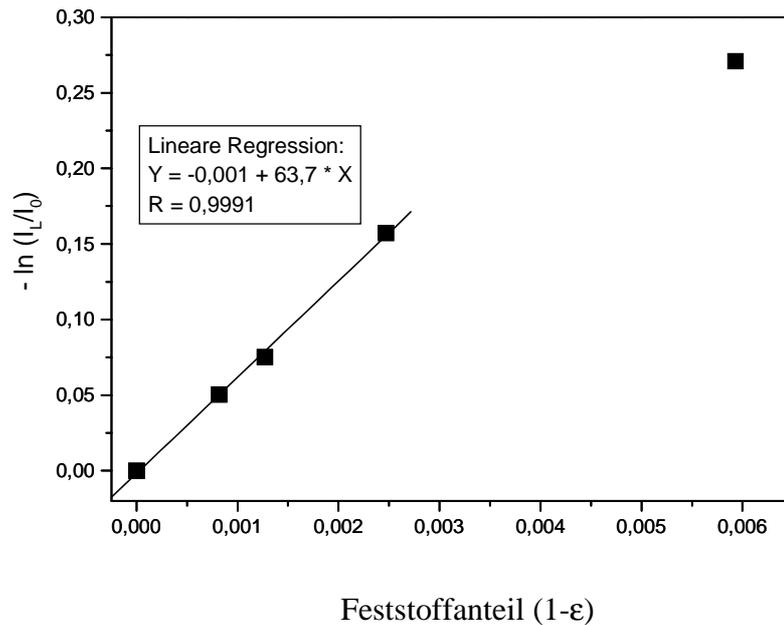


Abb. 4.22 Experimentell ermittelte Werte $-\ln(I_L/I_0)$ als Funktion der berechneten Feststoffanteile für die Kornfraktion mit dem kleinsten Partikeldurchmesser von $\bar{d}_p = 102 \mu\text{m}$ zur Bestimmung von α_0 gemäß Gl. (4.47)

Bei Kenntnis von α_0 läßt sich dann mit Hilfe der Gleichung (4.47) der Feststoffanteil $(1 - \epsilon)$ aller verwendeten Korngrößen aus der Lichtschwächung ermitteln (s. Tab. 4.2). In Kapitel 3.1.2 wurde erläutert, daß sich unterschiedliche Feststoffanteile im Riser des Wirbelschicht-Reaktors bei gleichbleibender Umpumpgeschwindigkeit des Gases durch den Hahn am Vorratsbehälter einstellen lassen. Da der Feststoffanteil im Riser eine Funktion der Reaktorhöhe ist, wird ein mittlerer Feststoffanteil im belichteten Riservolumen für verschiedene Hahnstellungen und Korngrößenfraktionen ermittelt. Der arithmetische Mittelwert ergibt sich aus den Licht-Transmissionsmessungen, die in 6 verschiedenen Höhen des Risers durchgeführt wurden, wobei die Meßpunkte äquidistant zueinander sind. Eine

ausführliche Erläuterung der Methode zur Bestimmung des Feststoffanteils $(1-\varepsilon)$ mit Hilfe von Licht-Transmissionsmessungen findet sich bei Krüchel [32].

mittlere Korngröße \bar{d}_p [μm]	Hahnstellung 1	Hahnstellung 2	Hahnstellung 3	Hahnstellung 4
102	$(1-\varepsilon) = 0,0059$	$(1-\varepsilon) = 0,0024$	$(1-\varepsilon) = 0,0012$	$(1-\varepsilon) = 0,0008$
142	$(1-\varepsilon) = 0,0073$	$(1-\varepsilon) = 0,0061$	$(1-\varepsilon) = 0,0017$	$(1-\varepsilon) = 0,0009$
180	$(1-\varepsilon) = 0,0093$	$(1-\varepsilon) = 0,0081$	$(1-\varepsilon) = 0,0037$	$(1-\varepsilon) = 0,0020$
240	$(1-\varepsilon) = 0,0089$	$(1-\varepsilon) = 0,0088$	$(1-\varepsilon) = 0,0073$	$(1-\varepsilon) = 0,0057$

Tab. 4.2 Mittlerer Feststoffanteil $(1-\varepsilon)$ für unterschiedliche Kornfraktionen bei verschiedenen Hahnstellungen

Hoch expandierte Gas-Feststoff-Systeme besitzen ein relatives Zwischenkornvolumen von $\varepsilon > 0,8$. Technisch von Bedeutung sind dabei vor allem die „pneumatische Förderung“ (PF) sowie die „zirkulierende Wirbelschicht“ (ZWS) [75].

Die pneumatische Förderung der Feststoffteilchen liegt bei geringer Feststoffbeladung und hohen Gasgeschwindigkeiten im Reaktor vor. Die Verweilzeit der Feststoffteilchen liegt im Sekundenbereich und kleiner, während das Gas nur Sekundenbruchteile im Reaktor verweilt [69]. Die PF ist gekennzeichnet durch Feststoffvolumenanteile $(1 - \varepsilon)$ kleiner als 0,05, geringe Relativgeschwindigkeiten zwischen Gas und Feststoff sowie durch Plug-flow-Verhalten der Gasphase. Dieser Zustand wird auch mit den Begriffen Flugstaubwolke oder Transportreaktor bezeichnet.

In der zirkulierenden Wirbelschicht liegt eine gegenüber der pneumatischen Förderung erhöhte Feststoffbeladung im Reaktor vor, die durch eine hohe Feststoffrezirkulationsrate im System eingestellt werden kann und zu einem in charakteristischer Weise veränderten Strömungsverhalten des Feststoffes führt. In der ZWS besteht eine entmischte, vertikal-aufwärts gerichtete Gas/Feststoff-Strömung. Der Feststoff neigt dabei im Gegensatz zur pneumatischen Förderung zu einer teilweisen Rückvermischung. Daraus resultiert eine hohe Relativgeschwindigkeit mit erheblichen Reibungskräften zwischen Gas und Feststoff. Die starke Rückvermischung des Feststoffes erhöht dessen Verweilzeit im Reaktionssystem

($VWZ_{\text{Feststoff}} = \text{Minuten}$, $VWZ_{\text{Gas}} = \text{Sekunden}$). Der Volumenanteil des Feststoffes ($1 - \epsilon$) liegt in einer zirkulierenden Wirbelschicht in der Größenordnung von 0,03 bis 0,25.

Wird der ausgetragene Feststoff in nachgeschalteten Staubabscheidern aus dem Gasstrom abgetrennt und in den Reaktor zurückgeführt, so bezeichnet man den sich einstellenden Betriebszustand als zirkulierende Wirbelschicht oder ZWS.

Es handelt sich folglich bei dem in dieser Arbeit untersuchten System um eine Flugstaubwolke, die als zirkulierende Wirbelschicht betrieben wird.

Durch die Kenntnis des Feststoffanteils im Riser bei verschiedenen Kornfraktionen und Hahnstellungen wird es möglich, den Umsatz der photokatalytischen Ammoniakoxidation als Funktion des Feststoffanteils zu bestimmen. Die experimentelle Bestimmung wurde mit der Korngrößenfraktion $d_p = 160 - 200 \mu\text{m}$, d.h. $\bar{d}_p = 180 \mu\text{m}$ durchgeführt (s. Abb. 4.23).

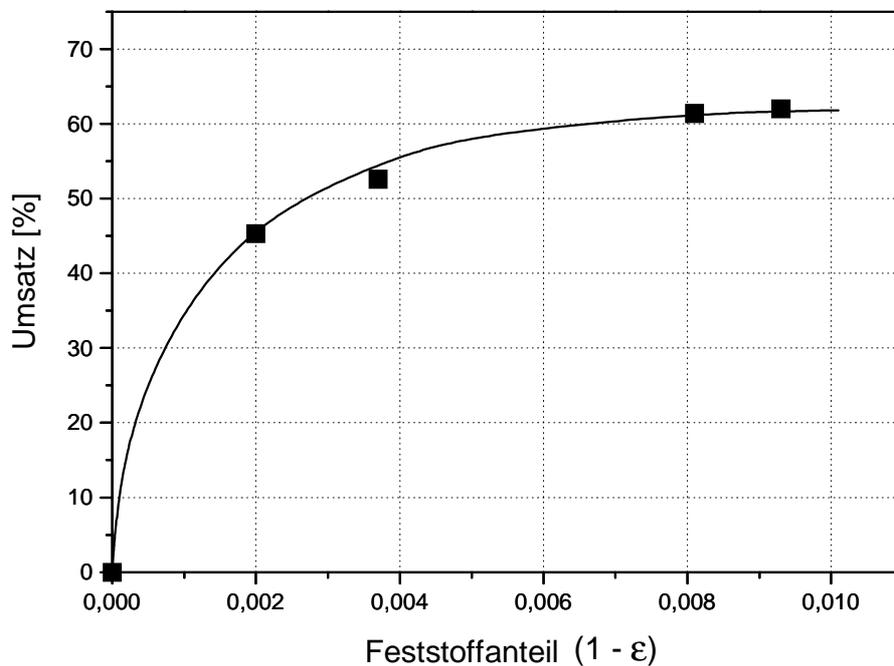


Abb. 4.23 Umsatz der photokatalytischen Ammoniakoxidation als Funktion des Feststoffanteils im Riser (Zirkulierende Wirbelschicht, gesamte Katalysatormasse (Hombifine N, F9428/7): 25 g, $\bar{d}_p = 180 \mu\text{m}$, Lampen: TL 8W/08, $x_{\text{O}_2}^0 = 10 \text{ Vol.-%}$, $x_{\text{NH}_3}^0 = 1600 \text{ ppm}$, $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$, $T_R = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Der Umsatz der photokatalytischen Ammoniakoxidation strebt in Abhängigkeit vom Feststoffanteil einem Grenzwert entgegen. Durch eine weitere Erhöhung des Feststoffgehalts im Reaktionsraum kann der Umsatz nicht weiter gesteigert werden. Offenbar wird ab einem Feststoffanteil von 0,01 die zur Verfügung gestellte Lichtmenge optimal genutzt. Diese Lichtmenge ist unter den gegebenen Bedingungen in der Lage, eine bestimmte Anzahl an Elektron/Loch-Paaren zu generieren, falls die Photonen ein Halbleiterkorn treffen. Ab einem Feststoffanteil von 0,01 ist die Wahrscheinlichkeit für ein solches Treffen gleich 1 und kann naturgemäß durch Erhöhung des Feststoffgehaltes nicht vergrößert werden. Bleibt der Umsatz mit steigendem Feststoffgehalt maximal, so folgt daraus, daß die Vermischung der Feststoffteilchen mit dem Abgas sehr hoch ist. Bei sehr hohem Feststoffanteil ist die Lichteindringtiefe längs der radialen Ortskoordinate gering, so daß der Umsatz nur dann maximal bleibt, wenn es zu keiner Verarmung an Eduktkomponenten in der belichteten Randschicht des Risers kommt.

Ausgehend von dem Geschwindigkeitsgesetz (4.42) ergibt sich bei der mathematischen Beschreibung eines photokatalytischen Prozesses in einer Wirbelschicht das Problem der Bestimmung der Lichtintensität. Wird ein zylindrischer Reaktor, in dem sich eine Wirbelschicht bestehend aus Abgas und Katalysatorpartikeln befindet, von außen durch konzentrisch um den Reaktor angeordnete UV-Lampen bestrahlt (vgl. Abb. 3.5), so wird die Lichteindringtiefe und damit die lokale Photonenkonzentration durch die im Reaktor stattfindenden Schwächungsprozesse, d.h. Absorption und Reflektion, bestimmt. Für eine Beschreibung des photokatalytischen Prozesses mit Gl. (4.42) muß die Lichtintensität I als Funktion der radialen Ortskoordinate bekannt sein. Ein Modell zur Lösung dieses Problems ist das „Diffuse-Light“-Modell [77]. Das Modell wurde zur Beschreibung der Lichtintensitätsverteilung in einem zylindrischen Photoreaktor, der von einem elliptischen Reflektormantel umgeben ist, entwickelt (s. Abb. 4.24).

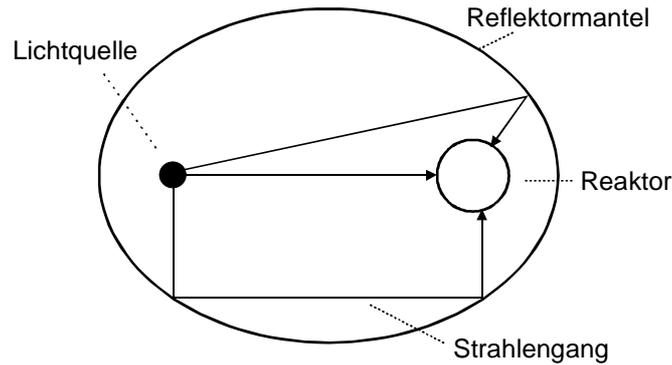


Abb. 4.24 Zylindrischer Reaktor mit elliptischem Reflektor [32]

Bei dem Modell wird davon ausgegangen, daß das eingestrahelte Licht nicht radial zum Mittelpunkt des Risers geleitet wird („Radial-Modell“), sondern diffus durch den Reaktor strahlt. Dieser Effekt wird durch Ungenauigkeiten des elliptischen Reflektormantels verstärkt. Jakob und Dranoff [90] fanden bei einer Untersuchung der Lichtintensitätsverteilung in einem zylindrischen Reaktor, bei der eine Photozelle an verschiedenen Stellen im Reaktor positioniert wurde, eine nahezu gleichmäßige Strahlungsverteilung im Reaktor bei Reaktorradien unter 6 mm. Da die hier verwendeten Leuchtstoffröhren diffuse Strahler sind und der Riser einen Radius von 15 mm besitzt, sollte das „Diffuse-Light“-Modell die Strahlungsverteilung im Riser in guter Näherung beschreiben. Für die Lichtintensität I als Funktion der dimensionslosen radialen Ortskoordinate z gilt somit [77]:

$$I(z) = \frac{I_0}{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} (e^{-\alpha R y'} + e^{-\alpha R y''}) d\varphi \quad (4.51)$$

R bezeichnet den Radius des Risers und I_0 die Lichtintensität an der inneren Reaktorwand. Der Koeffizient α ergibt sich aus Gleichung (4.46). y' steht für

$$y' = -z \cos \varphi + \sqrt{1 - z^2 \sin^2 \varphi} \quad (4.52)$$

und y'' für

$$y'' = z \cos \varphi + \sqrt{1 - z^2 \sin^2 \varphi} \quad (4.53)$$

In guter Näherung ist die Verteilung der Lichtintensität in axialer Richtung homogen (vgl. Kap. 3.5.1, Abb. 3.12), so daß sich durch Einsetzen von $I(z)$ in die Modellgleichung (4.42) die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der radialen Ortskoordinate z formulieren läßt:

$$r_m(z) = k \cdot \frac{F \cdot I(z)}{N_A} \cdot \frac{B \cdot c_1 \cdot c_2}{A \cdot I(z) + B \cdot c_1 \cdot c_2} \quad (4.54)$$

Gesucht ist nun der Umsatz U der photokatalytischen Reaktion als Funktion des Feststoffanteils. Der Umsatz ergibt sich anhand der Stoffbilanzgleichung des Reaktionssystems (3.6) durch Integration über das Volumen V :

$$U = \frac{c_1^0 - c_1^E}{c_1^0} = \frac{1}{\dot{V} c_1^0} \cdot \int_V dV \cdot (1 - \varepsilon) \rho_s \cdot r_m(z) \quad (4.55)$$

Mit

$$dV = 2\pi r \cdot L \, dr \quad (4.56)$$

und

$$z = \frac{r}{R} \Leftrightarrow r = Rz \quad (4.57)$$

folgt dann

$$dV = 2\pi L \cdot R^2 z \, dz \quad (4.58)$$

wobei L die Länge und R den Radius des Risers bezeichnen. Da das Riservolumen V_R durch

$$V_R = \pi R^2 L \quad (4.59)$$

definiert ist, resultiert folgende Modellgleichung für die Umsatzberechnung:

$$U = \frac{2(1-\varepsilon)V_R\rho_S}{\dot{V} \cdot c_1^0} \int_0^1 r_m(z) \cdot z \, dz \quad (4.60)$$

Durch numerische Lösung des Integrals in Gl. (4.60) läßt sich der Umsatz als Funktion des Feststoffgehaltes berechnen. Dazu müssen zunächst die Parameter k , A^* bzw. F sowie A und B aus Gl. (4.54) bestimmt werden. Die Parameter-Bestimmung kann einerseits unter Verwendung der Abb. 4.21 erfolgen – wie später gezeigt wird – oder andererseits mit Hilfe der experimentell ermittelten Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Ammoniak- und der Sauerstoffkonzentration im System $\text{NH}_3/10 \text{ Vol.-% O}_2/\text{N}_2/\text{TiO}_2/\text{Plattenreaktor}$ (s. Kap. 4.1, Abb. 4.2) durchgeführt werden. Die Parameter-Bestimmung anhand der Untersuchung im Plattenreaktor hat den Vorteil, daß die Lichtintensität I auf der Katalysatorplatte bekannt ist. Allerdings erfolgte die Untersuchung im Plattenreaktor bei einer Reaktionstemperatur von $T_R = 40 \text{ }^\circ\text{C}$. Da die Geschwindigkeit der photokatalytischen Ammoniakoxidation jedoch kaum von der Temperatur abhängt (vgl. Kap. 4.5), ist die Verwendung der kinetischen Parameter für die Umsatzberechnung der in der ZWS bei $T_R = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführten Reaktion im Rahmen der Meßgenauigkeit berechtigt. In Abb. 4.2 ist $c_1 c_2 / r_A$ als Funktion von $c_1 c_2$ dargestellt. Aus Ordinatenabschnitt und Steigung der Regressionsgeraden lassen sich gemäß Gl. (4.22) die Parameter bestimmen:

$$\frac{N_A}{k \cdot A^*} \cdot \frac{1}{I} = 16270,5 \frac{\text{s} \cdot \text{m}^2}{\text{mol}} \quad (4.61)$$

$$\frac{N_A}{k} \cdot \frac{A}{A^*} \cdot \frac{1}{B} = 210,5 \frac{\text{mol} \cdot \text{s}}{\text{m}^4} \quad (4.62)$$

Durch Einsetzen von N_A und $I = 62 \text{ W/m}^2$ (s. Kap. 3.5.1, Abb. 3.14) folgt aus Gl. (4.61):

$$\frac{1}{k \cdot A^*} = 1,67 \cdot 10^{-18} \text{ W s} \quad (4.63)$$

In Kap. 4.6.1 wurde erläutert, daß die Modellgleichung für r_m (4.42) den Parameter F enthält, der A^* aus Gl. (4.21) ersetzt. Daher wird $k \cdot A^*$ mit der spezifischen Kugeloberfläche O_m eines Katalysatorkorns multipliziert, um einen Wert für $k \cdot F$ zu erhalten. Mit der Katalysatordichte

$\rho_s = 1,4 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ und dem mittleren Partikelradius des in der Wirbelschicht eingesetzten Katalysatormaterials $r = 90 \text{ }\mu\text{m}$ folgt:

$$O_m = \frac{O}{\rho_s \cdot V} = \frac{3}{\rho_s \cdot r} = 2,38 \cdot 10^{-2} \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \quad (4.64)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{k \cdot F} = \frac{1}{k \cdot A^* \cdot O_m} = 7,02 \cdot 10^{-17} \frac{\text{Ws} \cdot \text{g}}{\text{m}^2} \quad (4.65)$$

Durch Einsetzen von N_A und $k \cdot A^*$ in Gl. (4.62) folgt:

$$A = 2,08 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}^2}{\text{W} \cdot \text{m}^4} \cdot B \quad (4.66)$$

Weiterhin ist $c_1^0 = c_{NH_3}^0 = 7,14 \cdot 10^{-2} \text{ mol/m}^3$, $c_2 = c_{O_2} = 4,5 \text{ mol/m}^3$, $c_1 \cdot c_2 = 0,225 \text{ mol}^2/\text{m}^6$, $\dot{V} = 8,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, $V_R = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$, $\rho_s = 1,4 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, I_0 (UVA-Integral) = $2,0 \text{ W/m}^2$ (s. Kap. 3.5.1, Abb. 3.13), $\bar{d}_p = 180 \text{ }\mu\text{m}$, $R = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$, $L = 3 \cdot 10^{-2} \text{ m}$, $\alpha \cdot R = 125 \cdot (1 - \varepsilon)$.

Der Wert für $\alpha \cdot R$ ergibt sich aus Gleichung (4.46) und dem Radius R des Risers. Unter der Voraussetzung, daß jedes auf ein Katalysatorteilchen treffende Photon aus dem UVA-Wellenlängenbereich absorbiert wird, folgt aus geometrischen Überlegungen für α_0 der Wert 1,5 [71]. Durch Einsetzen der Werte in die Gleichungen (4.51), (4.54) und (4.60) und numerische Integration mit Hilfe eines Computerprogramms läßt sich der Umsatz als Funktion des Feststoffanteils berechnen und mit den experimentell ermittelten Werten aus Abb. 4.23 vergleichen (s. Abb. 4.25). Den Parametern A und B können dabei unter Berücksichtigung der Gl. (4.66) beliebige Beträge zugeordnet werden, da nur das Verhältnis A/B – nicht aber die Beträge – den Kurvenverlauf beeinflussen.

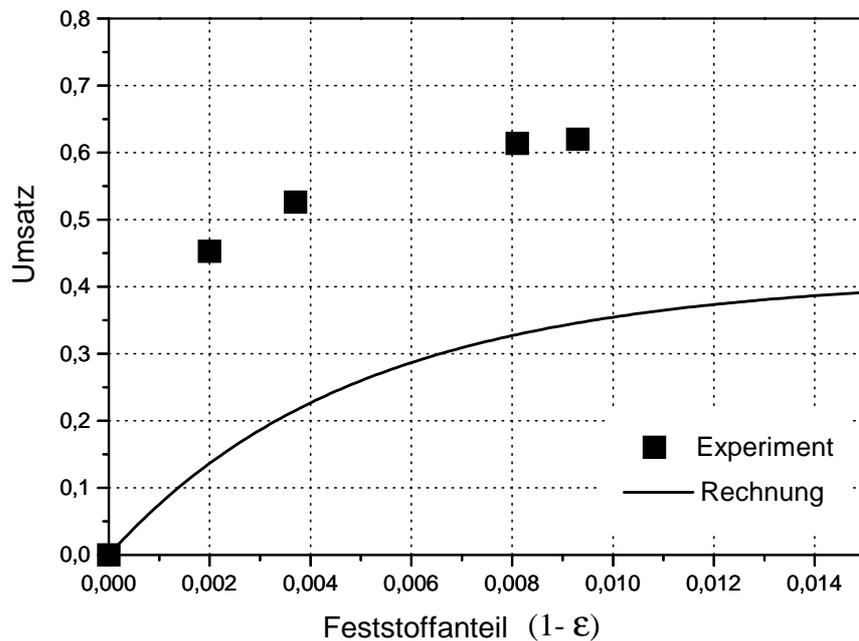


Abb. 4.25 Umsatz der photokatalytischen Ammoniakoxidation als Funktion des Feststoffanteils; Vergleich von Experiment und Modellrechnung

Wie man der Gegenüberstellung von Rechnung und Experiment in Abb. 4.25 entnimmt, beschreibt die Modellgleichung (4.60) den Verlauf der experimentellen Meßwerte nicht zufriedenstellend.

