

Photokatalytische Oxidation von Alkenen und Alkanen mit Sauerstoff an belichtetem Titandioxid

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Olaf Kleinschmidt

geboren am 16. Januar 1971 in Hannover

Hannover, 07.05.2001

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1997 bis Mai 2001 im Institut für Technische Chemie der Universität Hannover unter Leitung von meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. D. Hesse angefertigt. Er gab die Anregung zu diesem Thema und hat die Arbeit mit steter Begeisterung begleitet und gefördert. Für seine wohlwollende Betreuung möchte ich mich herzlich bedanken.

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

Ich danke Frau Dipl. Chem. A. Pfeiffer aus dem Institut für Anorganische Chemie für die durchgeführten REM-Aufnahmen.

Herrn Dipl. Chem. C. Rose aus dem Institut für Anorganische Chemie danke ich für seine Bemühungen bei den Guinier-Aufnahmen.

Ich danke der Firma Solvay für den Spaß, den ich mit ihren entsorgten Messgeräten hatte.

Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mich das ganze Studium finanziell und moralisch unterstützten. Ohne sie wäre diese Arbeit und der Weg dorthin nicht möglich gewesen.

Diese Arbeit wurde im Rahmen eines Projekts durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.

Meiner Freundin Nani und meinen Freunden Böschel und Crose gilt mein besonderer Dank für ihre moralische und persönliche Unterstützung bei dieser Arbeit, gerade in den letzten Stunden.

Abschließend danke ich dem Arbeitskreis für ihre Hilfsbereitschaft, das nette Arbeitsklima und den Spaß, den wir auch sonst hatten. Namentlich erwähnen möchte ich Dr. Mönkefink, Böschel, Dr. Menzel, Dr. Reimann, Dr. Jörn Fischer und Dr. Scheller.

Mein besonderer Dank gilt meinen Laborgenossen Bretzel, Dr. Günni, Fabi, Dr. Martina Kösters und Andy für so manch vergnügliche Diskussionsrunde mit Herry.

Referent: Prof. Dr. D. Hesse

Korreferent: Priv. Doz. Dr. B. Hitzmann

Tag der Promotion: 06.07.2001

Hiermit versichere ich an Eides Statt, die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe und dass diese Dissertation nicht schon als Diplomarbeit oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet worden ist.

Hannover, 07. Mai 2001

Olaf Kleinschmidt

Abstract

Photocatalytical Oxidation of Alkenes and Alkanes with Oxygen on Irradiated Titaniumdioxide

Within the scope of this thesis the photocatalytical oxidation of short chained alkenes (ethene, propene, 1-butene, cis-2-butene and trans-2-butene) and alkanes (methane, ethane, propane, iso-butane) with oxygen on irradiated titanium dioxide of the anatase modification has been investigated.

A plate reactor, showing the characteristics of an ideal continuous stirred tank reactor, was used to study the influence of the concentration of the educt gases hydrocarbons and oxygen on the rates of the possible reactions, namely the partial and the total oxidation of the hydrocarbon species.

In order to determine the influence of the light intensity and the wave lengths of the light on the reaction rates, the oxidation of propene and that of propane were used as model systems. In addition, these reactions were taken to determine the temperature dependence of the oxidation processes.

On the basis of the results obtained a reaction mechanism was proposed to describe oxidation process facilitated with TiO_2 as the photocatalyst. This concept leads to rate equations which can be used to describe the yield observed for the photocatalytical oxidation of propene as well as propane with oxygen in a pneumatic conveying reactor.

Keywords: Photocatalysis, Titanium dioxide, Photooxidation, Partialoxidation, Alkanes, Alkenes

Abstract

Photokatalytische Oxidation von Alkenen und Alkanen mit Sauerstoff an belichtetem Titandioxid

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die photokatalytische Oxidation von kurzkettigen Alkenen und Alkanen mit Sauerstoff an belichtetem Titandioxid der Anatas-Modifikation untersucht.

An einem als CSTR betriebenen Plattenphotoreaktor wurde der Einfluss der Eduktkonzentrationen auf die Reaktionsgeschwindigkeit und auf die Ausbeute an partiell oxidierten Produkten bei der Photooxidation der Alkane Methan, Ethan, Propan, iso-Butan und der Alkene Ethen, Propen, 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten studiert. Am Beispiel der Propen- und Propanoxidation wurden weitergehende Untersuchungen zum Einfluss der Intensität und der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts durchgeführt. Zudem wurde der Einfluss der Temperatur diskutiert.