Geht man bei der Frage nach der Ursache für die Unzulänglichkeit der Modellrechnung davon aus, daß das verwendete „Diffuse-Light“-Modell (Gl. 4.51) die Verteilung der Lichtintensität im Reaktor zutreffend wiedergibt, muß die Ursache in der Ungenauigkeit der Parameter liegen. Aus Abb. 4.25 ist erkennbar, daß sich der Umsatz bei hohen Feststoffgehalten etwa um den Faktor 1,7 zwischen Rechnung und Experiment unterscheidet. Da eine Erhöhung der Faktoren I_0 in Gl. (4.51) und $k \cdot F$ in Gl. (4.54) zu einer Verschiebung der Kurve zu größeren Umsatzwerten führt, ist hier möglicherweise die Ursache für die im Vergleich zum Experiment zu geringen Umsatzwerte zu finden. Der Wert für die Lichtintensität an der inneren Riserwand I_0 ergibt sich aus den Abb. 3.5 und 3.13. Aus Abb. 3.5 ist ersichtlich, daß der Abstand zwischen Lampe und Riserinnenwand 1,5 cm beträgt. Die entsprechende Lichtintensität ist der Abb. 3.13 zu entnehmen. Allerdings ist es aus praktischen Gründen nicht möglich, die Lichtintensität mit dem PDA-Spektrometer in einem Abstand von 1,5 cm zum Reflektor mit 3 Lampen zu messen. Daher wurde für I_0 der Wert $2,0 \text{ W/m}^2$ eingesetzt,

der bei der Bestrahlung mit einer Lampe gemessen wird. Somit könnte die Ungenauigkeit des I_0 -Wertes für die im Vergleich zum Experiment zu geringen Umsatzwerte der Modellrechnung verantwortlich sein.

Der Wert $k \cdot F$ ergibt sich aus dem Produkt $k A^* \cdot O_m$, wobei O_m die mittlere, spezifische Oberfläche eines nicht-porösen Katalysatorkorns bezeichnet (vgl. Gl. 4.65). Allerdings haben sowohl die Eduktgase als auch das Licht eine gewisse Eindringtiefe in das poröse Katalysatormaterial des Experiments (Hombifine N, F9428/7), so daß die tatsächliche Reaktionsoberfläche größer ist als bei einem nicht-porösen Katalysatorkorn. Dieser Einfluß auf den Umsatz ist nur schwer abzuschätzen, zumal bei der Bestimmung von $k \cdot A^*$ mit dem Plattenreaktor (Katalysatormaterial: Hombifine N, F9428/1) die Reaktionsgeschwindigkeit r_A auf die Fläche der Katalysatorplatte bezogen wird und somit ebenfalls von einer nicht-porösen Oberfläche ausgegangen wird. Zudem muß man davon ausgehen, daß $k \cdot F$ eine Funktion des Feststoffanteils ist. Bei geringen Feststoffanteilen sollte $k \cdot F$ größer sein als bei hohen Feststoffanteilen, da bei geringen Feststoffanteilen die Lichteindringtiefe in den Reaktionsraum größer ist. Die Berücksichtigung dieser Abhängigkeit in der Modellrechnung würde zu höheren Umsätzen bei geringen Feststoffanteilen und damit zu einer besseren Übereinstimmung von Experiment und Modellrechnung führen. Diese Problematik wird am Ende des Kapitels eingehender diskutiert.

Weiterhin ist aus Abb. 4.25 ersichtlich, daß die Umsatzkurve des Experiments bei geringen Feststoffgehalten stärker steigt als die Umsatzkurve der Modellrechnung. Die Steilheit des Anstiegs in der Modellrechnung wird vom Faktor $\alpha \cdot R$, d.h. vom mittleren Teilchendurchmesser \bar{d}_p , bestimmt (vgl. Gl. 4.46). Und zwar folgt aus einer Verringerung des Teilchendurchmessers ein stärkerer Anstieg der Umsatzkurve. Im Experiment wurde die Korngrößenfraktion von 160 - 200 μm des Materials Hombifine N, F9428/7 verwendet (vgl. Tab. 3.4), so daß für den mittleren Teilchendurchmesser \bar{d}_p der Wert 180 μm in die Rechnung einzusetzen war, da die Verteilung der Korngrößen nicht genauer bekannt ist. Tatsächlich findet bei der Durchführung eines Experiments in einer zirkulierenden Wirbelschicht eine Klassierung der Korngrößen durch eine Windsichtung statt, so daß man davon ausgehen darf, daß im Mittel die Zirkulationsrate der kleineren Teilchen höher ist als jene der größeren Teilchen und somit der mittlere Teilchendurchmesser \bar{d}_p im Riser des Reaktors tatsächlich kleiner als 180 μm ist.

Erhöht man nun den I_0 -Wert um den Faktor 1,7 auf 3,5 W/m^2 , was im Rahmen der Meßgenauigkeit liegt (vgl. Abb. 3.13), und setzt für den mittleren Teilchendurchmesser \bar{d}_p

160 statt 180 μm ein, so ergibt sich eine wesentlich bessere Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment (s. Abb. 4.26).

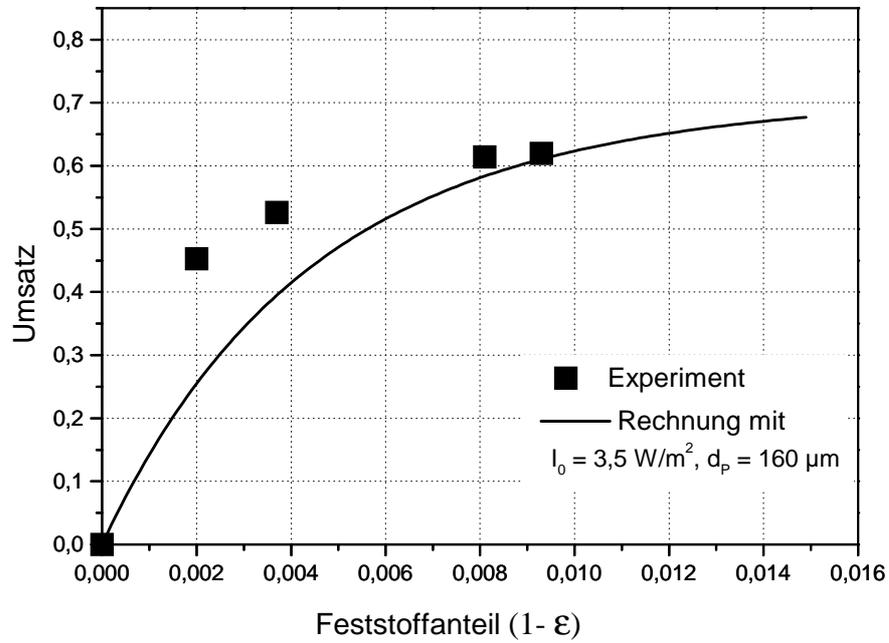


Abb. 4.26 Umsatz der photokatalytischen Ammoniakoxidation als Funktion des Feststoffanteils; Vergleich von Experiment und Modellrechnung

Um den Einfluß der Korngröße des Katalysatormaterials auf den Umsatz der photokatalytischen Ammoniakoxidation zu untersuchen, wurde der Umsatz als Funktion des Feststoffanteils für verschiedene Korngrößen bestimmt (s. Abb. 4.27).

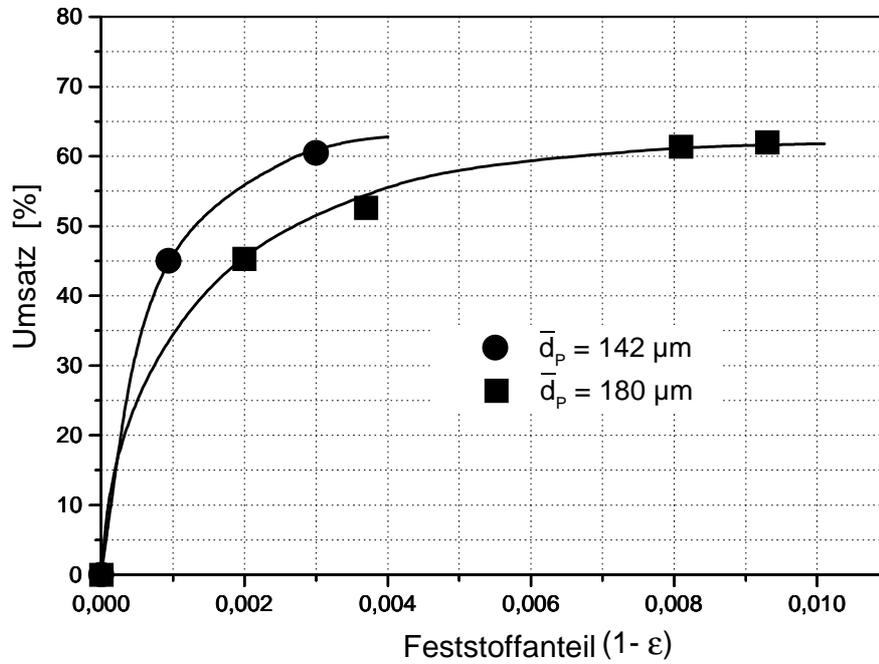


Abb. 4.27 Experimentell ermittelter Umsatz der photokatalytischen Ammoniakoxidation als Funktion des Feststoffanteils für verschiedene Korngrößen (Zirkulierende Wirbelschicht, gesamte Katalysatormasse (Hombifine N, F9428/7): 25 g, $T_R = 25^\circ\text{C}$, Lampen: TL 8W/08, $x_{\text{O}_2}^0 = 10 \text{ Vol.-%}$, $x_{\text{NH}_3}^0 = 1600 \text{ ppm}$, $\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$)

Die Umsatzkurve für die mittlere Korngröße von 142 μm weist bei kleinen Feststoffanteilen einen sehr steilen Anstieg auf. Anhand der Meßergebnisse kann nicht geklärt werden, ob für verschiedene Korngrößen bei hohen Feststoffanteilen unterschiedliche Umsätze erreicht werden. Es ist möglich, daß der Umsatz für die Korngröße 142 μm bereits bei einem Feststoffanteil von 0,003 seinen maximalen Wert erreicht hat und durch Erhöhung des Feststoffgehaltes nicht gesteigert werden kann. Im Rahmen der Meßgenauigkeit wäre somit der maximal erreichbare Umsatz unabhängig von der Korngröße.

An dieser Stelle stellt sich die Frage, welche Aussage das Reaktionsmodell zum Einfluß der Korngröße des Katalysatormaterials auf den Umsatz der Reaktion macht. Diesbezüglich sind in Abb. 4.28 die berechneten Umsatzkurven für die Korngrößen 142 und 180 μm dargestellt.

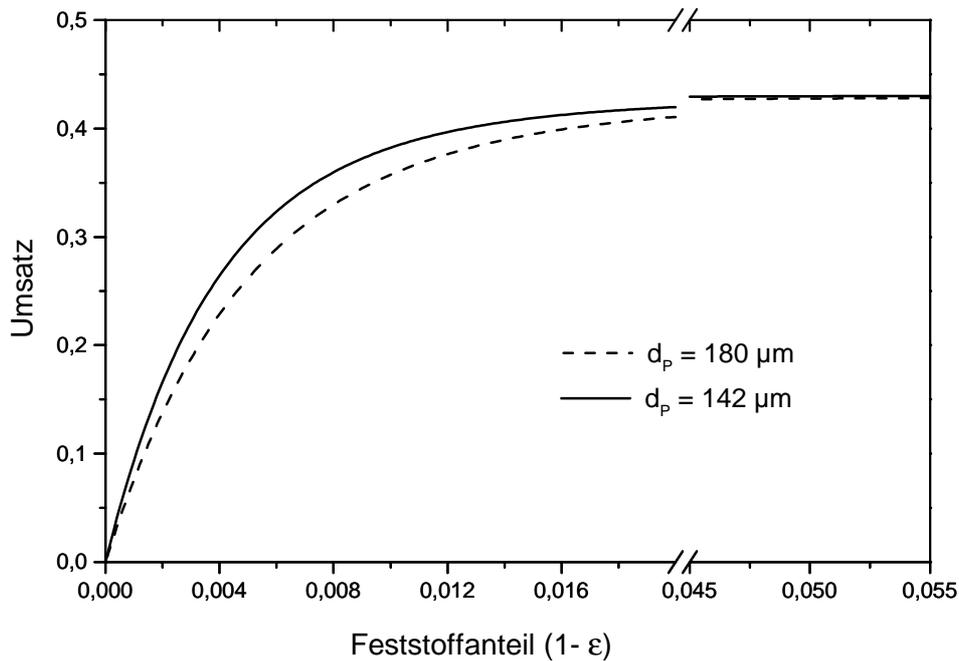


Abb. 4.28 Berechneter Umsatz als Funktion des Feststoffanteils für die Korngrößen 142 und 180 μm

Gemäß dem Reaktionsmodell hat eine Verkleinerung der Korngröße einen stärkeren Anstieg der Umsatzkurve bei sehr geringen Feststoffanteilen zur Folge. Bei sehr geringen Feststoffanteilen wird die Umsatzzunahme durch den Einsatz kleinerer Partikel durch das Modell korrekt wiedergegeben. So steigt der Umsatz durch Einsatz von Partikeln der Größe von 142 statt 180 μm z.B. bei den Feststoffanteilen 0,002 bzw. 0,003 sowohl im Experiment als auch in der Modellrechnung um den Faktor 1,24 bzw. 1,15. Bei größeren Feststoffanteilen, im betrachteten Fall bereits ab einem Feststoffanteil von 0,05 (s. Abb. 4.28), wird der Umsatz unabhängig von der Partikelgröße. Somit ist der bei sonst festen Reaktionsbedingungen maximal erreichbare Umsatz gemäß dem Reaktionsmodell unabhängig von der Partikelgröße des eingesetzten Katalysatormaterials.

Erwartungsgemäß beschreibt die Modellgleichung (4.60) den Verlauf der experimentellen Meßwerte bei Verwendung der Korngrößenfraktion $d_p = 125 - 160 \mu\text{m}$, d.h. $\bar{d}_p = 142 \mu\text{m}$ nicht zufriedenstellend, wie man der Gegenüberstellung von Rechnung und Experiment in Abb. 4.29 entnehmen kann.

Wählt man die gleiche Vorgehensweise wie oben, d.h. erhöht man den I_0 -Wert von 2,0 auf 3,5 W/m^2 und setzt für den mittleren Teilchendurchmesser \bar{d}_p den kleinsten Teilchendurchmesser der verwendeten Korngrößenfraktion, d.h. 125 statt 142 μm , ein, so bleibt die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment unbefriedigend (s. Abb. 4.29). Damit wird bestätigt, daß die Modellgleichung (4.60) den Verlauf der experimentellen Werte bei extrem geringen Feststoffanteilen nicht zufriedenstellend beschreibt.

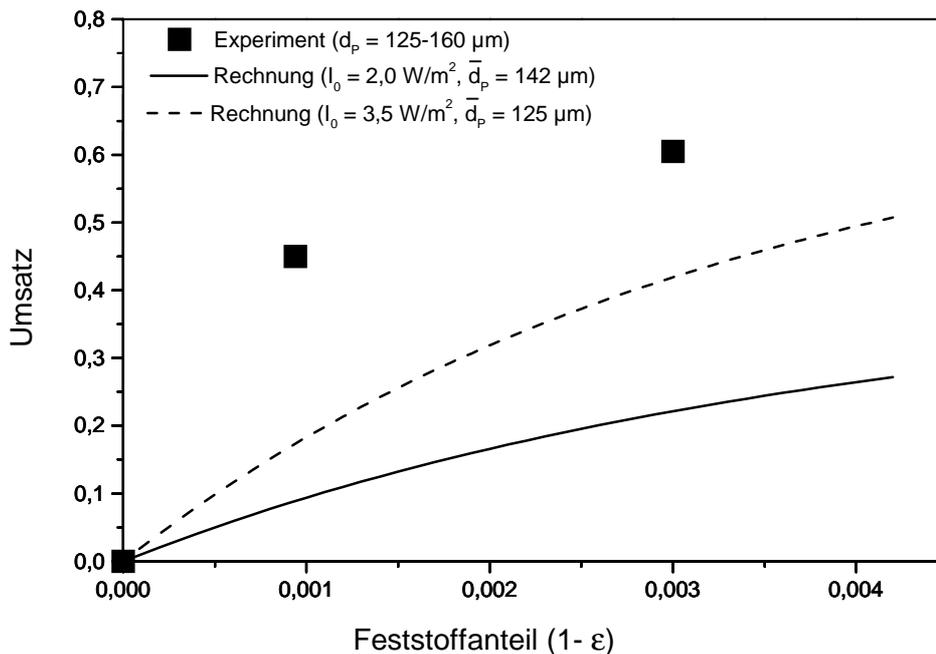


Abb. 4.29 Umsatz der photokatalytischen Ammoniakoxidation als Funktion des Feststoffanteils; Vergleich von Experiment und Modellrechnung

Als Resultat bleibt festzuhalten, daß das Modell (Gl. 4.60) den Verlauf der Meßwerte bei hohen Feststoffanteilen im Rahmen der Meßgenauigkeit zufriedenstellend beschreibt. Bei extrem geringen Feststoffanteilen liegt die Abweichung zwischen Rechnung und Messung jedoch außerhalb der Meßgenauigkeit. Zudem ist das Modell in der Lage, den Einfluß der Korngröße des Katalysatormaterials auf den Umsatz, der sich allem Anschein nach nur bei sehr niedrigen Feststoffanteilen bemerkbar macht, richtig wiederzugeben.

Somit kann das Modell zur Berechnung des maximal erreichbaren Umsatzes von photokatalytischen Reaktionen in Wirbelschichten als Funktion des Feststoffanteils verwendet werden. Dazu müssen allerdings – neben anderen, leicht zugänglichen Größen (s. Gl. 4.60) –

die Lichtintensität I_0 an der Innenwand des zylindrischen Photoreaktors, die Partikelgröße des Katalysatormaterials d_p sowie die Kinetik der photokatalytischen Reaktion hinreichend genau bekannt sein.

Um der Frage nach der Ursache für die Unzulänglichkeit der Modellrechnung bei geringen Feststoffanteilen nachzugehen, wird nun der Ausdruck $k \cdot F$ unter Verwendung der Abb. 4.21 bestimmt. Die dargestellte Untersuchung wurde mit der Korngrößenfraktion $d_{\text{Korn}} = 160 - 200 \mu\text{m}$ und der Hahnstellung 4 durchgeführt. Daraus folgt ein mittlerer Feststoffanteil von $(1-\varepsilon) = 0,002$ (vgl. Tab. 4.2). Geht man davon aus, daß die Katalysatorkörner im Mittel rund sind, so ergibt sich für die Schüttporosität ε

$$\varepsilon = \frac{V_R - N_p \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot r_p^3}{V_R} \quad (4.67)$$

wobei N_p die Anzahl der Katalysatorkörner und r_p deren mittleren Radius bezeichnet. Aus dem Feststoffanteil von 0,002 und dem mittleren Radius von $90 \mu\text{m}$ folgt für N_p die Zahl 124442. Aus der Multiplikation von N_p mit dem Teilchenvolumen und der Teilchendichte ($\rho_s = 1,4 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$) resultiert eine Katalysatormasse im Riser von $m_K = 0,53 \text{ g}$. Die experimentell ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit r_m , die in Abb. 4.20 als Funktion der NH_3 -Konzentration dargestellt ist, wurde anhand der Gl. (3.6) bestimmt, wobei als Katalysatormasse die gesamte Katalysatormasse ($m_K = 8 \text{ g}$), die sich im Wirbelschicht-Reaktor befindet, eingesetzt wurde. Daher wird die Reaktionsgeschwindigkeit nun auf die jetzt bekannte Katalysatormasse im Riser des Reaktors ($m_K = 0,53 \text{ g}$) bezogen und in der Form $c_1 \cdot c_2 / r_m$ als Funktion von $c_1 \cdot c_2$ aufgetragen (s. Abb. 4.30).

Andererseits läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit r_m unter Verwendung von

$$r_m = \frac{\dot{V} \cdot c_1^0}{m_K} \cdot U \quad (4.68)$$

berechnen, wobei U mittels der Modellgleichung (4.60) und der oben angegebenen Parameter für den Feststoffanteil von 0,002 in Abhängigkeit von $c_1 \cdot c_2$ bestimmt wird. Die berechnete

Reaktionsgeschwindigkeit r_m wird nachfolgend ebenfalls in der Form $c_1 \cdot c_2 / r_m$ als Funktion von $c_1 \cdot c_2$ aufgetragen und den experimentellen Werten gegenübergestellt (s. Abb. 4.30).

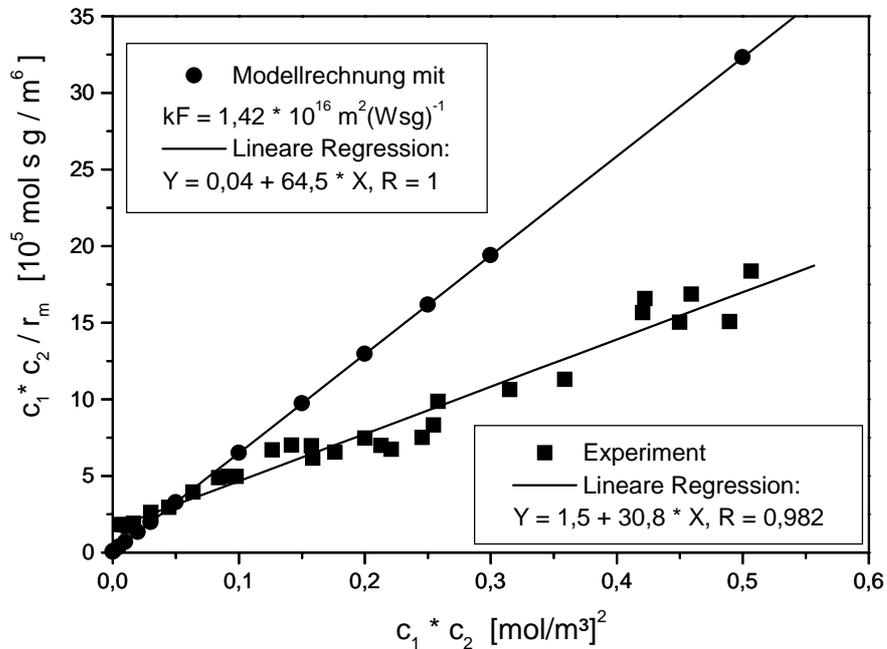


Abb. 4.30 Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit r_m ; dargestellt in der Form $c_1 \cdot c_2 / r_m$ als Funktion von $c_1 \cdot c_2$; Gegenüberstellung von Modellrechnung und Experiment für den Feststoffanteil von $(1-\epsilon) = 0,002$

Aus Abb. 4.30 ist erkennbar, daß die Steigungen der Regressionsgeraden um den Faktor $(64,5/30,8) = 2,09$ differieren. Da $k \cdot F$ im Nenner der Steigung steht (s. Gl. 4.43), führt eine Erhöhung von $k \cdot F$ um den Faktor 2,09 zu einer optimalen Anpassung der Modellrechnung an das Experiment.

Setzt man nun den aus der graphischen Anpassung ermittelten Wert für $k \cdot F$ von $2,09 \cdot 1,42 \cdot 10^{16} \text{ m}^2(\text{Wsg})^{-1} = 2,97 \cdot 10^{16} \text{ m}^2(\text{Wsg})^{-1}$ in die Modellgleichung (4.60) ein und vergleicht die berechnete Umsatzkurve mit den experimentellen Umsatzwerten in Abhängigkeit vom Feststoffanteil, so ergibt sich eine innerhalb der Meßgenauigkeit zufriedenstellende Übereinstimmung bei geringen Feststoffanteilen (s. Abb. 4.31).

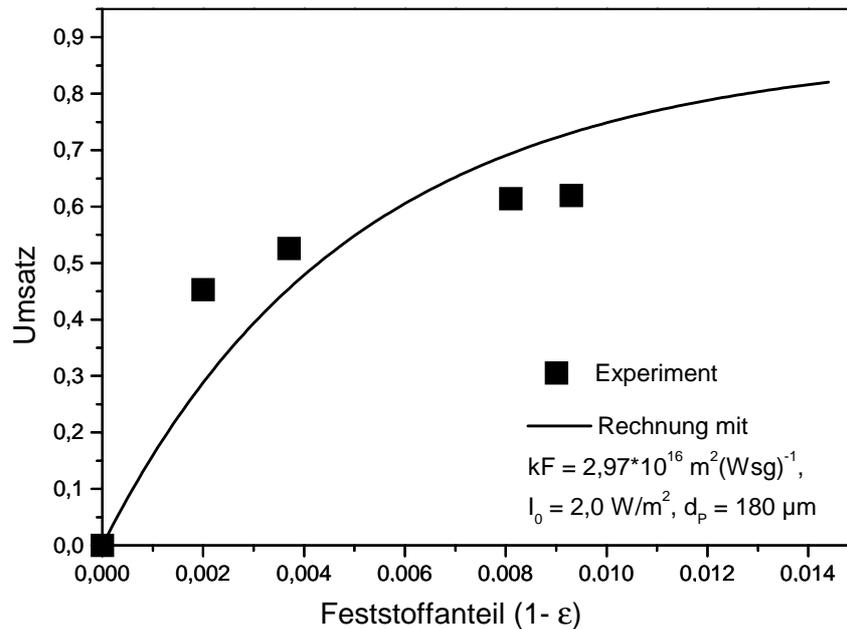


Abb. 4.31 Umsatz der photokatalytischen Ammoniakoxidation als Funktion des Feststoffanteils; Vergleich von Experiment und Modellrechnung

Bei höheren Feststoffanteilen sind die errechneten Umsätze allerdings zu hoch, was darauf hindeutet, daß $k \cdot F$ eine Funktion des Feststoffanteils ist. In die Modellrechnung (4.60) geht $k \cdot F$ als Konstante ein, so daß eine Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment über einen weiten Bereich des Feststoffanteils nicht gelingen kann.

In der Annahme, daß das verwendete „Diffuse-Light“-Modell (Gl. 4.51) die Verteilung der Lichtintensität im Reaktor zutreffend wiedergibt, und bei Kenntnis der Lichtintensität I_0 an der Innenwand des zylindrischen Photoreaktors sowie der Partikelgröße des Katalysatormaterials d_p , sollte also eine Vorhersage des Umsatzes als Funktion des Feststoffanteils mit Hilfe der Modellgleichung (4.60) dann gelingen, wenn $k \cdot F$ als Funktion des Feststoffanteils bekannt ist. $k \cdot F$ als Funktion des Feststoffanteils ist experimentell durch graphische Anpassung ermittelbar, indem die Reaktionsgeschwindigkeit r_m als Funktion der Eduktkonzentrationen ($r_m = f(c_1 \cdot c_2)$) bei verschiedenen Feststoffanteilen bestimmt wird (vgl. Abb. 4.20 und 4.21).

Die Untersuchung der photokatalytischen Ammoniakoxidation in einer zirkulierenden Wirbelschicht hat gezeigt, daß bereits bei sehr geringen Feststoffanteilen (z.B. $(1 - \epsilon) = 0,01$) der maximale Umsatz erreicht wird. Das bedeutet, daß zirkulierende Wirbelschichten für eine technische Anwendung von photokatalytischen Reaktionen nicht interessant sind, da nur relativ wenig Katalysatormasse einsetzbar ist. Zudem ist der Betrieb einer zirkulierenden Wirbelschicht in der Praxis technisch anspruchsvoll und daher nur unter großem Aufwand durchzuführen.

4.7 Stabilität des Photokatalysators

Bei photokatalysierten Reaktionen kann – wie allgemein bei heterogen katalysierten Reaktionen – eine Abnahme der Katalysatoraktivität mit zunehmender Betriebsdauer eintreten. Die wichtigsten Gründe hierfür lassen sich in drei Gruppen unterteilen:

- Verkleinerung der aktiven Oberfläche durch Sinterungs- und Rekristallisationsvorgänge. Dieser meistens durch erhöhte Temperaturen ausgelöste Vorgang der sogenannten Alterung drückt sich in einer Verkleinerung der aktiven Oberfläche aus.
- Belegung der Oberfläche mit Stoffen, die zu einer mechanischen Blockierung der katalytisch wirksamen Oberfläche führen (z.B. Staub, Kohlenstaub, Polymere, Schwefel).
- Vergiftung der Katalysatoroberfläche durch irreversible Adsorption einer chemischen Spezies (Katalysatorgifte), durch die das für die katalytische Reaktion erforderliche aktive Zentrum chemisch unwirksam wird. Typische Katalysatorgifte sind PH_3 , CO , COS , Halogene, Hg, Schwefel- und Arsenverbindungen.

4.7.1 Einfluß von Betriebszeit und Temperatur

Eine Abnahme der photokatalytischen Aktivität des verwendeten Titandioxids ist bei der photokatalytischen NH_3 -Oxidation im Reaktionssystem $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{TiO}_2$ über einen Zeitraum von 200 Stunden bei Reaktionstemperaturen kleiner als $60\text{ }^\circ\text{C}$ nicht festzustellen. Bei der photokatalytischen Ammoniak-Oxidation im System $\text{NH}_3/\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{TiO}_2$ wurde über einen Zeitraum von 100 Stunden ebenfalls keine Abnahme der photokatalytischen Aktivität beobachtet. Eine Veränderung des Materials durch die Bestrahlung mit UV-Licht (Photokorrosion) sowie eine irreversible Ablagerung von festen Reaktionsprodukten (z.B. Ammoniumnitrat) kann somit ausgeschlossen werden.

In einer Arbeit von Kösters [13] wurde der Einfluß der Temperatur auf die BET-Oberfläche von Hombifine N untersucht. Durch Erhitzen des Materials auf $200\text{ }^\circ\text{C}$ über eine Zeitdauer von 8 Stunden verringert sich die BET-Oberfläche von $320\text{ m}^2/\text{g}$ um 14 % auf $275\text{ m}^2/\text{g}$. Ab der Temperatur von $220\text{ }^\circ\text{C}$ sinkt die BET-Oberfläche linear mit der Temperaturerhöhung, um bei $430\text{ }^\circ\text{C}$ den Wert $40\text{ m}^2/\text{g}$ zu erreichen, der stabil gegen eine weitere Temperaturerhöhung ist.

4.7.2 Einfluß von Wasser, Kohlenwasserstoffe und Schwefeldioxid

In technischen Abluftreinigungsanlagen sind in der Regel Schadgasgemische – bestehend aus einer Hauptkomponente und mehreren Nebenbestandteilen – zu entsorgen. Daher wird der Einfluß weiterer Gasspezies wie Kohlenwasserstoffe, Schwefeldioxid und Wasser auf die Stabilität des Photokatalysators untersucht.

Um den Einfluß von Wasser, das häufig als Hauptbestandteil in Abluftströmen vorhanden ist, auf den Reaktionsablauf der photokatalytischen Ammoniak-Oxidation zu untersuchen, wurde der Trägergasstrom durch einen Wasserdampfsättiger geleitet, so daß der Wassergehalt im Eduktgasstrom 1,6 Vol.-% betrug. Ein Wassergehalt von 1,6 Vol.-% entspricht einer relativen Luftfeuchtigkeit von 77 % bei 20 °C. In Abb. 4.32 sind die Molenbruch-Verläufe der Komponenten Ammoniak und Wasser in Ab- und Anwesenheit von Wasser im Zulauf ($x_{H_2O}^0$) als Funktion der Zeit zu sehen.

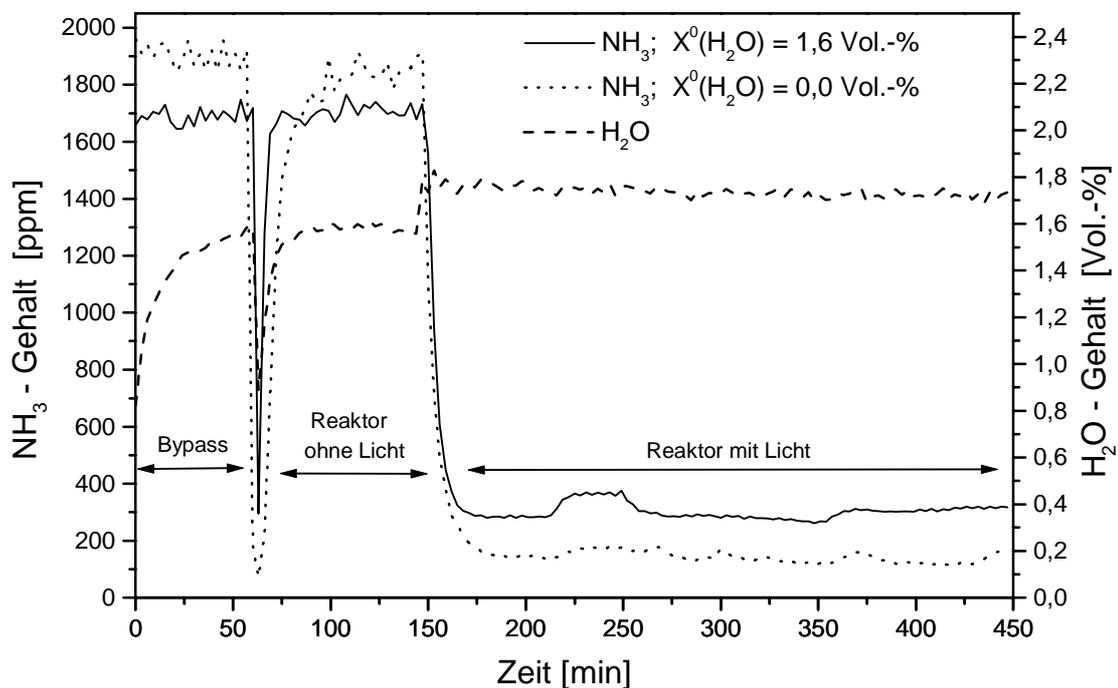


Abb. 4.32 Einfluß von Wasser auf die photokatalytische Ammoniakoxidation durch Sauerstoff (Plattenreaktor, Hombifine N, HPA 400S, $x_{NH_3}^0 = 2000$ ppm, $x_{O_2}^0 = 15,0$ Vol.-%, $A_K = 100$ cm², $\dot{V} = 500$ ml/min, $T_R = 30$ °C)

Durch die Gegenwart von 1,6 Vol.-% Wasser sinkt der Umsatz der NH_3 -Oxidation durch O_2 von 93 % auf 83 % (s. Abb. 4.32). Im $\text{NH}_3/\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2$ -System ergeben sich ähnliche Resultate. Durch die Gegenwart von 1,2 Vol.-% Wasser im Eduktgasstrom ($x_{\text{NH}_3}^0 = 1300$ ppm, $x_{\text{NO}}^0 = 700$ ppm, $x_{\text{O}_2}^0 = 15$ Vol.-%) erfolgt eine Senkung des NH_3 -Umsatzes von 96 % auf 86 %, wobei die Umsatz-Erniedrigung reversibel ist.

Wasser adsorbiert an der Titandioxid-Oberfläche und erniedrigt so die katalytisch wirksame Oberfläche. Die Konkurrenzsituation an der TiO_2 -Oberfläche durch die gleichzeitige Adsorption von Wasser und den Reaktanden macht sich neben der Senkung des Umsatzes am Verlauf der NH_3 -Durchbruchkurven bemerkbar. In Gegenwart von Wasser erreicht der NH_3 -Gehalt beim Spülen des Reaktors mit dem Eduktgasgemisch nach kürzerer Zeit den Bypass-Wert als in Abwesenheit von Wasser (s. Abb. 4.32), was auf eine geringere NH_3 -Adsorption in Gegenwart von Wasser schließen läßt.

In der Literatur wird vor allem über den Einfluß von Wasser auf Oxidationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen berichtet. Bickley et al. [77] belegen, daß Wasser die Photoadsorption von O_2 erhöht und dadurch den photokatalytischen Prozeß beschleunigt. Die Abwesenheit von Wasser hemmt die Oxidation von Trichlorethylen, und eine Totaloxidation zu CO_2 kann nicht stattfinden, da für eine Mineralisierung höher halogener Kohlenwasserstoffe Wasser als Edukt erforderlich ist [78]. Bei der photokatalysierten Oxidation von Toluol wirkt sich Wasser bis zu einem Gehalt von 2000 ppm beschleunigend auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus [85]. Schaper [62] berichtet über einen inhibierenden Einfluß von Wasser vor allem bei niedrigen Temperaturen im System $\text{NO}/\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$. Bei 15 °C sinkt der Umsatz durch einen Wasser-Gehalt von 1 Vol.-% von 52 % auf 33 % während bei 80 °C eine Erniedrigung des Umsatzes von 95 % auf 86 % zu verzeichnen ist.

Neben Wasser befinden sich in ammoniakhaltigen Abgasströmen häufig Kohlenwasserstoffe (KWS). Daher wird der Einfluß von Ethen und Ethan auf die photokatalytische Ammoniakoxidation untersucht, wobei die Molenbrüche der verschiedenen Komponenten im Zulauf auf 0, 1000 und 2000 ppm eingestellt werden. Da der NH_3 -Umsatz bei dieser Untersuchung stets über 90 % betrug, wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation der Kohlenwasserstoffe als Funktion des NH_3 -Gehaltes im Zulauf dargestellt (s. Abb. 4.33). Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dabei durch Messung der CO_2 -Produktion ermittelt (vgl. Gl. 3.4 - 3.5):

$$r_A = \frac{\dot{V} \cdot c_{CO_2}}{2 \cdot A_K} \quad (4.69)$$

Der Faktor 2 ergibt sich aus der Stöchiometrie der Totaloxidation. Pro Molekül Kohlenwasserstoff entstehen 2 Moleküle Kohlendioxid.

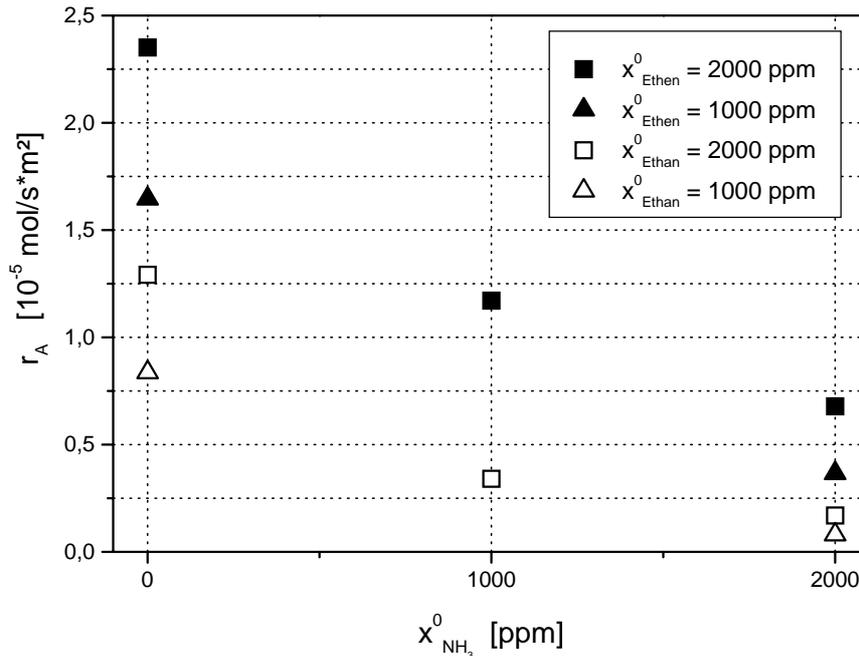


Abb. 4.33 Einfluß von Ammoniak auf die photokatalytische Ethen- bzw. Ethanoxidation; (Plattenreaktor, $x_{O_2}^0 = 10,0$ Vol.-%, $A_K = 80$ cm², $\dot{V} = 200$ ml/min, $T_R = 30$ °C, Lampe: HPA 400S)

Aus der Abb. 4.33 wird deutlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Totaloxidation der Kohlenwasserstoffe Ethen und Ethan mit zunehmendem Ammoniakgehalt im Zulauf sinkt. Dabei ist der Einfluß von Ammoniak auf die Geschwindigkeit der Ethanoxidation etwa doppelt so groß wie der auf die Ethenoxidation. Bei einem Ammoniakgehalt von 2000 ppm im Zulauf fällt die Geschwindigkeit der Ethenoxidation (■) um den Faktor 3,5 während die Geschwindigkeit der Ethan-Umsetzung (□) bei den gleichen Bedingungen von $1,29 \cdot 10^{-5}$ mol/sm² um den Faktor 7,6 auf $0,17 \cdot 10^{-5}$ mol/sm² sinkt. Der Ammoniak-Umsatz beträgt in allen stationären Zuständen nahezu 100 % abgesehen von dem Zustand, in dem die Molenbrüche von Ammoniak und Ethen im Zulauf 2000 ppm betragen. Dort sinkt der NH₃-Umsatz auf 92 %. In diesem Zustand werden 1850 ppm Ammoniak und

360 ppm Ethen bzw. $8,2 \cdot 10^{-2}$ mol N-Atome und $3,2 \cdot 10^{-2}$ mol C-Atome umgesetzt, so daß man von einer Konkurrenzsituation sprechen kann. Die Moleküle Ammoniak und Ethen konkurrieren dabei um Adsorptionsplätze auf der Oberfläche des Photohalbleiters.

Die hier untersuchten Reaktionen beginnen mit der photoassistierten Adsorption der Reaktionspartner. Dabei stabilisiert in jedem Fall der elektrophile Sauerstoff das generierte Elektron. Die Moleküle Ammoniak, Ethen und Ethan wechselwirken mit dem Loch des Elektron/Loch-Paares bzw. bilden mit O_2^- das reaktive Molekülpaar. Bei der gleichzeitigen Anwesenheit der genannten Moleküle kommt es zu einer Konkurrenz um die positive Ladung, wobei die Erfolgsaussichten eines Moleküls von seiner Größe, Polarisierbarkeit sowie Ionisierungsenergie bestimmt werden. Bei der parallelen Oxidation von Ammoniak und Ethan ist die Situation eindeutig: Ammoniak besitzt ein freies Elektronenpaar, ist also ein Donatormolekül mit einer Ionisierungsenergie von 10,2 eV, während Ethan im Vergleich zum Ammoniak ein relativ großes Molekül mit einer Ionisierungsenergie von 11,5 eV ist, so daß Ethan den Wettbewerb um die Löcher verlieren wird. Wenn dennoch die Verbrennung von Ethan in Gegenwart von Ammoniak nicht ganz zum Erliegen kommt, so deshalb nicht, weil Ammoniak für einen 100 %-igen Umsatz nicht die gesamte beleuchtete Katalysatorfläche benötigt.

Ethen ($E_{Ion} = 10,5$ eV) hingegen besitzt aufgrund seiner Doppelbindung eine wesentlich größere Nucleophilie als Ethan, was sich auch in der höheren Reaktionsgeschwindigkeit von Ethen bei Abwesenheit von Ammoniak äußert (s. Abb. 4.33). Die photoassistierte Koadsorption von Ethen und Sauerstoff könnte nach folgendem Mechanismus verlaufen (s. Abb. 4.34):

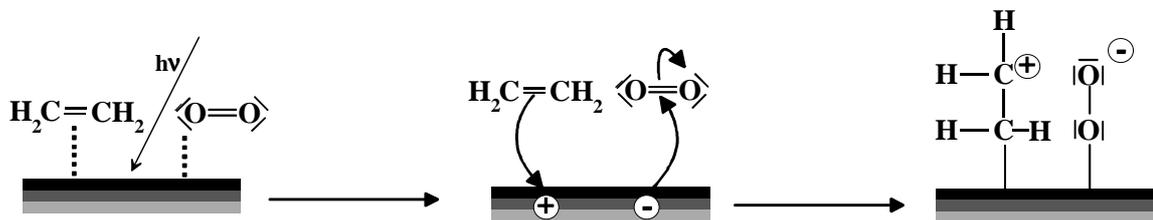


Abb. 4.34 Mechanismus der photoassistierten Koadsorption von Ethen und Sauerstoff

Ein Ethan-Molekül ist wahrscheinlich nicht in der Lage, ein Loch zu stabilisieren bzw. eine positive Ladung aufzunehmen. Die photokatalytische Oxidation von Alkanen wird daher durch die Bildung der O_2^- -Spezies initiiert. Ethan kann vermutlich erst dann mit einem Loch

einen Ladungstransfer durchführen, nachdem die O_2^- -Spezies ein H-Atom abstrahiert hat, so daß ein relativ stabiler Zustand entsteht, der zur Weiterreaktion eventuell ein zweites Elektron/Loch-Paar benötigt (s. Abb. 4.35).

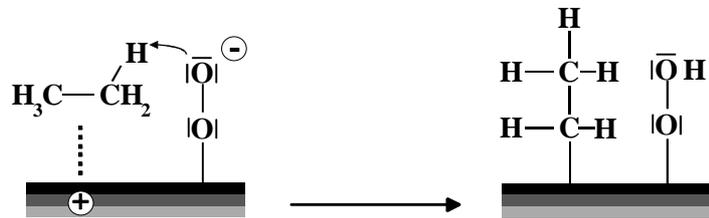


Abb. 4.35 Mögliche Wechselwirkung von Sauerstoff und Ethan mit einem Elektron/Loch-Paar

Ein anderer Reaktionsweg für Alkane könnte eine Reaktion zwischen einem physisorbierten Ethan-Molekül und der O_2^- -Spezies sein, wobei zunächst wiederum eine Abstraktion eines H-Atoms vom Ethan durch O_2^- erfolgt und anschließend eine Bindung zwischen OH und dem ungesättigten C-Atom des physisorbierten Kohlenwasserstoffes geknüpft wird, so daß ein Alkohol entsteht. Das Elektron/Loch-Paar würde in einer solchen Situation dadurch stabilisiert, daß der Sauerstoff dem Loch das Elektron zur Rekombination entzieht.

Der Einfluß von Schwefeldioxid auf die photokatalytische Umsetzung in einem 300 ppm $NO/300$ ppm Propen/10 Vol.-% O_2/TiO_2 -System wurde von N. Bredemeyer [63] untersucht. Der NO_x -Umsatz wird durch die Anwesenheit von bis zu 100 ppm SO_2 gesteigert. Offenbar kann SO_2 neben Propen als Reduktionsmittel wirken und wird dabei teilweise zum SO_3 oxidiert. Bei höheren SO_2 -Gehalten ab ca. 200 ppm kommt es zu einer Vergiftung der Katalysatoroberfläche, die vermutlich durch eine Bildung von H_2SO_3 und Sulfaten verursacht wird.