Anhand der experimentellen Ergebnisse konnten Reaktionsmechanismen für die Photooxidation von Alkanen und Alkenen aufgestellt, sowie ein neues reaktionskinetisches Modell hergeleitet werden, welches das Reaktionsgeschehen auf der Halbleiteroberfläche zufriedenstellend beschreibt.

Das vorgeschlagene Modell kann zudem zur Beschreibung der Photooxidation von Propen und Propan mit Sauerstoff in einem Flugstaubwolkenreaktor benutzt werden.

Keywords: Photokatalyse, Titandioxid, Photooxidation, Partialoxidation, Alkane, Alkene

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Theoretische Grundlagen	4
2.1 Der Photohalbleiter Titandioxid.....	4
2.1.1 Herstellungsverfahren und Verwendung von TiO ₂	4
2.1.2 Eigenschaften von TiO ₂	6
2.1.3 Halbleitereigenschaften und photokatalytische Aktivität von TiO ₂	8
2.2 Photokatalytische Reaktionsmechanismen.....	15
3 Material und Methoden	21
3.1 Beschreibung der Versuchsanlage.....	21
3.1.1 Gasversorgung.....	21
3.1.2 Reaktorsystem.....	22
3.1.2.1 Plattenreaktor mit Abgasrückführung.....	22
3.1.2.2 Flugstaubwolken-Photoreaktor.....	24
3.1.3 Analytik.....	27
3.1.3.1 Sauerstoff-Analysator.....	27
3.1.3.2 Nicht-Dispersiver-Infrarot-CO ₂ -Gasanalysator.....	27
3.1.3.3 Gaschromatograph.....	28
3.2 Versuchsdurchführung.....	31
3.3 Charakterisierung des Messplatzes.....	32
3.4 Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit im Plattenreaktor.....	34
3.5 Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit im Flugstaubwolkenreaktor.....	35
3.6 Charakterisierung der verwendeten Katalysatormaterialien.....	36
3.7 UV Lichtquellen.....	41
3.7.1 Quecksilberdampflampen.....	41
3.7.1.1 CLEO HPA 400 s.....	42
3.7.1.2 HPA 1000 / 20.....	44

3.7.2 Leuchtstoffröhren.....	45
3.7.2.1 CLEO Compact PL-L 36 W.....	45
3.7.3 Einflussgrößen auf das Spektrum der HPA 400 s.....	46
3.8 Lichtverteilung auf der Katalysatorplatte.....	51
4 Ergebnisse und Diskussionen.....	55
4.1 Bestimmung der Einflussgrößen auf den Verlauf der photo- katalytischen Kohlenwasserstoffoxidation an TiO ₂ mit Sauerstoff in sauerstoffreichen Gasgemischen.....	55
4.2 Reaktionsmechanismus der photoassistierten Oxidation von Alkanen an belichtetem TiO ₂	59
4.3 Reaktionsmechanismus der photoassistierten Oxidation von Alkenen an belichtetem TiO ₂	63
4.4 Bestimmung der Einflussgrößen auf den Verlauf der photo- katalytischen Kohlenwasserstoffoxidation an TiO ₂ mit Sauerstoff in kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen.....	67
4.4.1 Kinetik der photoassistierten Ethen-Oxidation mit Sauerstoff an einer belichteten Titandioxid-Oberfläche.....	69
4.4.2 Kinetik der photoassistierten Ethan-Oxidation mit Sauerstoff an einer belichteten Titandioxid-Oberfläche.....	76
4.5 Kinetik der photokatalytischen Kohlenwasserstoffoxidation an TiO ₂ mit Sauerstoff.....	78
4.5.1 Kinetik der Alken-Oxidation.....	78
4.5.2 Kinetik der Alkan-Oxidation.....	87
4.5.3 Zusammenfassung der kinetischen Untersuchungen.....	98
4.6. Einfluss der Intensität des eingestrahltten Lichtes auf die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Oxidation von Propen und Propan.....	101
4.7 Einfluss der Wellenlänge des eingestrahltten Lichtes auf die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Oxidation von Propen und Propan.....	116

4.8 Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Oxidation von Propen und Propan.....	122
4.9 Einfluss der Eduktkonzentrationen auf die Reaktions- geschwindigkeit bei der photokatalytischen Oxidation von Propen und Propan im Flugstaubwolkenreaktor.....	131
5 Zusammenfassung.....	139
6 Literaturverzeichnis.....	142
7 Symbolverzeichnis.....	148
Anhang.....	151
A Verwendete Gase.....	151
B Konstruktionsskizzen des Plattenphotoreaktors.....	151

1 Einleitung und Problemstellung

Angesichts der zunehmenden Umweltbelastung durch anthropogene Schadstoffemissionen aus industriellen Prozessen, vor allem im Hinblick auf die Zunahme des Treibhauseffekts und der damit einhergehenden globalen Klimaveränderung, findet die Abluftreinigung weltweit immer mehr Beachtung. So muss beispielsweise nach der 1994 in Kraft getretenen Klimarahmenkonvention und dem 1997 angenommenen Kyoto-Protokoll die Emission von Kohlendioxid bis 2005 gegenüber 1990 um 25 % und die der leichtflüchtigen organischen Verbindungen (VOC) sogar um 57 % reduziert werden [49].