Zusammengefaßt ist festzustellen, daß die photokatalytische Ammoniakoxidation durch Moleküle, die einer photoassistierten Adsorption zugänglich sind, behindert wird. Es kommt zu einer Konkurrenz um die durch Lichteinstrahlung erzeugten Elektron/Loch-Paare auf der Halbleiteroberfläche, wobei derjenige Wettbewerber im Vorteil ist, der zu einer starken

Wechselwirkung mit den Ladungsträgern imstande ist. Somit behindern ungesättigte und damit nucleophile Kohlenwasserstoffe wie Ethen die photokatalytische Ammoniakoxidation, wobei die Behinderung wahrscheinlich mit der Molekülgröße und der Gaskonzentration zunehmen wird. Befindet sich Wasser im Abgasstrom, wobei der Gehalt im Prozentbereich liegt, kommt es ebenfalls zu einer Behinderung der photokatalytischen Ammoniakoxidation, da adsorbiertes Wasser katalytisch wirksame Oberfläche reversibel blockiert. Bei Wassergehalten von 1 bis 2 Vol.-% bei Raumtemperatur kommt es zu einer Abnahme der umgesetzten Ammoniakmenge von 10 %.

4.7.3 Mechanische Stabilität des Photokatalysators

In Wirbelschicht-Systemen werden Katalysatorpartikel mechanisch sehr stark beansprucht. Beim Zusammenprall mit Nachbarpartikeln, mit Einbauten und Wänden werden die Partikel an der Oberfläche abgerieben. Als Abrieb bezeichnet man feinkörnige Staubpartikel mit Korndurchmessern, die meist kleiner als 10 μm sind und als Folge von Partikel/Partikel- bzw. Partikel/Wand-Stößen aus größeren Partikeln entstehen. Abrieb beruht einerseits auf Abrasionsvorgängen an der Partikeloberfläche sowie andererseits auf dem mechanisch bedingten Bruch einzelner Partikel, falls dabei ausreichend feine Bruchstücke entstehen [79]. Die durch Abrieb gebildeten Feinstpartikel werden aus der Wirbelschicht (WS) ausgetragen. Daher sollte beim Betrieb einer stationären WS ohne Staubrückführung eine ausreichende Abriebfestigkeit der Katalysatorpartikel zur Verringerung der Bettverluste gewährleistet sein. Dagegen werden in zirkulierenden Wirbelschichten (ZWS) die ausgetragenen Staubpartikel aus dem Gasstrom abgetrennt und in den Reaktor zurückgeführt. Aber auch hier sollte der Katalysator über eine hohe Abriebfestigkeit verfügen, um eine Anreicherung von Feinstpartikeln der Größe $< 5 \mu\text{m}$ infolge Abrieb im ZWS-System zu vermeiden, da diese zu Wandansatz und Agglomeration neigen [79, 80].

Um den Abrieb des eingesetzten Materials (Hombifine N, Typ F9428/7; Korngrößenfraktion: $d_{\text{Korn}} = 160 - 200 \mu\text{m}$) als Vollkörper-Katalysator nach einer Betriebsdauer von 200 h in der zirkulierenden Wirbelschicht zu bestimmen, wurde der durch Abrieb verursachte Gewichtsverlust des benutzten Katalysatormaterials durch Differenzwägung ermittelt.

Der Gewichtsverlust des eingesetzten Materials nach einer Betriebsdauer von 200 h beträgt 0,8 g, was einer Abriebrate von 0,05 % / Stunde entspricht. Aufgrund der starken mechanischen Beanspruchung der Katalysatorpartikel in einer zirkulierenden Wirbelschicht ist eine Abriebrate von 0,05 % / Stunde ein tolerabler Wert.

Auch das Beladen poröser SiO₂- oder Al₂O₃-Trägermaterialien, wie z.B. SG 432 oder AL 104, mit TiO₂ bewirkt keine wesentliche Verbesserung der Abriebfestigkeit [60]. Die Methode des Beladens eines porösen Trägermaterials mit der katalytisch aktiven Komponente ist eine häufig angewandte Methode, um Probleme, die durch Agglomeration der fluidisierten Katalysatorpartikel beim Betrieb einer Wirbelschicht entstehen, zu verhindern. Die Abriebfestigkeit von Trägerkatalysatoren wird vor allem von den mechanischen Eigenschaften des Trägers bestimmt und ist somit besser manipulierbar als die Abriebfestigkeit von Vollkörper-Katalysatoren [81].

4.8 Selektivität der Ammoniakoxidation

Die umwelttechnische Relevanz der photokatalytischen Ammoniakoxidation wird u.a. davon bestimmt, inwiefern es gelingt, Ammoniak in die ungefährlichen Reaktionsprodukte Stickstoff und Wasser zu verwandeln. Tatsächlich werden neben der Oxidation des NH_3 zum gewünschten Produkt N_2 auch die unerwünschten Schadgase N_2O und NO_x gebildet. Um definierte Aussagen zum Ausmaß der Schadgasbildung zu machen, wird der Begriff der Selektivität benutzt.

Die Selektivität spielt eine Rolle für zusammengesetzte Reaktionen wie Parallel- und Folgereaktionen, bei denen mehrere Produkte gebildet werden, wovon eines oder einige gewünschte Produkte, andere dagegen unerwünschte Nebenprodukte sind. Die Selektivität S_p ist das Verhältnis zwischen der gebildeten Stoffmenge eines Produkts P und der umgesetzten Stoffmenge eines Eduktes $n_E^0 - n_E$. Die stöchiometrischen Verhältnisse derjenigen Reaktion, welche zum Produkt P führt, werden durch den Quotienten der stöchiometrischen Faktoren (v_E/v_P) der Reaktionsteilnehmer in der Reaktionsgleichung berücksichtigt. Demnach gilt [82]:

$$S_p = \frac{n_P - n_P^0}{n_E^0 - n_E} \cdot \frac{|v_E|}{v_P} \quad (4.70)$$

Eine genaue Bestimmung der Einflußgrößen auf die N_2 , N_2O - und NO_x -Selektivität der photokatalytischen Ammoniakoxidation sowie eine reaktionstechnische Optimierung im Hinblick auf eine möglichst große N_2 -Selektivität muß an anderer Stelle erfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen lediglich einige Einflußgrößen ermittelt und Auswirkungen ihrer Variation tendenziell dargestellt werden. Daneben soll anhand von Reaktionsmechanismen die Bildung der Nebenprodukte plausibel gemacht werden, woraus sich eventuell Verhinderungsstrategien für die Bildung der Schadgase N_2O und NO_x ergeben.

Zur Bestimmung der Selektivitäten wurden die Gase NH_3 , NO , NO_2 und N_2O analytisch erfaßt (vgl. Kap. 3.1.1). Eine Messung der N_2 -Konzentration war nicht möglich, so daß zur Bestimmung der N_2 -Selektivität eine N-Bilanz aufgestellt wird, wobei davon ausgegangen wird, daß die Differenz zwischen der N-Menge auf der Produktseite und auf der Eduktseite der gebildeten Stoffmenge an N_2 entspricht. Befinden sich bei einem Experiment beispielsweise 2000 ppm NH_3 und 1000 ppm NO im Eduktgasstrom während im Ablauf 500

ppm NH_3 , 300 ppm NO sowie 100 ppm N_2O gemessen werden, so wird vorausgesetzt, daß 1000 ppm N_2 entstanden sind. Dieses Vorgehen ist für den Fall berechtigt, daß im Reaktionssystem $\text{NH}_3/\text{NO}_x/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{TiO}_2$ neben den genannten keine weiteren Produkte entstehen, was aufgrund der vorliegenden Reaktionsbedingungen und angesichts der Untersuchungsergebnisse zur Stabilität des Photokatalysators auszuschließen ist: Denkbare Reaktionsprodukte wie Stickstoffhydride, d.h. HN_3 , N_2H_2 , N_2H_4 und N_4H_4 , sind bei Raumtemperatur nicht stabil bzw. unter den Reaktionsbedingungen so reaktiv, das sie allenfalls als Zwischenprodukte auftreten können. Stickstoffoxide können in Anwesenheit von Wasser und Ammoniak schwerflüchtige Säuren bzw. Ammoniumsalze (z.B. NH_4NO_3) bilden. Die Bildung schwerflüchtiger Produkte würde zu einer Abnahme der Katalysatoraktivität durch Blockierung katalytisch wirksamer Oberfläche führen, was erfahrungsgemäß nicht geschieht (s. Kap. 4.7.1).

Die Darstellungen 4.36 und 4.37 zeigen den Einfluß der Reaktionstemperatur sowie des Ammoniakgehalts im Zulauf auf die Selektivität der Produkte NO und N_2O im Reaktionssystem $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{TiO}_2/\text{Plattenreaktor}$. Eine Produktion von NO_2 konnte bei der NH_3/O_2 -Reaktion nicht beobachtet werden. Dabei ist die Bildung eines Zwischenproduktes NO_2 durchaus möglich, welches jedoch aufgrund seiner hohen Reaktivität unmittelbar weiter reagieren wird (vgl. Kap. 4.3).

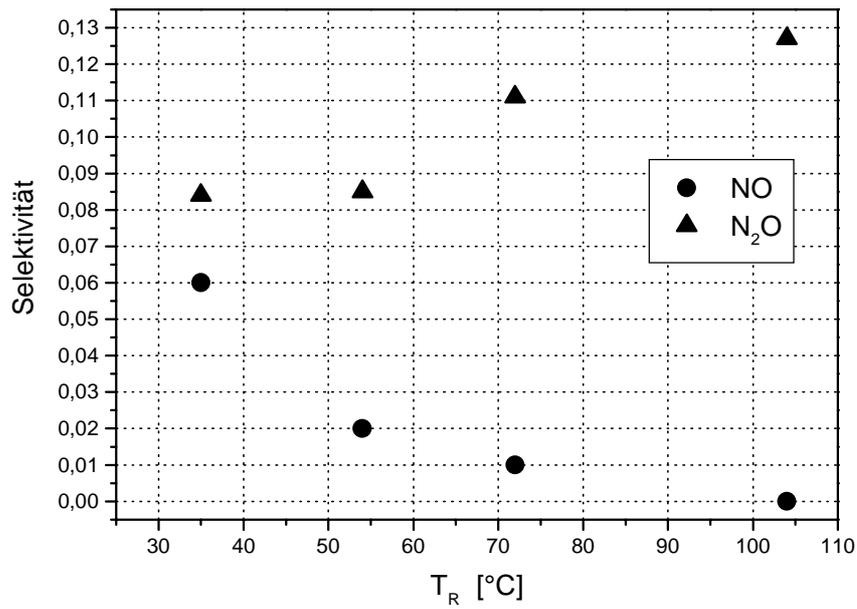


Abb. 4.36 Einfluß der Reaktionstemperatur T_R auf die Selektivität im Reaktionssystem $NH_3/O_2/N_2/TiO_2$ /Plattenreaktor ($U_{NH_3} = 90 - 100 \%$, $x_{NH_3}^0 = 1570$ ppm, $x_{O_2}^0 = 12$ Vol.-%, $\dot{V} = 250$ ml/min, $A_K = 100$ cm², Lampe: HPA 400S)

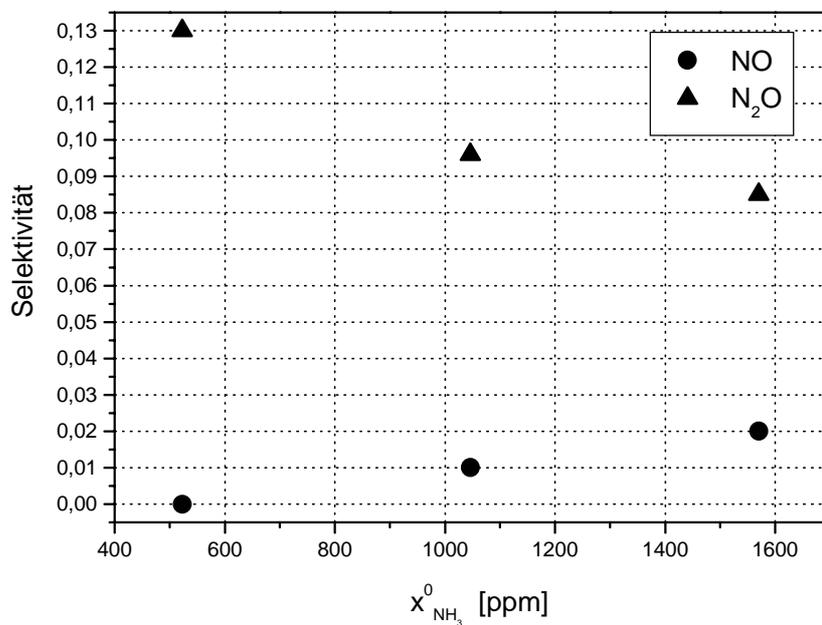
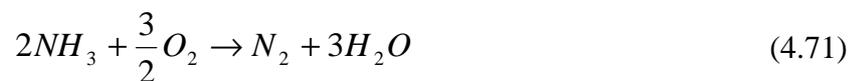


Abb. 4.37 Einfluß des Ammoniakgehaltes im Zulauf $x_{NH_3}^0$ auf die Selektivität im Reaktionssystem $NH_3/O_2/N_2/TiO_2$ /Plattenreaktor ($U_{NH_3} = 90 - 100 \%$, $x_{O_2}^0 = 12$ Vol.-%, $\dot{V} = 250$ ml/min, $A_K = 100$ cm², $T_R = 54$ °C, Strahlungsquelle: HPA 400S)

Aus den Abbildungen wird deutlich, daß die NO-Selektivität mit steigender Reaktionstemperatur und sinkendem Ammoniakgehalt abnimmt, während die N₂O-Selektivität den entgegengesetzten Verlauf zeigt. Eine maximale NO-Selektivität und minimale N₂O-Selektivität findet man folglich bei niedrigen Temperaturen und hohen Ammoniakgehalten.

Anscheinend hängen die NO- und die N₂O-Selektivität unmittelbar von der Ammoniakkonzentration auf der Katalysatoroberfläche ab, da hohe Reaktionstemperaturen sowie geringe Ammoniakgehalte im Zulauf in den Untersuchungen, die in Abb. 4.36 und 4.37 dargestellt sind, zu sehr hohen NH₃-Umsätzen nahe 100 % und damit zu einer Verarmung der Oberfläche an NH₃-Molekülen führen.

Entsprechend dem Reaktionsmodell für die photokatalytische Ammoniakoxidation im Reaktionssystem NH₃/O₂/N₂/TiO₂ (s. Abb. 4.5) ist die photoassistierte Koadsorption der Edukte Ammoniak und Sauerstoff der erste Schritt der Reaktionssequenz zu den Produkten Stickstoff und Wasser. Die Reaktionsgleichung der Umsetzung lautet:



Anhand der Reaktionsgleichung (4.71) ist erkennbar, daß nach einer Umsetzung gemäß dem Reaktionsmodell, d.h. zwei NH₃-Moleküle reagieren mit zwei O₂-Molekülen unter Bildung von N₂ und H₂O, ein O-Atom auf der Katalysatoroberfläche zurückbleiben muß (s. Abb. 4.38).

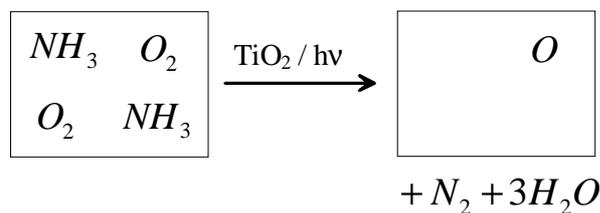


Abb. 4.38 Anordnung der Edukte (Schachbrettmuster) auf der Katalysatoroberfläche gemäß dem Reaktionsmodell (vgl. Kap. 4.2)

Diese O-Atome könnten die Ursache für die Bildung höheroxidierter Produkte wie N₂O oder NO sein, indem sie N-Atome einfangen, so daß z.B. NO erzeugt und die Entstehung von N₂ verhindert wird.

Im Reaktionssystem $\text{NH}_3/\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{TiO}_2/\text{Plattenreaktor}$ ist die N_2O -Selektivität größer als bei Abwesenheit von NO unter sonst gleichen Bedingungen. Beispielsweise beträgt die Selektivität eines Reaktionsgasgemisches aus 1000 ppm NH_3 , 1000 ppm NO , 6 Vol.% O_2 , Rest N_2 für das Produkt N_2O 0,106 während die N_2O -Selektivität bei Ersatz des NO durch N_2 auf 0,05 sinkt.

Des weiteren fällt die N_2O -Selektivität im Gegensatz zum System NH_3/O_2 bei steigender Reaktionstemperatur, wie Tabelle 4.3 zu entnehmen ist (vgl. Abb. 4.36). Dabei wird die N_2O -Selektivität bei der Betrachtung des $\text{NH}_3/\text{NO}/\text{O}_2$ -Systems ebenfalls auf die umgesetzte Ammoniakmenge bezogen.

Reaktionstemperatur [°C]	N_2O -Selektivität
60	0,106
93	0,080
120	0,064

Tabelle 4.3 N_2O -Selektivität in Abhängigkeit von der Temperatur im Reaktionssystem $\text{NH}_3/\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($U_{\text{NH}_3} = 30 - 40 \%$, $x_{\text{NH}_3}^0 = x_{\text{NO}}^0 = 1000 \text{ ppm}$, $x_{\text{O}_2}^0 = 6 \text{ Vol.-%}$, $A_K = 16 \text{ cm}^2$, $\dot{V} = 250 \text{ ml/min}$, Strahlungsquelle: HPA 400S)

Der Einfluß von Sauerstoff auf die N_2O -Selektivität im Reaktionssystem $\text{NH}_3/\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2$ ist in Kapitel 4.3, Abbildung 4.8 gezeigt. Bezieht man die N_2O -Produktion auf die insgesamt umgesetzte N-Menge, d.h. die Summe aus umgesetzter NH_3 - und NO -Menge, so beträgt die N_2O -Selektivität bei Anwesenheit von Sauerstoff lediglich 0,07, während sich unter Sauerstoffausschluß eine N_2O -Selektivität von 0,2 ergibt. Sauerstoff vermindert somit die Bildung von N_2O im System $\text{NH}_3/\text{NO}/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Im System $\text{NH}_3/\text{NO}/\text{N}_2$ können sich die Molekülpaare NH_3/NO und NO/NO ausbilden. Wie bereits in Kapitel 4.3 erläutert wurde, sollte insbesondere das Molekülpaar NH_3/NO (s. Abb. 4.7) durch die direkte Nähe zweier N-Atome auf der Halbleiteroberfläche für die Bildung des Produkts N_2 prädestiniert und somit wahrscheinlich nicht für die hohe N_2O -Selektivität bei Abwesenheit von Sauerstoff verantwortlich sein. Dagegen wurde bei der Reaktion des Molekülpaars NO/NO im System $\text{NO}/\text{N}_2/\text{TiO}_2$ eine N_2O -Selektivität von 0,6 von Cant und Cole [61] sowie Schaper [62] gemessen, was vermutlich die relativ hohe N_2O -Selektivität von 0,2 im System $\text{NH}_3/\text{NO}/\text{N}_2$ verursacht.

Im Rahmen der Untersuchungen zum Einfluß der Intensität des eingestrahnten Lichtes auf die Reaktionsgeschwindigkeit (s. Kap. 4.4) wurde ebenfalls die Abhängigkeit der Produktselektivität von der Lichtintensität ermittelt. Dabei wurde die Lichtintensität durch Veränderung des Lampenabstands zur Katalysatorplatte variiert und die absolute Bestrahlungsstärke mit Hilfe des kalibrierten Photodiodenarrayspektrometers gemessen (vgl. Kap. 4.4 und 3.5.1, Abb. 3.18). In Abbildung 4.39 ist die NO- bzw. N₂O-Selektivität als Funktion der Bestrahlungsstärke aufgetragen.

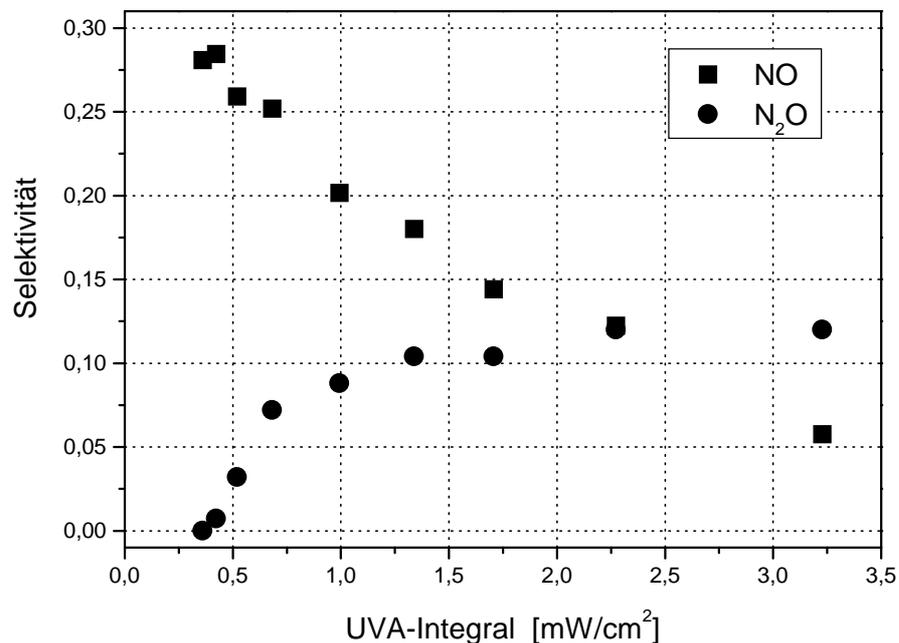


Abb. 4.39 Produktselektivität der photokatalytischen Ammoniakoxidation als Funktion der Bestrahlungsstärke; (Plattenreaktor: $x_{\text{NH}_3}^0 = 2400 \text{ ppm}$, $x_{\text{O}_2}^0 = 10,0 \text{ Vol.-%}$, $T_R = 70 \text{ °C}$, $A_K = 16 \text{ cm}^2$, $\dot{V} = 300 \text{ ml/min}$; Lampe: HPA 1000/20)

Mit steigender Lichtintensität sinkt die NO-Selektivität nahezu linear, während die N₂O-Selektivität zunächst steil ansteigt und bei großen Bestrahlungsstärken unabhängig von der Lichtintensität wird.

Zusammengefaßt ist festzustellen, daß die Produktselektivität der photokatalytischen Ammoniakoxidation von der Reaktionstemperatur, der Konzentration von Sauerstoff und Ammoniak auf der Katalysatoroberfläche sowie von der Intensität der Strahlung abhängt.

5 Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab

Die Untersuchung der photokatalytischen Ammoniakoxidation in der zirkulierenden Wirbelschicht hat gezeigt, daß ein Wirbelschicht-Reaktor für den technischen Einsatz der Photokatalyse wenig geeignet ist (s. Kap. 4.6.2). Daher wurde die photokatalytische Reaktion zum Abschluß dieser Arbeit in einem Strömungsrohr-Reaktor im halbtechnischen Maßstab untersucht, wobei sich im Reaktionskanal mit Katalysatormaterial beschichtete Netze und entsprechende Lampen befinden. Zudem wurde das Verfahren unter Praxisbedingungen an einer Restabfallbehandlungsanlage zur Entfernung des Ammoniaks aus der Abluft einer Kompostierungshalle eingesetzt (s. Kap. 5.2), um schließlich das Verfahren der photokatalytischen Ammoniakoxidation im Hinblick auf eine praktische Nutzung bewerten zu können.

5.1 Versuche im Technikum

5.1.1 Aufbau des Meßplatzes

Zur Untersuchung der photokatalytischen Ammoniakoxidation durch Luftsauerstoff im halbtechnischen Maßstab wurde im Technikum des Instituts für Technische Chemie in Zusammenarbeit mit der Fa. Bioclimatic ein Meßplatz aufgebaut, dessen schematischer Aufbau in Abb. 5.1 dargestellt ist.

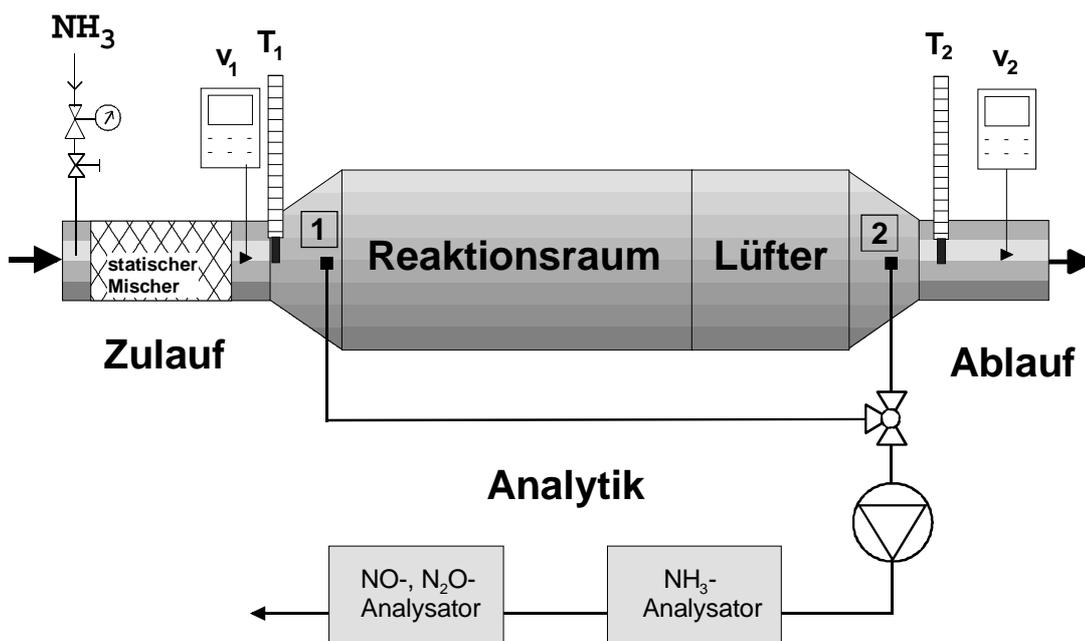


Abb. 5.1 Schematische Darstellung des Meßplatzaufbaus

Der Meßplatz setzt sich aus den Teilen Zulauf, Reaktionsraum, Lüfter, Ablauf und Analytik zusammen. Im Zulauf wird das Ammoniak-Reingas der Fa. Messer Griesheim (Produktbezeichnung: Ammoniak 3.8) mittels eines kalibrierten Rotameters zu der angesaugten Umgebungsluft dosiert und mit Hilfe eines statischen Mischers homogen verteilt. Von dort gelangt das Gasgemisch in den Reaktionsraum und trifft auf die mit Titandioxid beschichteten Katalysatorplatten (s. Abb. 5.2 und 5.3). An den Reaktionsraum schließt sich ein stufenlos verstellbarer Sauglüfter an, über den das Reaktionsgas abgeführt wird.

Das zu analysierende Gasgemisch, welches dem Reaktionsgas kraft einer Membranpumpe mit einem Volumenstrom von 300 ml/min an den Meßpunkten **1** und **2** entnommen werden kann, durchströmt kontinuierlich die für die quantitative Bestimmung von Ammoniak, Stickstoffmonoxid und Distickstoffmonoxid verwendeten, nicht-dispersiven Infrarot-Gasanalytoren (NDIR-Analytoren). Mit dem Ammoniakmeßgerät der Fa. Leybold Heräus, Typ Binos 1.1 ist eine Gehaltsbestimmung in den Bereichen 0 bis 500 und 0 bis 5000 ppm NH₃ möglich. Mit dem Gasanalysator der Fa. Hartmann und Braun, Typ Uras 10P können NO-Gehalte von 0 bis 500 bzw. 0 bis 2000 ppm sowie N₂O-Gehalte von 0 bis 200 bzw. 0 bis 1000 ppm detektiert werden. Die Meßgenauigkeit der Analytoren ist mit 2 % der jeweiligen Meßbereiche angegeben. Die Meßdaten der Analytoren werden über einen Analog/Digital-Wandler (Fa. Conrad) kontinuierlich von einem Computer aufgenommen. Um gerätebedingte Nullpunkts- und Empfindlichkeitsverschiebungen zu korrigieren, werden die Analytoren in regelmäßigen Abständen unter Verwendung von Prüfgasen kalibriert. Bei der Analyse eines Gasgemisches ist es erforderlich, die Analytoren auf Querempfindlichkeiten nicht nur gegen Eduktgase, sondern auch gegen Produktgase hin zu überprüfen. Zudem ist der Einfluß von Temperatur- und Volumenstromschwankungen auf die Meßwertanzeige zu untersuchen.

Zur quantitativen Bestimmung von Stickstoffdioxid wurden Prüfröhrchen der Fa. Dräger des Typs 2/c-6719101 verwendet. Es ist auch hier auf die Herstellerangaben zur Querempfindlichkeit zu achten [86].

An den Meßpunkten **T₁** und **T₂** (s. Abb. 5.1) werden die Zulauf- und Ablauftemperaturen des Reaktionsgases mittels zweier Thermoelemente des Typs K gemessen. Ein Thermoelement des Typs K besteht aus einem NiCr-Ni-Thermopaar, dessen Grundwerte in der DIN IEC584 Teil 1 und dessen Grenzabweichungen in der DIN IEC584 Teil 2 angegeben sind. Bei Temperaturen von -50 bis +350 °C beträgt die Grenzabweichung ±0,5 °C [87]. An den Meßpunkten **V₁** und **V₂** wird mit einem Flügelradanemometer der Fa. Wilhelm Lambrecht

GmbH, Typ U10 die Strömungsgeschwindigkeit gemessen. Aus der gemessenen Strömungsgeschwindigkeit v [m/s] kann der Volumenstrom \dot{V} [m³/s] durch

$$\dot{V} = v \cdot A \quad (5.1)$$

bestimmt werden, wobei A den Querschnitt des Reaktors am Meßpunkt bezeichnet.

Der Technikumreaktor besitzt eine Länge von 4,1 m, wobei Breite und Höhe 68 cm betragen (s. Abb. 5.2). Das Gehäuse ist doppelwandig mit einer Außenwand aus verzinktem Stahl und einer Innenwand aus Aluminium. Der Reaktionsraum des Reaktors besteht aus zwei Einschüben. Im ersten Einschub befinden sich zehn Katalysatorplatten und neun Lampenreihen à acht Lampen und der zweite Einschub besteht aus elf Katalysatorplatten und zehn Lampenreihen mit jeweils acht Lampen.

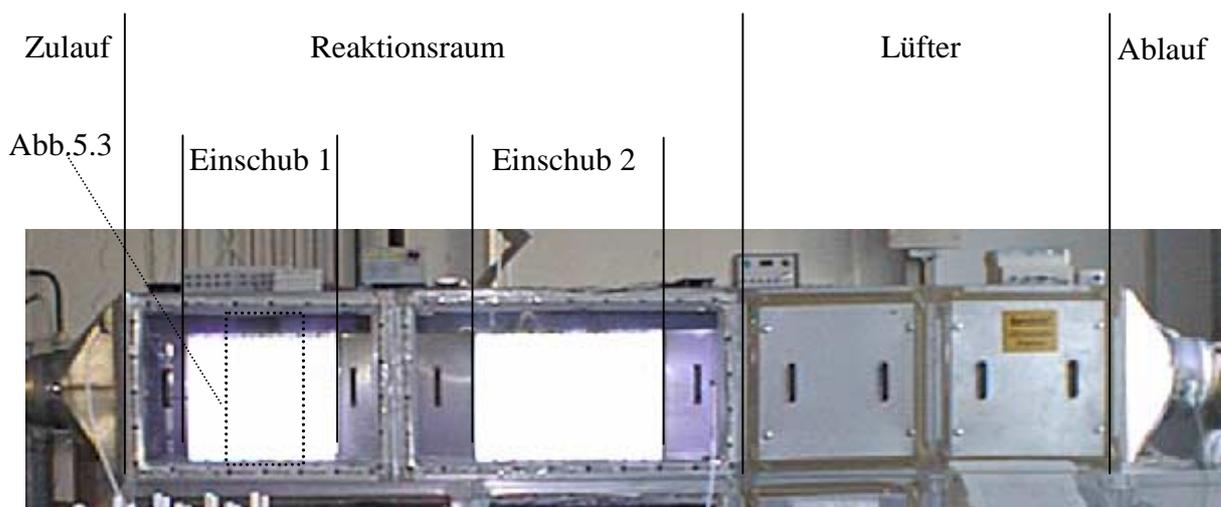


Abb. 5.2 Photo des Technikumreaktors im Betrieb

Der Innenraum des Reaktors besitzt einen Querschnitt von 61×61 cm², während die Fläche der Katalysatorplatten 46×61 cm² beträgt. Die Katalysatorplatten bestehen aus zwei gerahmten Aluminiumgestrieken, zwischen denen sich Aluminiumwolle befindet. Die Beschichtung der Katalysatorplatten erfolgt mit einer Suspension aus zwei Teilen destilliertem Wasser und einem Teil Titandioxid. Eine optimale Suspendierung wird durch intensives Rühren und anschließende Ultraschallbehandlung erreicht. Die Suspension wird dann mit einer herkömmlichen Druckluftlackierpistole aufgetragen. Für die Beschichtung der 21 Katalysatorplatten wurden insgesamt 1200 g des Produkts Hombikat UV 100 der Fa.

Sachtleben Chemie GmbH verbraucht. Laut Hersteller besitzen die Produkte Hombikat UV 100 sowie Hombifine N identische Eigenschaften (s. Kap. 3.4, Tab. 3.3). Zudem wurden die Materialien hinsichtlich relevanter Eigenschaften wie BET-Oberfläche und photokatalytischer Aktivität für die Ammoniak-Oxidation experimentell miteinander verglichen. Dabei konnten keine Unterschiede festgestellt werden.

Die senkrecht zur Strömungsrichtung angeordneten Katalysatorplatten haben in einem Einschub einen Abstand von 50 mm zueinander (s. Abb. 5.3). Jeweils in der Mitte zwischen zwei Katalysatorplatten befindet sich eine Lampenreihe. Eine Lampenreihe besteht aus acht Leuchtstofflampen der Fa. Philips (Produktbezeichnung: CLEO Compact PL-L 36W). Die Starter und Vorschaltgeräte der Lampen befinden sich über dem Reaktionsraum auf einer Abdeckplatte und sind mit einem Steuergerät verbunden, mit dem sich jede Lampenreihe einzeln schalten läßt. Die Starter und Vorschaltgeräte wurden mit Hilfe der Abdeckplatte sowie Dichtungsmaterial luftdicht vom Reaktionsraum abgetrennt, so daß kein Reaktionsgas oberhalb der Abdeckplatte strömt, sich also kein Bypass bilden kann. Aufgrund der luftdichten Abtrennung zum Reaktionsraum wurde eine Luftkühlung durch Ventilatoren in die Decke des Reaktors eingebaut, mit der die Vorschaltgeräte vor Überhitzung geschützt werden.



Abb. 5.3 Anordnung der Katalysatorplatten und Lampen (im Bau)

Der Hauptemissionsbereich der Lampen liegt laut Hersteller im Wellenlängenbereich von 305 - 400 nm mit einem Intensitätsmaximum bei 355 nm [56]. Der UVA-Strahlungsfluß ($\lambda = 315 - 380$ nm) beträgt 9,0 W. Die doppelröhrigen Lampen haben eine Leistungsaufnahme von 36 Watt, eine Länge von 42 cm und einen Durchmesser von 38 bzw. 18 mm.

Zur weiteren Charakterisierung der Leuchtstofflampe PL-L 36W wurde die absolute Bestrahlungsstärke als Funktion der Wellenlänge sowie das UVA-Integral ($\lambda = 315 - 400$ nm) in Abhängigkeit von der Lampenlänge mit dem Photodiodenarrayspektrometer ermittelt (vgl. Kap. 3.5.1). Die Messungen der Bestrahlungsstärke erfolgten bei Raumtemperatur in einem Abstand von 1 cm zur Lampenaußenwand (s. Abb. 5.4 und 5.5).

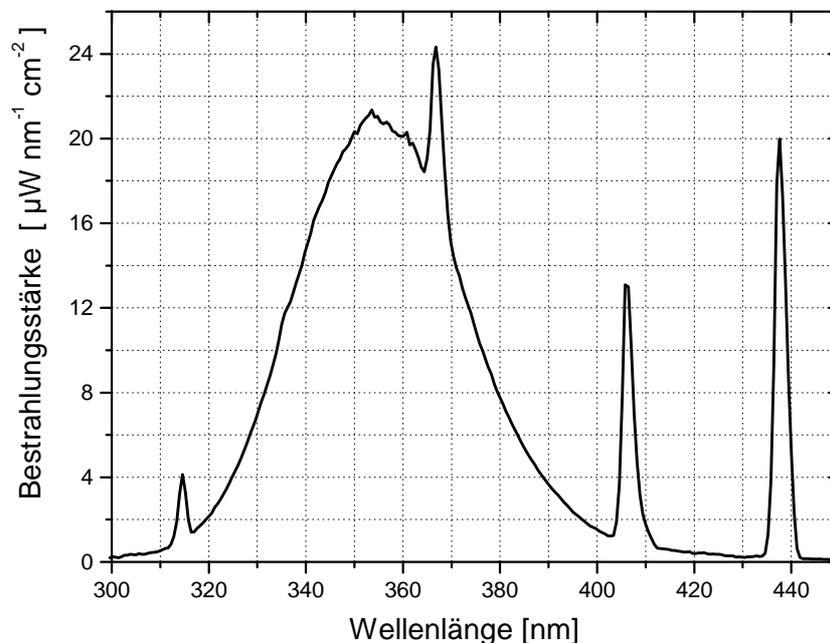


Abb. 5.4 Bestrahlungsstärke der Lampe PL-L 36W als Funktion der Wellenlänge
(Längenposition: 20,5 cm)

Die Leuchtstofflampe PL-L 36W emittiert UV-Licht in einem relativ schmalen Wellenlängenbereich von 320 - 390 nm, wobei als Maximum eine Hg-Linie bei 365 nm hervortritt (s. Abb. 5.4). Abb. 5.5 zeigt, daß das UVA-Integral ab einem Abstand von 10 cm zur Sockeloberkante unabhängig von der Lampenlänge ist.

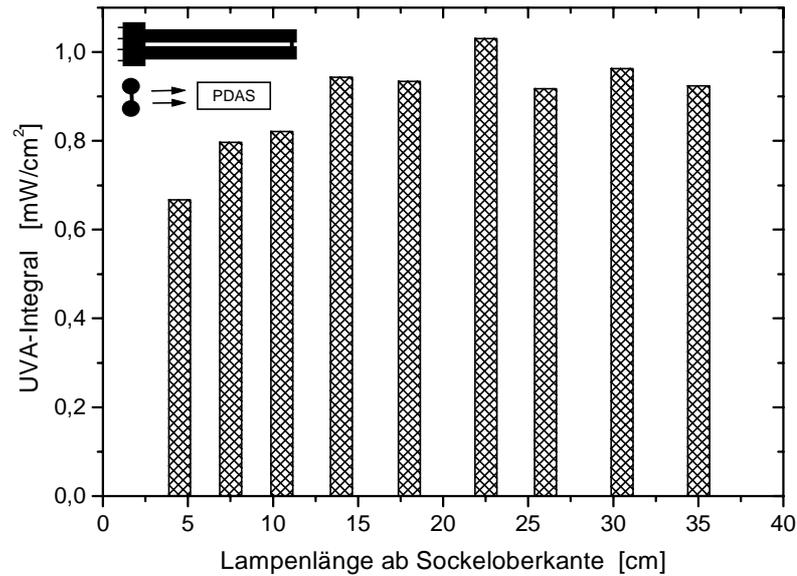


Abb. 5.5 UVA-Integral ($\lambda = 315-400 \text{ nm}$) der Lampe PL-L 36W als Funktion der Lampenlänge (PDAS: Photodiodenarrayspektrometer)

Zudem wurde das UVA-Integral als Funktion des Abstands zwischen Strahler und Meßpunkt bestimmt. Man erkennt aus Abbildung 5.6, daß die Bestrahlungsstärke bei kleinen Abständen sehr stark ansteigt. Daraus folgt, daß der Abstand zwischen Strahler und Katalysatorplatte möglichst klein sein sollte, um die Energie der Lichtquelle optimal zu nutzen. Im Technikumreaktor konnte ein Abstand von 1,6 cm zwischen Lichtquelle und Katalysatorplatte realisiert werden.

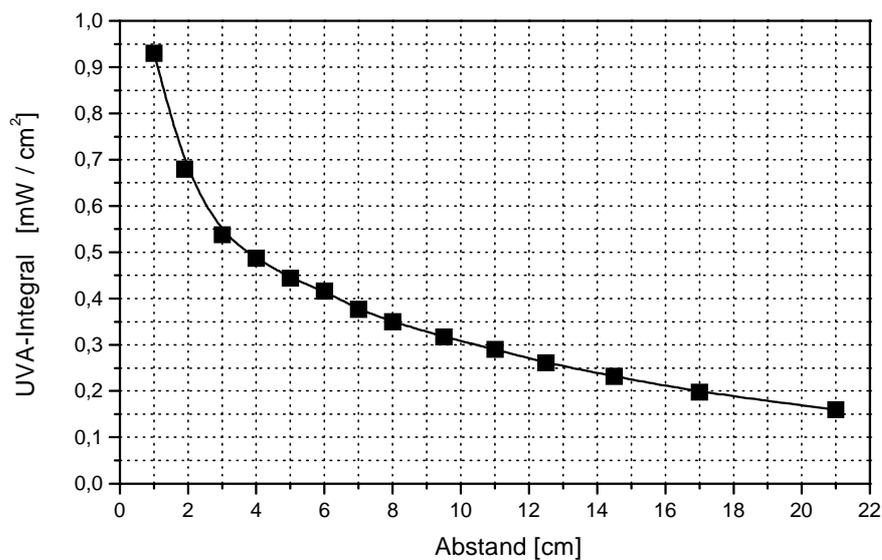


Abb. 5.6 UVA-Integral ($\lambda = 315-400 \text{ nm}$) der Lampe PL-L 36W als Funktion des Abstands zwischen Lampe und Meßpunkt

5.1.2 Auswertung und Diskussion

Die Versuchsdurchführung wird anhand einer typischen Messung zur Untersuchung der photokatalytischen Ammoniakoxidation durch Luftsauerstoff in der halbtechnischen Versuchsanlage erläutert. Aufgetragen sind in Abbildung 5.7 die Ammoniak-Stickstoffmonoxid- und Distickstoffmonoxid-Konzentrationen als Funktion der Zeit.

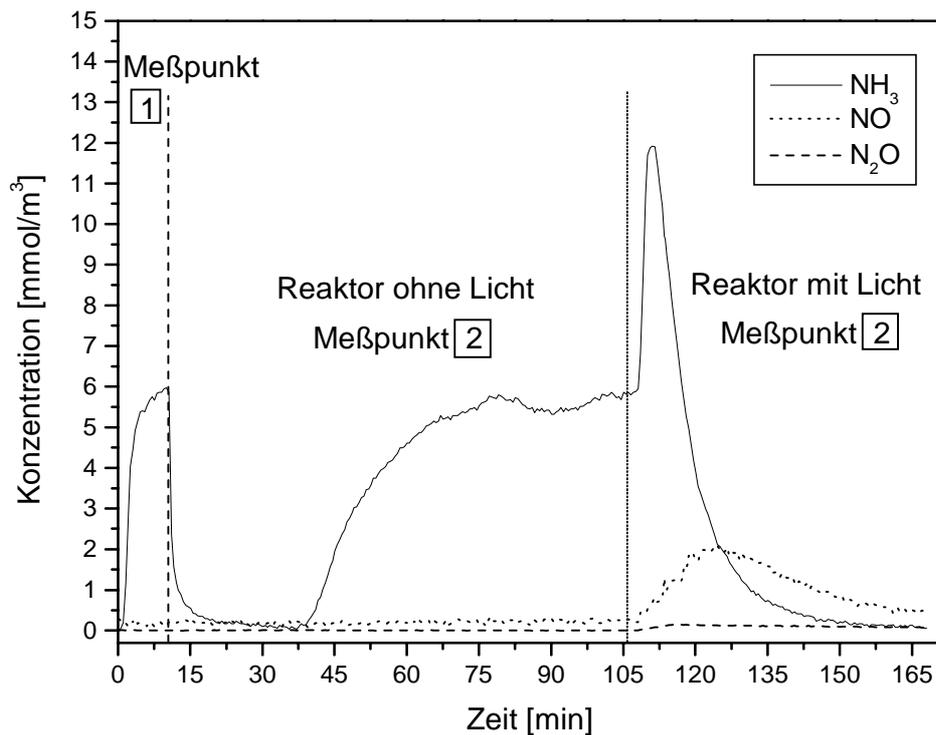


Abb. 5.7 Typische Meßkurve zur Untersuchung der photokatalytischen Ammoniakoxidation im Technikumreaktor

Zunächst wird am Meßpunkt Meßpunkt **1** (vgl. Abb. 5.1) die Ammoniakkonzentration im Zulauf $c_{NH_3}^0$ bis zur Einstellung eines stationären Zustands gemessen. Anschließend wird auf den Meßpunkt **2** umgeschaltet. Am Meßpunkt **2** wird zunächst aufgrund der Physisorption des Ammoniaks am TiO_2 kein NH_3 detektiert. Mit der Einstellung des stationären Physisorptionsgleichgewichtes erreicht die NH_3 -Konzentration die eingestellte Zulaufkonzentration $c_{NH_3}^0$. Somit kann eine Dunkelreaktion des NH_3 oder ein Leck des Reaktors ausgeschlossen werden. Mit der Belichtung steigt die Ammoniakkonzentration zunächst aufgrund von thermischer Desorption, bedingt durch die IR-Strahlung der Lampen, sowie vermutlich aufgrund von Photodesorption stark an. Nachdem das daraus resultierende

Konzentrationsmaximum überschritten ist, sinkt die Ammoniakkonzentration am Meßpunkt $\boxed{2}$ bis der stationäre Wert $c_{NH_3}^E$ erreicht ist. Die NO- und N₂O-Konzentrationen steigen ebenfalls durch die Belichtung zunächst an und streben anschließend stationäre Werte c_{NO}^E und $c_{N_2O}^E$ an.

Mit den aus den Meßkurven erhaltenen stationären Werten $c_{NH_3}^0$, $c_{NH_3}^E$, c_{NO}^E und

$$U = \frac{c_{NH_3}^0 - c_{NH_3}^E}{c_{NH_3}^0} \quad (5.2)$$

sowie

$$S_{NO} = \frac{c_{NO}^E - c_{NO}^0}{c_{NH_3}^0 - c_{NH_3}^E} \cdot \frac{|v_{NH_3}|}{v_{NO}} \quad (5.3)$$

läßt sich der Umsatz U der Ammoniakoxidation und die Selektivität S für das Produkt Stickstoffmonoxid berechnen (vgl. Gl. 4.70).

Zur Untersuchung von Einflußgrößen auf den Umsatz und die NO-Selektivität der photokatalytischen Ammoniakoxidation im Technikumreaktor wurden die Ammoniakkonzentration im Zulauf $c_{NH_3}^0$, der Volumenstrom \dot{V} bzw. die Gasgeschwindigkeit v und die Verweilzeit τ im belichteten Reaktionsvolumen variiert. Im folgenden wird über die Ergebnisse der von Fischer [83] durchgeführten Untersuchungen berichtet.

In Tabelle 5.1 ist der Einfluß der Ammoniakkonzentration im Zulauf auf den Umsatz und die Selektivität bei konstantem Volumenstrom und konstanter Verweilzeit dargestellt.

$c_{NH_3}^0$	$c_{NH_3}^E$	c_{NO}^E	$c_{N_2O}^E$	$c_{NO_2}^E$	v	\dot{V}	τ	V_R	U	S
[mol/m ³]	[m/s]	[m ³ /min]	[s]	[m ³]	[%]	[-]				
0,0016	0,0002	-*	-*	-*	4,1	8,190	2,32	0,309	88	< 0,1
0,0031	0,0005	0,0009	-*	-*	4,1	8,190	2,32	0,309	84	0,35
0,0072	0,0017	0,0013	0,0001	0,0002	4,1	8,190	2,32	0,309	76	0,24

* Der Gehalt liegt unter 1 ppm.

Tab. 5.1 Einfluß der Ammoniakkonzentration im Zulauf auf den Umsatz und die Selektivität

Es ist zu erkennen, daß in dem gewählten Konzentrationsbereich von $c_{NH_3}^0 = 1,6 - 7,2$ mmol/m³ ($x_{NH_3}^0 = 35 - 160$ ppm) der Umsatz mit steigender Ammoniakkonzentration im Zulauf geringfügig sinkt. Beispielsweise führt eine Verdoppelung der Ammoniakkonzentration zu einer Abnahme des Umsatzes um lediglich 4 Prozentpunkte. Des weiteren zeigt sich mit zunehmender Ammoniakkonzentration im Zulauf ein Anstieg der NO-Konzentration. Eine Aussage über die Abhängigkeit der Selektivität von der Ammoniakkonzentration kann nicht getroffen werden, da die Selektivität mit wachsender NH₃-Konzentration sowohl größer als auch kleiner wird.

In Tabelle 5.2 ist der Einfluß des Volumenstroms auf den Umsatz und die Selektivität bei konstanter Ammoniakkonzentration im Zulauf dargestellt.

$c_{NH_3}^0$	$c_{NH_3}^E$	c_{NO}^E	$c_{N_2O}^E$	$c_{NO_2}^E$	v	\dot{V}	τ	V_R	U	S
[mol/m ³]	[m/s]	[m ³ /min]	[s]	[m ³]	[%]	[-]				
0,0016	0,0001	-*	-*	-*	2,8	5,545	3,34	0,309	94	< 0,1
0,0016	0,0002	-*	-*	-*	4,1	8,190	2,32	0,309	88	< 0,1
0,0031	0,0001	0,0005	0,0001	0,0001	0,5	0,995	18,7	0,309	97	0,17
0,0031	0,0005	0,0009	-*	-*	4,1	8,190	2,32	0,309	84	0,35
0,0072	0,0009	0,0021	0,0001	0,0002	2,8	5,545	3,34	0,309	88	0,33
0,0072	0,0017	0,0013	0,0001	0,0002	4,1	8,190	2,32	0,309	76	0,24

* Der Gehalt liegt unter 1 ppm.

Tab. 5.2 Einfluß des Volumenstroms auf den Umsatz und die Selektivität

Es wird deutlich, daß die Erhöhung des Volumenstroms zu einer Erniedrigung des Umsatzes führt und daß der Volumenstrom einen unregelmäßigen Einfluß auf die Selektivität ausübt, da mit zunehmendem Volumenstrom die Selektivität sowohl größer als auch kleiner wird.

Um den Einfluß der Verweilzeit τ auf den Umsatz und die Selektivität zu untersuchen, wird die Verweilzeit verändert, indem das belichtete Reaktionsvolumen V_R , d.h. die eingeschalteten Lampenreihen und die dazugehörigen Katalysatorplatten, variiert wird. Demzufolge wird mit jeder zusätzlich angeschalteten Lampenreihe das Reaktionsvolumen und somit bei konstantem Volumenstrom die Verweilzeit erhöht. In Tabelle 5.3 ist der Einfluß der Verweilzeit auf den Umsatz und die Selektivität bei ansonsten konstanten Bedingungen dargestellt.

$c_{NH_3}^0$	$c_{NH_3}^E$	c_{NO}^E	$c_{N_2O}^E$	$c_{NO_2}^E$	v	\dot{V}	τ	V_R	U	S
[mol/m ³]	[m/s]	[m ³ /min]	[s]	[m ³]	[%]	[-]				
0,0072	0,0069	-*	-*	-*	2,8	5,545	0,25	0,023	4	-
0,0072	0,0067	-*	-*	-*	2,8	5,545	0,44	0,041	7	-
0,0072	0,0066	-*	-*	-*	2,8	5,545	0,65	0,060	8	-
0,0072	0,0063	-*	-*	-*	2,8	5,545	0,84	0,078	13	-
0,0072	0,0061	-*	-*	-*	2,8	5,545	1,05	0,097	15	-
0,0072	0,0051	0,0001	-*	-*	2,8	5,545	1,25	0,116	30	0,05
0,0072	0,0034	0,0006	-*	-*	2,8	5,545	1,65	0,153	53	0,16
0,0072	0,0027	0,0009	0,0001	-*	2,8	5,545	2,10	0,194	63	0,20
0,0072	0,0021	0,0014	0,0001	-*	2,8	5,545	2,49	0,231	71	0,27
0,0072	0,0012	0,0017	0,0001	0,0002	2,8	5,545	2,89	0,268	83	0,28
0,0072	0,0009	0,0021	0,0001	0,0002	2,8	5,545	3,34	0,309	88	0,33
0,0072	0,0002	0,0020	0,0001	0,0002	2,8	5,545	3,75	0,346	97	0,28

* Der Gehalt liegt unter 1 ppm.

Tab. 5.3 Einfluß der Verweilzeit auf den Umsatz und die Selektivität

Erwartungsgemäß führt die Verlängerung der Verweilzeit zu einer Erhöhung des Umsatzes. Die Stickstoffmonoxidkonzentration steigt ebenfalls mit zunehmender Verweilzeit an. Die Selektivität dagegen wird zwar mit zunehmender Verweilzeit größer, strebt aber einem Wert von ca. $S = 0,3$ entgegen.

Zur Veranschaulichung der Ergebnisse ist in den folgenden Abbildungen 5.8 und 5.9 der Einfluß der Verweilzeit auf den Umsatz bzw. auf die NO-Selektivität graphisch dargestellt.

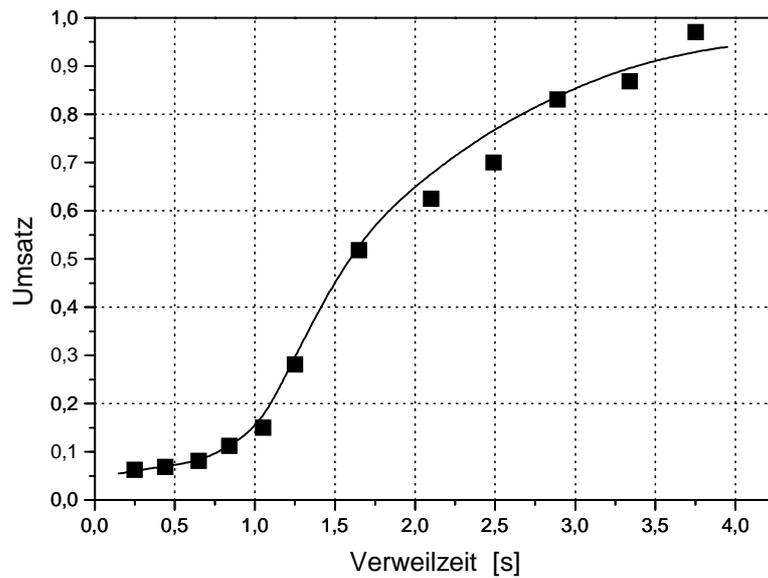


Abb. 5.8 *Einfluß der Verweilzeit auf den Umsatz*

Die Umsatzkurve zeigt in Abhängigkeit von der Verweilzeit einen S-förmigen Verlauf. Mit der Erhöhung der Verweilzeit steigt der Umsatz zunächst nur geringfügig an. Im Bereich von 1 bis 3 s steigt der Umsatz mit zunehmender Verweilzeit stark, um bei hohen Verweilzeiten den Grenzwert von $U = 1$ zu erreichen.

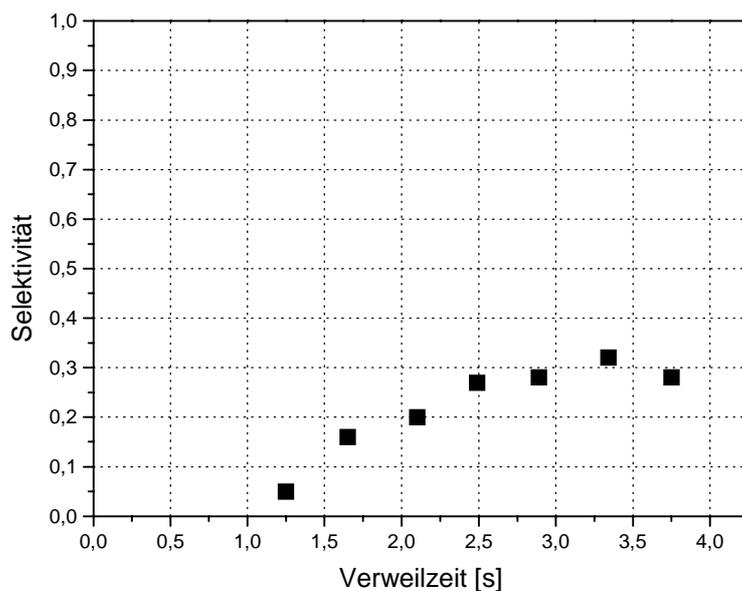


Abb. 5.9 *Einfluß der Verweilzeit auf die Selektivität*

Aus der Abb. 5.9 wird deutlich, daß bis zu einer Verweilzeit von $\tau = 1,05$ s aufgrund der geringen NH_3 -Umsätze kein Stickstoffmonoxid als Produkt der photokatalytischen Ammoniakoxidation zu beobachten ist. Ab einer Verweilzeit von $\tau = 1,25$ s steigt die Stickstoffmonoxidselektivität mit zunehmender Verweilzeit an, um ab $\tau = 2,5$ s unabhängig von der Verweilzeit zu werden. Die Selektivität strebt schließlich einem Wert von $S = 0,3$ entgegen.

Im folgenden soll ein Reaktormodell für die halbtechnische Versuchsanlage aufgestellt werden, mit dem der Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit berechnet werden kann. Dazu muß der Reaktortyp sowie die Kinetik der ablaufenden Reaktion bekannt sein.

Die Ermittlung des Reaktortyps erfolgt durch eine Untersuchung des Verweilzeitverhaltens des verwendeten Technikumreaktors (vgl. Kap. 3.3). Die Verweilzeitverteilung realer Systeme läßt sich mit dem Kaskaden- oder Zellenmodell beschreiben [82]. Dabei wird das Reaktorvolumen in N gedachte, kontinuierlich betriebene Kessel unterteilt, die alle das gleiche Volumen V_R und die mittlere Verweilzeit τ_N besitzen. Ist die gedachte Kesselzahl $N = 1$, so liegt das Verweilzeitverhalten eines idealen Rührkessels vor. Je größer die Kesselzahl ist, desto mehr nähert sich das Verweilzeitverhalten dem eines idealen Strömungsrohres an. Ist $N \geq 15$, so kann man in guter Näherung von einem Strömungsrohr sprechen [69].

Die Charakterisierung des verwendeten Technikumreaktors wurde von I. Hasse durchgeführt [88]. Für den Technikumreaktor wurde in Abhängigkeit von der Verweilzeit eine Kesselzahl von 15 bis 20 ermittelt, so daß nahezu Strömungsrohrverhältnisse existieren.

In Kapitel 4 wurde gezeigt, daß die Gleichung

$$r_A = k \cdot \frac{A^* \cdot I}{N_A} \cdot \frac{B \cdot c_1 \cdot c_2}{A \cdot I + B \cdot c_1 \cdot c_2} \quad (4.21)$$

für die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen NH_3 -Oxidation durch Sauerstoff geeignet ist. Da der gewählte Bereich der Ammoniakkonzentration im Zulauf in den hier zu untersuchenden Fällen stets die Situation liefert, daß eine

sauerstoffreiche Abluft ($x_{O_2}^0 = 21$ Vol.-%) ausschließlich mit geringen Mengen Ammoniak kontaminiert ist, läuft die photokatalytische Ammoniakoxidation in einem Überschuß an Sauerstoff, d.h. $c_2 \approx \text{const.}$, ab. Zudem ist die Ammoniakkonzentration c_1 so klein, daß

$$Bc_1c_2 \ll A \cdot I \quad (5.5)$$

gilt. Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich mit der neuen Konstanten k^*

$$k^* = \frac{k \cdot A^* \cdot I}{N_A} \cdot \frac{Bc_2}{A \cdot I} \quad (5.6)$$

in den hier untersuchten Fällen ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung:

$$r_A = k^* \cdot c_1 \quad (5.7)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei sehr geringen Ammoniakkonzentrationen und einem Überschuß an Sauerstoff ausschließlich von der Ammoniakkonzentration c_1 abhängig.

Für die Aufstellung einer Modellgleichung, die den Umsatz einer Reaktion 1. Ordnung in einem idealen Strömungsrohr beschreibt, wird eine Geschwindigkeitskonstante mit der Einheit $[s^{-1}]$ benötigt. Die Konstante k^* wurde zwar in Kap. 4 experimentell ermittelt und ist daher bekannt, hat aber die Einheit $[m/s]$. Da das zur Umrechnung erforderliche belichtete Reaktionsvolumen nicht bekannt ist, wird eine neue Konstante k' mit der Einheit $[s^{-1}]$ eingeführt und anhand der Meßergebnisse aus Kap. 5 ermittelt, wie später gezeigt wird.

Für eine Reaktion 1. Ordnung unter isothermen Bedingungen im Strömungsrohr folgt somit für den Umsatz U [57]:

$$U = \frac{c_1^0 - c_1^E}{c_1^0} = 1 - e^{-k'\tau} = 1 - e^{-Da} \quad (5.8)$$

Hierin bezeichnen c_1^0 bzw. c_1^E die Ammoniakkonzentration im Zu- bzw. Ablauf, k' die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und Da die Damköhlerzahl.

Die Gleichung (5.8) ist jedoch offenkundig nicht geeignet, den in Abb. 5.8 dargestellten, S-förmigen Verlauf der Umsatzkurve zu beschreiben. Vermutlich wird der S-förmige Verlauf der Umsatzkurve durch die Aufheizung der Reaktionsmasse durch die IR-Strahlung der Lampen verursacht. In Abb. 5.10 ist die Temperatur T_2 , d.h. die Ablauftemperatur des Reaktionsgases in Abhängigkeit von der Verweilzeit im belichteten Reaktionsvolumen dargestellt (vgl. Abb. 5.1). Es ist erkennbar, daß ein linearer Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Verweilzeit besteht.

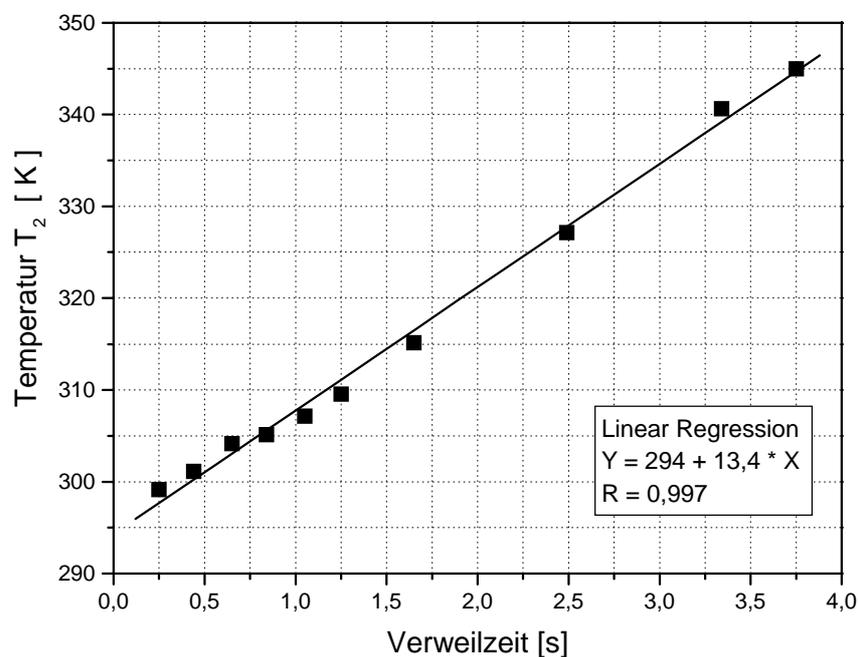


Abb. 5.10 Temperatur T_2 des Reaktionsgases als Funktion der Verweilzeit τ (vgl. Abb. 5.1)

Unter Berücksichtigung der nicht-isothermen Reaktionsführung soll nun eine Umsatzgleichung hergeleitet werden. Die pro Zeiteinheit von der Reaktionsmasse aufgenommene Wärmemenge \dot{Q} läßt sich nach folgender Beziehung berechnen:

$$\dot{Q} = c_p \rho \dot{V} (T_2 - T_1) \quad (5.9)$$

Hierin bezeichnen c_p die Wärmekapazität und ρ die Dichte der Reaktionsmasse. Dieser Prozeß definiert eine Wärmequelle im Reaktor, mit der man eine ortsabhängige Temperaturerhöhung der Reaktionsmasse aus der Wärmebilanzgleichung

$$\frac{\dot{Q}}{V_R} = c_p \rho \frac{dT}{dt} = \dot{q} \quad (5.10)$$

bzw.

$$c_p \rho v \frac{dT}{dz} = \dot{q} \quad (5.11)$$

berechnen kann, wobei \dot{q} die Produktionsdichte und z die Ortskoordinate bezeichnen. Die Integration dieser Gleichung mit den Anfangswerten $T = T_1$ für $z = 0$ ergibt:

$$T(z) - T_1 = \dot{q} \cdot \frac{1}{\rho c_p v} \cdot z \quad (5.12)$$

Für den lokalen Wert der Geschwindigkeitskonstanten k' gilt daher nach Arrhenius:

$$k' = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT(z)}} \quad (5.13)$$

Dabei ist k_0 der Frequenzfaktor und E_A die Aktivierungsenergie. Zur Berechnung des Umsatzes betrachte man nun die Stoffbilanz:

$$v \frac{dc_1}{dz} = -k' c_1 \quad (5.14)$$

Durch Integration über die Länge L des Reaktors und Einsetzen von Gl. (5.12) und Gl. (5.13) erhält man:

$$\ln \frac{c_1^E}{c_1^0} = -\frac{1}{v} \cdot k_0 \int_0^L e^{-\frac{E_A}{R \left(T_1 + \frac{\dot{q}}{\rho c_p v} z \right)}} dz \quad (5.15)$$

Um das Integral zu lösen, fasse man den Exponenten ins Auge:

$$y = \frac{E_A}{R \left(T_1 + \frac{\dot{q}}{\rho c_p v} z \right)} = \frac{E_A}{RT_1} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\dot{q}}{\rho c_p v T_1} z} \quad (5.16)$$

Mit

$$m = \frac{\dot{q}}{\rho c_p v T_1} z \quad (5.17)$$

ergibt sich für $m \ll 1$:

$$\frac{1}{1+m} \approx 1-m \quad (5.18)$$

Man erhält dann folgenden Ausdruck für den Exponenten:

$$y = \frac{E_A}{RT_1} \cdot \left(1 - \frac{\dot{q}}{\rho c_p v T_1} z \right) \quad (5.19)$$

Mit

$$\alpha = \frac{\dot{q}}{\rho c_p v T_1} \quad (5.20)$$

folgt für den Exponenten:

$$y = \frac{E_A}{RT_1} - \frac{E_A \alpha}{RT_1} z \quad (5.21)$$

Mit dieser Näherung lautet die Gleichung (5.15):

$$\ln \frac{c_1^E}{c_1^0} = -\frac{1}{v} \cdot k_0 e^{-\frac{E_A}{RT_1}} \cdot \int_0^L e^{+\frac{E_A}{RT_1} \alpha z} dz \quad (5.22)$$

Lösen des Integrals liefert:

$$\ln \frac{c_1^E}{c_1^0} = -\frac{1}{v} k'(T_1) \cdot \frac{RT_1}{E_A \alpha} \left(e^{\frac{E_A \alpha L}{RT_1}} - 1 \right) \quad (5.23)$$

Mit den Abkürzungen:

$$\frac{E_A}{RT_1} \alpha L = \omega \quad (5.24)$$

$$\frac{L}{v} k'(T_1) = Da \quad (5.25)$$

ergibt sich:

$$\ln \frac{c_1^E}{c_1^0} = -Da \cdot \frac{RT_1}{E_A \alpha L} (e^\omega - 1) \quad (5.26)$$

Entlogarithmiert man diesen Ausdruck und setzt ihn in die allgemeine Definition des Umsatzes

$$U = 1 - \frac{c_1^E}{c_1^0} \quad (5.27)$$

ein, so erhält man folgenden Ausdruck:

$$U = 1 - e^{-Da \cdot \frac{RT_1}{E_A \alpha L} (e^\omega - 1)} \quad (5.28)$$

Mit den Abkürzungen

$$\frac{RT_1}{E_A \alpha L} = \frac{RT_1^2}{E_A \dot{q}} \rho c_p \cdot \frac{1}{\tau} = B \cdot \frac{1}{\tau} \quad (5.29)$$

und

$$\omega = \frac{E_A}{RT_1} \cdot \frac{\dot{q}}{\rho c_p T_1} \cdot \frac{L}{v} = \frac{1}{B} \cdot \tau \quad (5.30)$$

ergibt sich somit folgender Ausdruck für den Umsatz U

$$U = 1 - e^{-\left(Da \cdot \frac{B}{\tau} \left(e^{\frac{1}{B} \tau} - 1 \right) \right)} \quad (5.31)$$

bzw. mit $Da = k' \tau$:

$$U = 1 - e^{-\left(k' B \left(e^{\frac{1}{B} \tau} - 1 \right) \right)} \quad (5.32)$$

Der Ausdruck (5.31) beschreibt den Umsatz einer Reaktion 1.Ordnung, die in einem idealen Strömungsrohr durchgeführt wird, wobei die Reaktionsmasse entlang der Reaktionsstrecke durch eine Wärmequelle aufgeheizt wird. Für eine Berechnung des Umsatzes als Funktion der Verweilzeit τ müssen B und k' bekannt sein, die durch eine graphische Anpassung der Gl. (5.32) an die bereits in Abb. 5.8 gezeigten, experimentell ermittelten Umsatzwerte bestimmt werden können (s. Abb. 5.11).

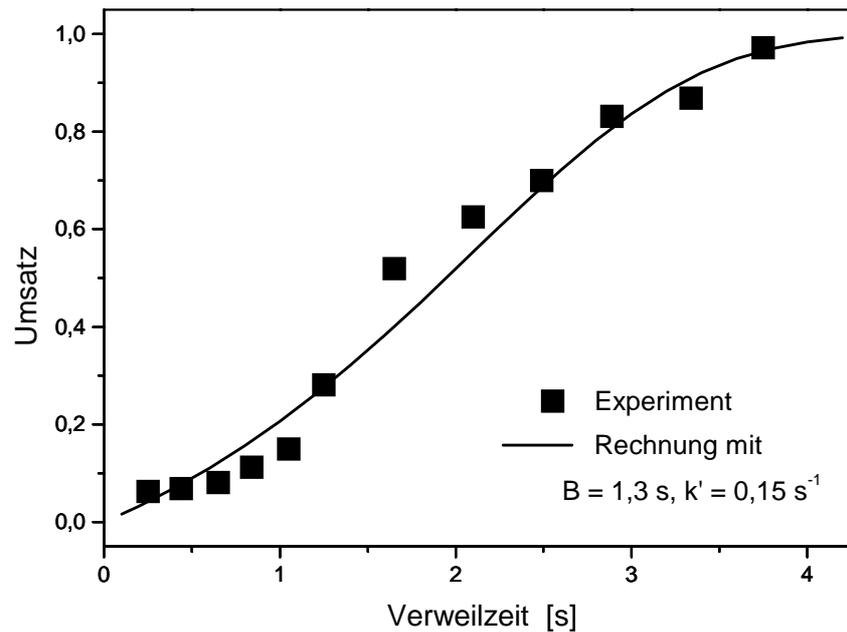


Abb. 5.11 Umsatz U als Funktion der Verweilzeit τ ; Anpassung der Gleichung (5.32) an die experimentell ermittelten Umsätze

Setzt man $B = 1,3 \text{ s}$ und $k' = 0,15 \text{ s}^{-1}$, so ergibt sich mit Gl. (5.32) eine Umsatzkurve, die den Verlauf der Meßwerte zufriedenstellend beschreibt.

Um zu überprüfen, ob die graphische Anpassung einen sinnvollen Wert für B ergeben hat, wird die Aktivierungsenergie E_A anhand der Gl. (5.29) berechnet. Dazu wählt man aus Tab. 5.3 und Abb. 5.10 mit Hilfe der Regressionsgeraden ein Wertepaar V_R/T_2 aus – z.B. folgen für $\tau = 3,34 \text{ s}$ die Werte $V_R = 0,309 \text{ m}^3$ und $T_2 = 339 \text{ K}$ – und berechnet zunächst die Produktionsdichte \dot{q} mit Hilfe der Gleichungen (5.9) und (5.10), wobei $\dot{V} = 5,545 \text{ m}^3/\text{min} = 0,0925 \text{ m}^3/\text{s}$, $T_1 = 294,0 \text{ K}$, $c_p \approx c_p(\text{Luft}) = 1,01 \text{ J/gK}$ und $\rho \approx \rho(\text{Luft}) = 1,294 \text{ kg/m}^3$ ist. Mit den angegebenen Daten folgt für \dot{q} der Wert $18354 \text{ J/m}^3\text{s}$, der nun in Gl. (5.29) eingesetzt wird. Mit $R = 8,3143 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ und $B = 1,3 \text{ s}$ ergibt sich schließlich eine Aktivierungsenergie von $E_A = 39 \text{ kJ/mol}$.

Der aus $B = 1,3 \text{ s}$ resultierende Wert für die scheinbare Aktivierungsenergie ist zwar kleiner als die Aktivierungsenergien, die üblicherweise bei heterogenen, klassisch-katalysierten Reaktionen angetroffen werden und im Bereich von $50 - 150 \text{ kJ/mol}$ liegen [57, 70], erscheint allerdings für eine photokatalytische Reaktion zu hoch. Da die Geschwindigkeitskonstante k' die temperaturabhängigen Adsorptionskonstanten der Reaktanden beinhaltet, könnte der Wert für E_A durch die Aktivierungsenergie der Chemisorption bedingt sein.

Die Untersuchung von Einflußgrößen auf den Umsatz und die NO-Selektivität der photokatalytischen Ammoniakoxidation im Technikumreaktor hat ergeben, daß der Umsatz mit steigender Ammoniakkonzentration im Zulauf $c_{NH_3}^0$ und steigendem Volumenstrom \dot{V} sinkt, jedoch kein eindeutiger Einfluß auf die Selektivität erkennbar ist. Dagegen führt die Erhöhung der Verweilzeit τ erwartungsgemäß zu höheren Umsätzen. Die Selektivität steigt ebenfalls mit wachsender Verweilzeit, strebt aber bei hohen Verweilzeiten einem konstanten Wert entgegen.

Zudem ist es gelungen, einen Ausdruck für den Umsatz der photokatalytischen Ammoniakoxidation als Funktion der Verweilzeit zu formulieren. Der Ausdruck erlaubt Vorhersagen über den Umsatz der Ammoniakoxidation im Technikumreaktor, wobei berücksichtigt wird, daß sich die Reaktionsmasse durch die IR-Strahlung der Lampen entlang der Reaktionsstrecke aufheizt.

5.2 Versuche an der RABA Bassum

Zur Untersuchung der photokatalytischen Ammoniakoxidation unter Praxisbedingungen wurde in Zusammenarbeit mit der Fa. Bioclimatic an der RABA (Restabfallbehandlungsanlage) in Bassum ein Pilotaggregat installiert, dessen schematischer Aufbau in Abb. 5.12 dargestellt ist. In der RABA wird der vorher auf mechanischem Wege getrennte Müll in Rotten kompostiert. Die Kompostierung der Rotten findet in großen Hallen statt, deren Abluft – neben einer Vielzahl an organischen Schadstoffen – mit Ammoniak kontaminiert ist. Ein Teilstrom der kontaminierten Luft wird ohne weitere Vorbehandlung in das Pilotaggregat geleitet. Das auf einen Hänger montierte Pilotaggregat besteht aus einem U-förmigen Kanal, in dem sich der Reaktionsraum 1, ein Partikelfilter, ein Einschub mit Aktivkohle, der Reaktionsraum 2 und der Lüfter befinden.

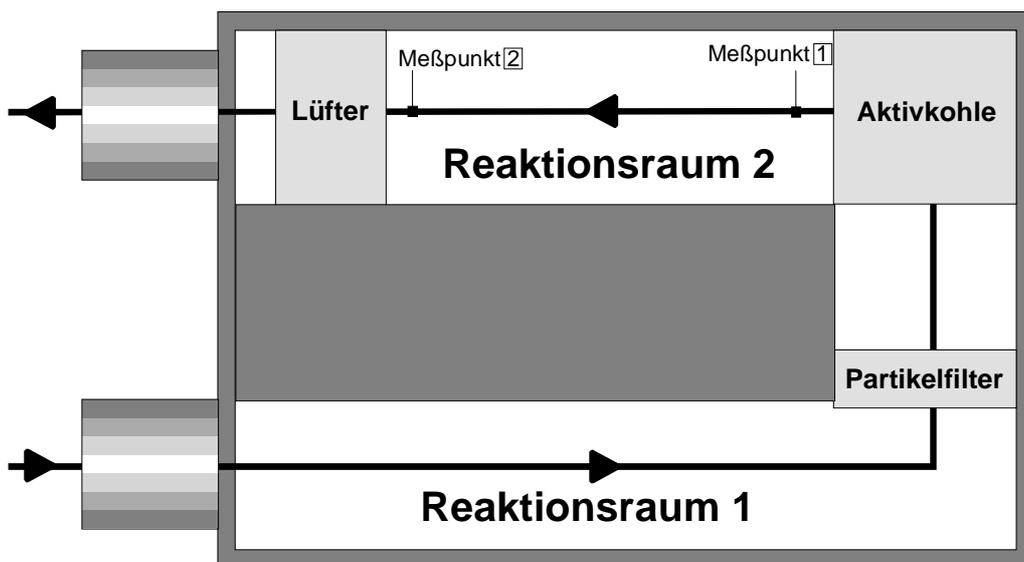


Abb. 5.12 Schematischer Aufbau des Pilotaggregates

Im Reaktionsraum 1 erfolgt eine photooxidative Behandlung der angesaugten Hallenluft. Dazu befinden sich Hg-Niederdruckstrahler im Reaktionsraum 1, die Strahlung mit den Wellenlängen von 185 und 254 nm emittieren. Während die 254 nm-Strahlung Valenzelektronen vieler organischer Moleküle anregt, erzeugt die 185 nm-Strahlung aus Luftsauerstoff Ozon. Infolge der Lichtanregung und der Gegenwart von Ozon starten

homogene Gasphasenreaktionen, die zu einer Oxidation der in der Hallenabluft enthaltenen, organischen Substanzen führen.

Durch den Partikelfilter der Maschengröße EU5 werden evtl. anfallende Partikel bzw. angesaugter Staub herausgefiltert. Die Aktivkohle erfüllt zwei Aufgaben. Zum einen adsorbiert die Aktivkohle nicht umgesetzte Schadstoffe und konzentriert diese damit für eine Weiterbehandlung auf, bei der reaktive Sauerstoffspezies die adsorbierten organischen Substanzen auf der Oberfläche der Aktivkohle oxidieren. Zum anderen zerstört die Aktivkohle überschüssiges Ozon.

Im Reaktionsraum 2 erfolgt die photokatalytische Behandlung der Abluft. Aus Raummangel konnte lediglich der Einschub 2 des in Kap. 5.1.1 beschriebenen Technikumreaktors in das Pilotaggregat eingebaut werden, so daß sich zehn Lampenreihen à acht Lampen und elf Katalysatorplatten mit insgesamt 616 g Titandioxid in dem Reaktionsraum befinden (vgl. Abb. 5.2). Die Beschreibung des Einschubs sowie der verwendeten Analytik erfolgte bereits in Kapitel 5.1.1.

Um verlässliche Aussagen über die Wirksamkeit des photokatalytischen Verfahrens hinsichtlich der Entfernung von Ammoniak aus Abgasen von mechanisch-biologischen Restabfallbehandlungsanlagen machen zu können, muß das Pilotaggregat über einen längeren Zeitraum durchgehend arbeiten. Zum einen wird dadurch sichergestellt, daß stationäre Zustände gemessen werden und der Reaktionsraum 1 sowie die nachgeschalteten Filter keinen Einfluß auf die Meßergebnisse im Reaktionsraum 2 ausüben (s. Abb. 5.12). Im übrigen stimmten die Ammoniakkonzentrationen im Zulauf des Pilots und am Meßpunkt $\boxed{1}$ überein. Zum anderen wird die Apparatechnik des Pilotaggregates aufgrund des permanenten Betriebs über einen Zeitraum von neun Tagen auf Praxistauglichkeit überprüft.

In Abb. 5.13 ist der Umsatz der photokatalytischen Ammoniakoxidation über einen Zeitraum von neun Tagen dargestellt. Der Umsatz wird gemäß Gl. (5.2) ermittelt, wobei $c_{NH_3}^0$ am Meßpunkt $\boxed{1}$ und $c_{NH_3}^E$ am Meßpunkt $\boxed{2}$ bestimmt werden. Aufgrund äußerer Einflüsse wie z.B. Außentemperatur, das Wenden der Rotten in der Halle, Anlieferung neuen Restmülls unterliegt der Ammoniakgehalt der Abluft starken Schwankungen. Die zu den Messungen 1 - 6 gehörenden Ammoniakgehalte im Zulauf sind der Bildunterschrift zu entnehmen.

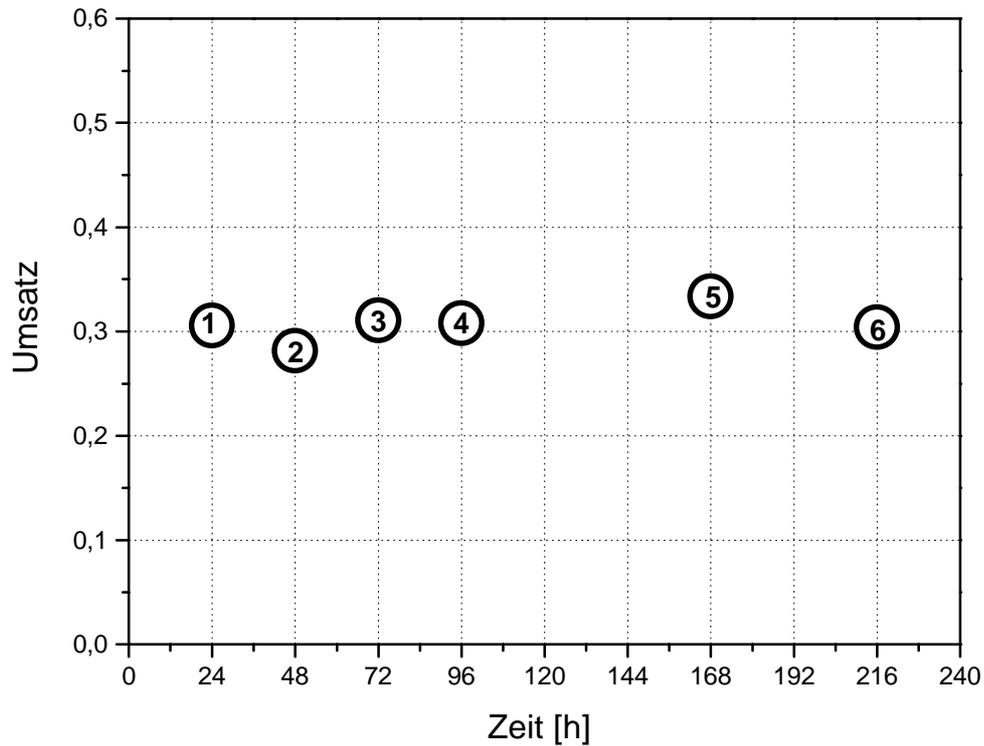


Abb. 5.13 Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionszeit [83]

(Reaktionsbedingungen: Zulauftemperatur: 310 K; Ablauftemperatur: 322 K;
 Volumenstrom: 3,5 m³/min; Ammoniakgehalte im Zulauf: 1: 36 ppm, 2: 31 ppm,
 3: 29 ppm, 4: 52 ppm, 5: 34 ppm, 6: 23 ppm)

Der Umsatz der photokatalytischen Ammoniakoxidation betrug über einen Zeitraum von neun Tagen konstant 30 %, obwohl der Ammoniakgehalt im Zulauf im Bereich von 23 bis 52 ppm schwankte. Die Bildung der Gase NO, NO₂ und N₂O konnte nicht nachgewiesen werden.

Nach der Versuchsdauer von neun Tagen ereignete sich ein kompletter Ausfall der elektrischen Geräte, was vermutlich auf den extrem hohen Wassergehalt der Abluft von 5 - 6 Vol.-% zurückzuführen ist.

Vernachlässigt man den Einfluß der im Vergleich zum Technikum unterschiedlichen Reaktionsbedingungen an der RABA (s. Tab. 5.3 und 5.4), so läßt sich der Umsatz mit Hilfe der Gl. (5.32) und den ermittelten Werten für B und k' berechnen.

Reaktionsbedingungen	Technikum	Pilot / RABA
Volumenstrom \dot{V} [m ³ /min]	5,5	3,5
Zulauftemperatur T_I [K]	294	310
Zulaufkonzentration $c_{NH_3}^0$ [mmol/m ³]	7,2	1,2 - 2,4
Wassergehalt x_{H_2O} [Vol.-%]	1,5	5 - 6
Gesamtkohlenstoff im Zulauf C_{Ges} [mg/m ³]	0	80

Tab. 5.4 Reaktionsbedingungen des Technikumreaktors und des Pilots im Vergleich

Mit der Verweilzeit im Reaktionsraum 2 des Pilotaggregates von $\tau = 2,1$ s ergibt sich für den Umsatz:

$$U = 1 - e^{-\left(0,15s^{-1} \cdot 1,3s \left(e^{\frac{2,1s}{1,3s}} - 1 \right) \right)} = 0,54 \quad (5.33)$$

Der berechnete Umsatz von $U = 0,54$ gilt für die Reaktionsbedingungen des Technikums (s. Tab. 5.4). Obwohl die Bedingungen im Pilotaggregat – gemäß den Untersuchungen in Kap. 5.1.2 zum Einfluß des Ammoniakgehaltes im Zulauf, der Temperatur und des Volumenstroms auf den Umsatz – zu einem höheren Umsatz als 0,54 führen sollten, wird bei der Behandlung der RABA-Abluft lediglich ein Umsatz von 0,3 erreicht. Wie ein Blick auf Tab. 5.4 zeigt, kann dies auf den extrem hohen Wassergehalt sowie auf die Anwesenheit von organischen Verbindungen zurückgeführt werden. In Kap. 4.7 wurde bereits ausgeführt, welchen Einfluß die Anwesenheit von Wasser und Kohlenwasserstoffe auf die photokatalytische Ammoniakoxidation ausübt. Danach behindert Wasser die Photokatalyse, indem es katalytisch wirksame Oberfläche reversibel blockiert. Bei Wassergehalten von 1 bis 2 Vol.-% bei Raumtemperatur kommt es zu einer Abnahme der umgesetzten Ammoniakmenge von 10 % im Vergleich zu einem wasserfreien System. Kohlenwasserstoffe hingegen behindern die photokatalytische Ammoniakoxidation, indem sie als Konkurrent zum Ammoniak um die Elektron/Loch-Paare auf der Halbleiteroberfläche auftreten. Die Abluft aus mechanisch-biologischen Restabfallbehandlungsanlagen enthält u.a. große und stabile Verbindungen wie z.B. Aromaten, so daß hier die Behinderung der Ammoniakoxidation vermutlich größer ist als bei der Anwesenheit von Ethen bzw. Ethan (vgl. Kap. 4.7.1).

Zusammengefaßt ist festzustellen, daß das Verfahren der photokatalytischen Ammoniakoxidation unter Praxisbedingungen an einer Restabfallbehandlungsanlage zur Entfernung des Ammoniaks aus der Abluft einer Kompostierungshalle eingesetzt werden kann. Trotz der Wechselwirkung mit einem Vielstoffgemisch, in dem sich u.a. Aromaten und halogenierte Verbindungen befinden, kommt es nicht zu einer Vergiftung der Katalysatoroberfläche. Die Inhaltsstoffe der Abluft aus mechanisch-biologischen Restabfallbehandlungsanlagen finden sich z.B. bei Doedens [89].

Allerdings führen der hohe Wassergehalt und die organischen Schadstoffe zu einer Umsatzsenkung der photokatalytischen Ammoniakoxidation. Zudem kann der hohe Wassergehalt eine Funktionsstörung der elektrischen Geräte zur Folge haben. Für die Behandlung von wasserreichen Abgasen sollten also elektrische Geräte verwendet werden, die für Feuchträume geeignet sind.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die photokatalytische Ammoniak-Oxidation an mit UV-Licht bestrahltem Titandioxid der Anatas-Modifikation untersucht. Als Oxidationsmittel zur Umsetzung von Ammoniak zu den Produkten Stickstoff und Wasser dienten sowohl Luftsauerstoff als auch das Schadgas Stickstoffmonoxid. Zur Bestimmung der Kinetik der photokatalytischen Reaktion wurde die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der wichtigsten Einflußgrößen ermittelt. Für die reaktionskinetischen Messungen eignet sich insbesondere ein Platten-Photoreaktor, bei dem der Photokatalysator auf einer von einer UV-Lampe belichteten Platte fixiert ist, über die das Reaktionsgas geleitet wird. Dieses System zeichnet sich durch eine rasche Einstellung der stationären Zustände sowie eine reproduzierbare Einstellung der Betriebsparameter aus. Durch eine Gasrückführung mit hohem Volumenstrom werden definierte Reaktionsbedingungen im System erreicht, so daß man das Reaktionssystem als idealen Durchfluß-Rührkessel beschreiben kann.

Durch die reaktionskinetischen Messungen wurde der Einfluß der Gaszusammensetzung, der Reaktionstemperatur sowie der Intensität des eingestrahlten Lichtes auf den Reaktionsablauf der photokatalytischen Ammoniak-Oxidation bestimmt und in einem kinetischen Modell zusammengeführt. Um Aussagen über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Gaszusammensetzung zu erhalten, wurden die Konzentrationen der Edukte Ammoniak, Sauerstoff und Stickstoffmonoxid variiert. Dabei zeigte sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Produkts aus Ammoniak- und Sauerstoffkonzentration einem Grenzwert zustrebt. Dieser Grenzwert ist die unter den gewählten Reaktionsbedingungen maximale Reaktionsgeschwindigkeit, die ab einem Ammoniak- bzw. Sauerstoffgehalt von 2000 ppm bzw. 2 Vol.-% unabhängig von den Eduktkonzentrationen der Gasphase wird. In Gegenwart von Stickoxiden und viel Sauerstoff reagiert Ammoniak mit beiden Gaskomponenten, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit der Ammoniakoxidation ausschließlich von der NH_3 -Konzentration abhängt.

Die Messungen zur Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Reaktionstemperatur ergaben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im Temperaturbereich von 20 bis 55 °C bei einer Temperaturerhöhung um 10 °C linear um den Faktor 1,1 steigt, was vermutlich durch die Temperaturabhängigkeit von Adsorptionsgleichgewichten verursacht wird.

Um den Einfluß der Intensität des eingestrahlten Lichtes auf die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Ammoniak-Oxidation zu ermitteln, wurde die Lichtintensität durch Veränderung des Lampenabstands zur Katalysatorplatte bzw. durch Variation der Anzahl von

Lampen mit identischen spektralen Strahlungsflußverteilungen verändert und mit Hilfe eines kalibrierten Photodiodenarrayspektrometers gemessen. Die Messungen zeigten, daß zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Lichtintensität unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine proportionale Abhängigkeit besteht.

Auf der Grundlage der experimentellen Daten wurde eine Geschwindigkeitsgleichung aufgestellt, die den Einfluß der Eduktkonzentrationen und der Lichtintensität auf den Reaktionsablauf der photokatalytischen Reaktion hinreichend genau beschreibt (s. Gl. 4.21). Die Geschwindigkeitsgleichung ist Ausdruck einer Modellvorstellung über den Reaktionsmechanismus (vgl. Kap. 4.2). Demnach ist die Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional der Anzahl an reaktiven Molekülpaaren auf der Oberfläche des Photohalbleiters. Ein reaktives Molekülpaar bildet sich durch eine photoassistierte Koadsorption der Reaktanden an ein Elektron/Loch-Paar, das durch die Einstrahlung eines Photons generiert wird. Dabei wechselwirkt Sauerstoff vermutlich mit dem Elektron und Ammoniak mit dem Loch des Ladungspaares. Stickstoffmonoxid hingegen ist aufgrund seiner Moleküleigenschaften in der Lage, sowohl Elektronen als auch Löcher zu stabilisieren. Die koadsorbierten Moleküle bilden einen Übergangszustand, bei dem beide Reaktionspartner in unmittelbarer Nähe nebeneinander auf der Oberfläche chemisorbiert sind, und reagieren unter Bildung einiger Zwischenprodukte zu den Endprodukten Stickstoff und Wasser.

Neben den für die Reaktionen maßgebenden Komponenten NH_3 , O_2 und NO sind in realen Abgasströmen weitere Gaskomponenten enthalten, die einen Einfluß auf die Katalysatoraktivität ausüben können. Dies betrifft in erster Linie die Gasspezies Wasser, Schwefeldioxid und Kohlenwasserstoffe. Daher wurde der Einfluß dieser Gaskomponenten auf den Reaktionsablauf untersucht. Danach behindert Wasser die Photokatalyse, indem es katalytisch wirksame Oberfläche reversibel blockiert. Bei Wassergehalten von 1 bis 2 Vol.-% bei Raumtemperatur kommt es zu einer Abnahme der umgesetzten Ammoniakmenge von 10 % im Vergleich zu einem wasserfreien System. Kohlenwasserstoffe hingegen behindern die photokatalytische Ammoniakoxidation, indem sie als Konkurrent zum Ammoniak um die durch Lichteinstrahlung erzeugten Ladungsträger auf der Halbleiteroberfläche auftreten, wobei die Behinderung vermutlich mit der Molekülgröße und der Gaskonzentration steigt. Hohe Schwefeldioxid-Gehalte können zu einer Vergiftung der Katalysatoroberfläche führen, die vermutlich durch eine Bildung von Sulfaten verursacht wird.

Die umwelttechnische Relevanz der photokatalytischen Ammoniakoxidation wird u.a. davon bestimmt, inwiefern es gelingt, Ammoniak in die ungefährlichen Reaktionsprodukte Stickstoff und Wasser zu verwandeln. Tatsächlich werden neben der Oxidation des

Ammoniaks zum gewünschten Produkt Stickstoff auch die unerwünschten Schadgase Distickstoffmonoxid (N_2O) und Stickstoffmonoxid (NO) gebildet. Die Produktselektivität der photokatalytischen Ammoniakoxidation ist von der Reaktionstemperatur, der Konzentration von Sauerstoff und Ammoniak auf der Katalysatoroberfläche sowie von der Intensität der Strahlung abhängig. Durch eine geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen gelingt es beispielsweise, eine NO- bzw. N_2O -Selektivität von 0 bzw. 12 % zu erhalten.

Nach Abschluß der reaktionskinetischen Messungen mit dem Platten-Photoreaktor wurde die Einsatzmöglichkeit einer zirkulierenden Wirbelschicht für die technische Anwendung der photokatalytischen Ammoniakoxidation durch Luftsauerstoff an Titandioxid untersucht und die Bestimmung der maßgebenden Einflußgrößen für dieses System durchgeführt. Um den Umsatz als Funktion der Einflußgrößen Feststoffanteil im Riser des Wirbelschichtreaktors und Korngröße des Katalysatormaterials zu bestimmen, wurde zunächst der Feststoffanteil für verschiedene Korngrößen und Feststoffströme mit Hilfe von Licht-Transmissionsmessungen bestimmt. Anschließend konnte der Umsatz als Funktion des Feststoffanteils ermittelt werden. Dabei zeigte sich, daß der Umsatz der photokatalytischen Ammoniakoxidation in Abhängigkeit vom Feststoffanteil einem Grenzwert entgegenstrebt. Dieser maximal erreichbare Umsatz kann weder durch eine weitere Erhöhung des Feststoffstroms und damit des Feststoffanteils noch durch eine Verkleinerung der Korngröße erhöht werden. Eine Verkleinerung der Korngröße des eingesetzten Katalysatormaterials führt lediglich zu einem stärkeren Anstieg der Umsatzkurve bei sehr geringen Feststoffanteilen. Bei größeren Feststoffanteilen wird der Umsatz unabhängig von der Partikelgröße.

Das Geschwindigkeitsgesetz (4.21) eignet sich ebenfalls für die Beschreibung der photokatalytischen Ammoniakoxidation in einer zirkulierenden Wirbelschicht, was durch die Messungen zur Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Ammoniakkonzentration nachgewiesen wurde. Durch Verwendung der Geschwindigkeitsgleichung und des „Diffuse-Light“-Modells, das die Lichtintensitätsverteilung in einem zylindrischen Photoreaktor beschreibt, wurde ein Reaktionsmodell entwickelt, das zur Vorausberechnung des Umsatzes von photokatalytischen Reaktionen in Wirbelschichten verwendet werden kann. Hierbei ergibt sich allerdings aufgrund von Unsicherheiten bei der Festlegung der Eindringtiefe des eingestrahlt Lichts in das Katalysatorkorn auch nur eine grobe Vorhersage.

Die Untersuchung der photokatalytischen Ammoniakoxidation in einer zirkulierenden Wirbelschicht hat gezeigt, daß bereits bei sehr geringen Feststoffanteilen der maximale Umsatz erreicht wird. Das bedeutet, daß zirkulierende Wirbelschichten für eine technische

Anwendung von photokatalytischen Reaktionen nicht interessant sind, da nur relativ wenig Katalysatormasse einsetzbar ist. Zudem ist der Betrieb einer zirkulierenden Wirbelschicht in der Praxis technisch anspruchsvoll und daher nur unter großem Aufwand durchzuführen.

Daher wurde die photokatalytische Reaktion schließlich in einem Strömungsrohr-Reaktor im halbtechnischen Maßstab untersucht, wobei sich im Reaktionskanal mit Katalysatormaterial beschichtete Netze und entsprechende Lampen befanden. Bei der Untersuchung der wichtigsten Einflußgrößen auf den Umsatz und die NO-Selektivität der photokatalytischen Ammoniakoxidation in einem Technikumreaktor stellte sich heraus, daß der Umsatz mit steigender Ammoniakkonzentration im Zulauf und steigendem Volumenstrom sinkt, jedoch kein regelmäßiger Einfluß auf die Selektivität erkennbar ist. Dagegen führt die Erhöhung der Verweilzeit erwartungsgemäß zu höheren Umsätzen. Die Selektivität steigt ebenfalls mit wachsender Verweilzeit, strebt aber bei hohen Verweilzeiten einem konstanten Wert entgegen.

Schließlich wurde das Verfahren der photokatalytischen Ammoniakoxidation unter Praxisbedingungen an einer Restabfallbehandlungsanlage zur Entfernung des Ammoniaks aus der Abluft einer Kompostierungshalle eingesetzt, um es schließlich im Hinblick auf eine praktische Nutzung bewerten zu können. Dabei wurde festgestellt, daß der Umsatz aufgrund einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100 % und der Gegenwart von organischen Schadstoffen im Vergleich zu den Untersuchungen im Technikum etwa um 50 % erniedrigt wird. Allerdings kommt es trotz der Wechselwirkung mit einem Vielstoffgemisch, in dem sich u.a. Aromaten und halogenierte Verbindungen befinden, nicht zu einer Vergiftung der Katalysatoroberfläche.

Als Resultat bleibt schließlich festzuhalten, daß NH_3 -haltige Abgase mit Hilfe des photokatalytischen Verfahrens gereinigt werden können. Mit dem Verfahren gelingt es, Ammoniak bei Raumtemperatur an dem Photokatalysator Anatas mit Luftsauerstoff bzw. Stickoxiden zu Stickstoff und Wasser umzusetzen. Dieser neuartige Weg umgeht somit das Aufheizen des NH_3 -haltigen Abgases nach den bisher üblichen Entsorgungsverfahren und ist zudem geeignet, die Entstickung von Abgasen, d.h. die Reduktion von Stickoxiden zu Stickstoff, mit der Ammoniakoxidation zu kombinieren. Die im Labor erarbeiteten Zusammenhänge führten zu der Entwicklung eines technisch brauchbaren Strömungsrohr-Reaktors, bei dem sich im Reaktionskanal mit Katalysatormaterial beschichtete Netze und entsprechende Lampen befinden.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Gajewski W.: Behandlung von Abwasser – insbesondere Deponiesickerwasser – durch Überführung der Schadstoffe in die Gasphase und katalytische Oxidation; Entsorgungspraxis-Spezial 3 (1990) 27
- [2] Dahm W., Kollbach J.St., Gebel J.: Sickerwasserreinigung: Stand der Technik 1993/94 – Zukünftige Entwicklungen; EF-Verlag, Berlin 1994
- [3] Holz F., Albertsen A.; Haase Energietechnik GmbH; mündliche Mitteilung
- [4] Kolar J.: Stickstoffoxide und Luftreinhaltung; Springer Verlag 1990
- [5] Carey J.H., Lawrence J., Tosine H.M.; Bull. Environ. Contam. Toxicol. 16 (1976) 697
- [6] Wilke K.: Photokatalyse an Titandioxid: Grundlagen und Anwendungen; Dissertation, Universität Saarbrücken 1997
- [7] Lindner M.: Optimierung der photokatalytischen Wasserreinigung mit Titandioxid: Festkörperstruktur des Photokatalysators; Dissertation, Universität Hannover 1997
- [8] Serpone N., Pelizzetti E.: Photocatalysis – fundamentals and applications; Verlag John Wiley & Sons, New York 1989
- [9] Pruden L., Ollis D.F.; J. Catal. 66 (1980) 383-390
- [10] Kisch H. in: Serpone N., Pelizzetti E.: Photocatalysis – fundamentals and applications; Verlag John Wiley & Sons, New York 1989
- [11] Kormann C.; Ph. D. Thesis, California Institute of Technology, Pasadena 1989
- [12] Henning H., Rehorek D.: Photochemische und photokatalytische Reaktionen an Koordinationsverbindungen; Akademie-Verlag, Berlin 1987
- [13] Kösters M.: Untersuchungen zur photokatalytischen NO-Reduktion in Gegenwart von Sauerstoff und Propen; Dissertation, Universität Hannover 1999
- [14] Wedler G.: Lehrbuch der Physikalischen Chemie; VCH, Weinheim 1987
- [15] CD Römpp Chemie Lexikon; Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York 1995
- [16] Holleman A.F., Wiberg E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie; Walter de Gruyter, Berlin/New York 1985
- [17] Bredemeyer N.H.: Untersuchungen zur Adsorption von verschiedenen Gasen an mit UV-Licht bestrahltem Titandioxid; Diplomarbeit, Universität Hannover, Institut für Technische Chemie 1997
- [18] Müller U.: Anorganische Strukturchemie, 2. Auflage; Teubner Studienbücher 1992
- [19] Kittel Ch.: Festkörperphysik, 12. Aufl.; Oldenbourg Verlag, München/Wien 1999

- [20] Bickley R.I.: Photoadsorption and Photodesorption at the Gas-Solid Interface in: Schiavello M. (Ed.): Heterogeneous Photocatalysis; J. Wiley & Sons 1997
- [21] Madelung O.: Halbleiterphysik; Springer Verlag, Berlin 1970
- [22] Voinov M., Augustynski J.: Introduction to the Physics of Semiconductor Photocatalysts in: Schiavello M. (Ed.): Heterogeneous Photocatalysis; J. Wiley & Sons 1997
- [23] Linsebigler A.L., Guangquan L., Yates J.T.; Chem. Rev. 95 (1995) 735-758
- [24] Haeger, A.: Dissertation in Vorbereitung; Universität Hannover, Institut für Technische Chemie 2000
- [25] Kleinschmidt O.: Dissertation in Vorbereitung; Universität Hannover, Institut für Technische Chemie 2000
- [26] Tanaka K., Capule M.F.V., Hsanga T.; Chemical Physics Letters (1991) 187
- [27] Augugliaro V., Palmisano L., Sclafani A.; Toxikol. Environ. Chem. 16 (1988) 89
- [28] Sclafani A., Palmisano L., Schiavello M.; J. Phys. Chem. 94 (1990) 889
- [29] Hadjiivanov K.I., Klissurski D.G.; Chem. Soc. Rev. (1996) 61-69
- [30] Kleinschmidt O.: Einfluß von Edelmetall-Dotierungen auf die Eigenschaft von TiO₂ bei der photokatalytischen Abgasreinigung; Diplomarbeit, Universität Hannover, Institut für Technische Chemie 1997
- [31] Eltzner K.: Gravimetrische und Deuterium-NMR-Untersuchungen zur Adsorption von Wasser und Stickstoffbasen auf Rutil und Anatas; Dissertation, Universität Dortmund 1989
- [32] Krüchel F.: Untersuchungen zum Einsatz von heterogenen Photokatalysatoren in hoch expandierten Wirbelschichten; Dissertation, Universität Hannover 1996
- [33] Choi W., Termin A., Hoffmann M.R.: Einflüsse von Dotierungs-Ionen auf die photokatalytische Reaktivität von TiO₂-Quantenteilchen; Angew. Chem. 106 (1994) 1148
- [34] Grätzel M., Howe R.; J. Phys. Chem. 94 (1990) 2566
- [35] Mu W., Herrmann J.M., Pichat P.; Catal. Lett. 3 (1989) 73
- [36] Fa. Kronos Titan
- [37] Henglein A., Weller H.: Solare Photochemie: Kolloidale Halbleiter-Katalysatoren und modifizierte Halbleiterschichten; Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH, Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben: 0329033A (1995)
- [38] Mills S., Le Hunte S.: An overview of semiconductor photocatalysis; Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 108 (1997) 1-35

- [39] Becker H.G.O.: Einführung in die Photochemie, 3. Aufl.; Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1991
- [40] Memming R.: Photoelectrochemical Solar Energy Conversion; Top. Curr. Chem. 143 (1988) 81-109
- [41] Rothenberger G., Moser J., Grätzel M., Serpone N., Sharma D.K.; J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 8054
- [42] Jones P., Hockey J.A.; Trans. Far. Soc. 67 (1971) 2669
- [43] Göpel W., Rucker G.; Physical Review B 28 (1983) 3427
- [44] Lu G., Linsebigler A., Yates J. J.T.; Journal of Physical Chemistry B 99 (1995) 7626
- [45] Brinkley D., Engel T.; Journal of physical chemistry B 102 (1998) 7596
- [46] Yoneyama H.: Electrochemical Aspects of Light-Induced Heterogeneous Reactions on Semiconductors; Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 18 (1993) 69
- [47] Bickley R.I.: Photoadsorption and Photodesorption at the Gas-Solid-Interface, Part I, Fundamental Concepts in: Schiavello M. (Ed.): Photocatalysis and Environment; Kluwer Academic Publishers 1988
- [48] Memming R. in: Rabek J.F. (Ed.): Photochemistry and Photophysics, Vol. II; CRC Press Boca Raton 1990
- [49] Turchi C.S., Ollis D.F.; J. Catal. 122 (1990) 178
- [50] Draper R.B., Fox M.A.; J. Phys. Chem. 94 (1990) 4628
- [51] Bahnemann D.W. in: Pellizetti E., Schiavello M. (Eds.): Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1991
- [52] Memming R.: Photoinduced Charge Transfer Processes at Semiconductor Electrodes and Particles; Top. Cur. Chem. 169 (1994) 106-181
- [53] Völker G., Kleinschmidt O., Hesse D.: Photocatalytic Oxidation of Gaseous Pollutants with Oxygen on Semiconductor Surfaces; Hung. Jl. Ind. Chem. 26 (1998) 315
- [54] Bredemeyer N., Hesse D.: Untersuchungen zur photoassistierten Adsorption von Gasen an belichtetem Titandioxid; Chem. Ing. Tech. 71 (1999) 238-241
- [55] Informationsblatt 'Rotameter'; Fa. Porter Instrument
- [57] Jakubith M.: Chemische Verfahrenstechnik: Einführung in Reaktionstechnik und Grundoperationen; VCH, Weinheim 1991
- [58] Kiefer J.: Ultraviolette Strahlen; de Gruyter, Berlin-New York 1977

- [59] Bergmann-Schaefer: Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3 Optik; Walter de Gruyter, Berlin-New York 1978
- [60] Lopp S.: Untersuchungen zur Katalysatorstabilität und -selektivität am Beispiel der photokatalytischen NO-Reduktion und der Propen-Oxidation an ausgewählten Halbleitern; Dissertation, Universität Hannover 1997
- [61] Cant N.W., Cole J.R.: Photocatalysis of the reaction between ammonia and nitric oxide on TiO₂ surfaces; J. Catal. 134 (1992) 317
- [62] Schaper K.: Untersuchungen zur photokatalytischen Abgasreinigung; Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 15, Nr. 145, VDI-Verlag, Düsseldorf 1995
- [63] Bredemeyer N.H.: Dissertation in Vorbereitung; Universität Hannover, Institut für Technische Chemie 2000
- [64] Fischer M., Hedden K.: Selektive katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak an einem Wabenkatalysator unter stationären und periodisch wechselnden Reaktionsbedingungen; Forschungsbericht FZKA-PEF 145, Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe 1996
- [65] Herrmann J.-M.; Catalysis Today 24 (1995) 157
- [66] Jacoby W.A., Blake D.M., Noble R. D., Koval C. A.; J. of Catalysis 157 (1995) 87
- [67] Pichat P., Herrmann J. M., Courbon H., Disdier J., Mozzanega M. N.; Can. J. Chem. Eng. 60 (1982) 27
- [68] Formenti M., Juillet F., Meriaudeau P., Teichner S.J.; Chem. Tech. (1971) 680
- [69] Baerns M., Hofmann H., Renken A.: Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 1; Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York 1992
- [70] Atkins P. W.: Physikalische Chemie; VCH, Weinheim 1990
- [71] Jutka C.: Untersuchung zum Einsatz von heterogenisierten Übergangsmetall-Komplexen als Photokatalysatoren; Fortschr.-Ber. VDI, Reihe 3, Nr. 343, VDI-Verlag, Düsseldorf 1993
- [72] Weidner G.: Grundsätzliche Untersuchungen über den pneumatischen Fördervorgang, insbesondere über die Verhältnisse bei Beschleunigung und Umlenkung; Forsch. Ing.-Wes. 21 (1965) 145
- [73] Richardson J.F., Zaki W.N.: Sedimentation and fluidization; Trans. Inst. Chem. Eng. 32 (1954) 35
- [74] Grassmann P., Reinhardt A. in: Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, Band 3; Verlag Chemie, Weinheim 1973

- [75] Herrmann E.: Katalysierte Stickoxidreduktion in der stationären und zirkulierenden Wirbelschicht;
Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Karlsruhe 1991
- [76] Matsuura T., Smith J.M.: Light Distribution in Cylindrical Photoreactors;
AIChE Journal 16 (1970) 321
- [77] Bickley R.I., Stone F.S.: Photoadsorption and photocatalysis at rutile surfaces,
I. Photoadsorption of oxygen; J. Catal. 31 (1973) 389
- [78] Dibble L.A., Raupp G.B.: Kinetics of gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation
of trichlorethylene by near UV illuminated titanium dioxide; Catal. Letters 4 (1990) 345
- [79] Herrmann E., Weisweiler W.: Die zirkulierende Wirbelschicht als Reaktionssystem für
katalysierte Gas/Feststoff-Reaktionen; Chem.-Ing.-Tech. 64 (1992) 232
- [80] Geldart D.; Powder Technol. 7 (1973) 285
- [81] Muchlenov I.P., Derjuzkina E.I., Soroko V.E.: Technologie der Katalysatoren;
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1976
- [82] Fitzer E., Fritz W., Emig G.: Technische Chemie - Einführung in die Chemische
Reaktionstechnik; Springer Verlag 1995
- [83] Fischer F.: Photokatalysierte NH₃-Entfernung aus der Abluft mechanisch-biologischer
Abfallbehandlungsanlagen;
Diplomarbeit, Universität Hannover, Institut für Technische Chemie 2000
- [84] Naccache C., Meriaudeau P., Che M., Tench A. J.;
Transactions of the Faraday Society 67 (1970) 506
- [85] Luo Y., Ollis D.F.: Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Trichlorethylene and
Toluene Mixtures in Air; Journal of Catalysis 163 (1996) 1-11
- [86] Fa. Dräger: Dräger-Röhrchen Handbuch, 11. Aufl.; Lübeck 1997
- [87] Hartmann & Braun AG: Thermoelemente und Widerstandsthermometer, 2. Aufl.; 1987
- [88] Hasse I.: Photooxidativer Abbau von leichtflüchtigen organischen Substanzen (VOC)
am Beispiel von Styrol;
Diplomarbeit, Universität Hannover, Institut für Technische Chemie 1999
- [89] Doedens H., Cuhls C., Mönkeberg F.: Bilanzierung von Umweltchemikalien bei der
biologischen Vorbehandlung von Restabfällen; BMBF-Verbundvorhaben: Mechanisch-
biologische Vorbehandlung von zu deponierenden Abfällen; FKZ: 1490959 A3
- [90] Schenk G.O.: Einsatz der Ultraviolett-Bestrahlung von Wasser in der pharmazeutischen
Industrie in: Technologie der Wasseraufbereitung für pharmazeutische Zwecke;
Concept, Heidelberg 1980

8 Symbolverzeichnis

α	[1/m]	Schwächungskoeffizient
α_{12}	[1/s]	Adsorptionskoeffizient für photoassistierte Koadsorption
β	[-]	Quantenausbeute
β_{12}	[1/s]	Koeffizient für thermische Desorption
γ_{12}	[m ³ /s]	Koeffizient für Photodesorption
ε	[-]	Porosität
η	[Pa·s]	dynamische Viskosität
θ_i	[-]	Bedeckungsgrad der Komponente i
λ	[nm]	Wellenlänge
ν	[1/s]	Frequenz
ν_i	[-]	Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i
ρ	[kg/m ³]	Dichte
τ	[s]	Lebensdauer der Elektron/Loch-Paare bzw. Verweilzeit
χ	[1/m ³]	Parameter
a	[1/W·s]	Proportionalitätskonstante
a^*	[m/W·s]	Proportionalitätskonstante
A	[1/W·m]	Parameter
A^*	[1/W]	Parameter
A_K	[m ²]	Fläche der Katalysatorplatte
b_i	[m ³ /mol]	Physisorptionskonstante der Komponente i
B	[m ³ /mol ²]	Parameter
c_i^0	[mol/m ³]	Konzentration der Komponente i im Zulauf
c_i^E	[mol/m ³]	Konzentration der Komponente i im Ablauf
\bar{d}_p	[m]	mittlerer Teilchendurchmesser
d	[m]	Abstand
D	[W]	Proportionalitätskonstante
E_A	[kJ/mol]	Aktivierungsenergie
E_g	[eV]	Bandlücke des Halbleiters
F	[m ² /W·g]	Parameter
g	[m/s ²]	Erdbeschleunigung
I	[W/m ²]	Lichtintensität bzw. Bestrahlungsstärke

k	[1/s]	Geschwindigkeitskonstante
k^*	[1/m]	Absorptionskoeffizient des Photohalbleiters
L	[m]	Länge des Risers bzw. des Technikumreaktors
\dot{m}	[g/s]	Feststoffstrom
m_K	[g]	Katalysatormasse
N_{00}	[1/m ³]	Anzahl der Elektron/Loch-Paare pro Katalysatorvolumen
N_{00}^*	[1/m ²]	Anzahl der Elektron/Loch-Paare pro Flächeneinheit
\tilde{N}_{00}^*	[1/m ²]	Anzahl unbesetzter Elektron/Loch-Paare pro Flächeneinheit
N_{12}	[1/m ²]	Anzahl NH ₃ /O ₂ -Paare pro Flächeneinheit
N_A	[1/mol]	Avogadro-Konstante
O_m	[m ² /g]	spezifische Kugeloberfläche
r	[m]	Partikelradius
r_A	[mol/m ² ·s]	Reaktionsgeschwindigkeit der Ammoniakoxidation
r_m	[mol/g·s]	Reaktionsgeschwindigkeit der Ammoniakoxidation
R	[-]	Regressionskoeffizient
R	[m]	Radius des Risers
S_p	[-]	Selektivität
t	[s]	Zeit
T_R	[°C]	Reaktionstemperatur
U	[-]	Umsatz
v	[m/s]	Geschwindigkeit
\dot{V}	[m ³ /s]	Volumenstrom
V_R	[m ³]	Riservolumen bzw. Reaktionsvolumen
w_S	[m/s]	Sinkgeschwindigkeit
x	[-]	Molenbruch
z	[-]	radiale Ortskoordinate

Indizes:

1	Ammoniak
2	Sauerstoff