Auf der Grundlage dieser internationalen Klimaschutzprogramme werden die Grenzwerte für die Schadstoffemissionen von Industrieanlagen ständig herabgesetzt (TA-Luft). Dazu wurden zahlreiche Abgasreinigungsverfahren für die Konvertierung von VOC's entwickelt.

Das bekannteste Verfahren ist die oxidative „thermische Nachverbrennung“ (TNV). Hier werden die in der Abluft enthaltenen Schadstoffe durch Oxidation in unschädliche Stoffe wie Kohlendioxid und Wasser umgewandelt. Dazu wird die beladene Luft je nach Schadstoff auf 700 bis 900 °C erhitzt. Um diese Temperatur zu erreichen, wird Primärenergie wie Erdgas oder Erdöl zugeführt und verbrannt. Ist eine hinreichend hohe Schadstoffkonzentration im Abgas vorhanden, kann die bei der Verbrennung gewonnene Energie für den autothermen Betrieb der Anlage verwendet werden. Bei diesem „integrierten thermischen Nachverbrennungsverfahren“ (ITV) handelt es sich um die wirtschaftlichste und zuverlässigste Methode der Abluftreinigung. Es zeichnet sich durch lange Standzeit der Anlage, einen hohen Wirkungsgrad von ca. 99,6 % und ein deutliches Unterschreiten der gesetzlichen Abluftwerte aus.

Um die energieintensive Aufheizung der Abgase und die damit einhergehenden Betriebskosten zu mindern, werden Katalysatoren eingesetzt. Bei diesem Reinigungsverfahren (Katalytische Nachverbrennung, KNV) werden die organischen Abluftbelastungen durch eine chemische Reaktion an der Oberfläche eines Katalysators in unschädliche Substanzen umgewandelt. Zu diesem Zweck wird die zu entsorgende Abluft durch Katalysatormaterial oder ein Katalysatorbett gefördert,

wo die Oxidation der Kohlenwasserstoffe bei einer Temperatur zwischen 250 und 450 °C erfolgt. Die Lebensdauer des Katalysatormaterials ist abhängig von den Inhaltsstoffen der zu entsorgenden Abluft.

Sind die Schadstoffkonzentrationen im Abgas jedoch gering, so setzt man beispielsweise Adsorptionsverfahren (ADA) ein. Hierbei wird die mit dem Schadstoff beladene Luft durch Adsorptivschüttungen geführt, auf welchen sich die Schadstoffe anreichern. Ist der Adsorber vollständig belegt, so muss er entweder ausgetauscht oder regeneriert werden. Der Nachteil dieses Verfahrens sind die durch Anschaffung, Wartung und Entsorgung ständig neu anfallenden Betriebskosten.

Vom ökonomischen Gesichtspunkt aus betrachtet sind die vorgestellten Abgasreinigungsverfahren dann wenig sinnvoll, wenn die Konzentrationen der gefährlichen Komponenten im Gasstrom nur wenige hundert ppm betragen und die Temperatur des Abgases in der Nähe der Raumtemperatur liegt. Diese Bedingungen liegen in Fabrikhallen vor, wo die Einhaltung der maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK-Werte) von Bedeutung ist. Bei diesen geringen Schadstoffkonzentrationen ist ein autothermer Betrieb der Anlagen nicht möglich, da zusätzliche thermische Energie benötigt wird, um den Gesamtgasstrom auf die Reaktionstemperatur aufzuheizen. Eine Möglichkeit, diesen Nachteil zu umgehen, bietet die Nutzung der Photokatalyse. In diesem Fall wird ein Halbleitermaterial wie TiO_2 oder ZnO als katalytisch aktive Komponente verwendet. Durch Bestrahlung mit UV-Licht, dessen Energie größer oder gleich der Bandlückenenergie ist, werden Elektron/Loch-Paare generiert. Diese Ladungspaare können die Adsorption von Sauerstoff und einiger Schadstoffkomponenten erleichtern und eröffnen somit Wege für Redox-Reaktionen, welche zu der Totaloxidation dieser Schadstoffe führen. Für die praktische Anwendung müssen oft verschiedene Typen von Kohlenwasserstoffspezies, z.B. Alkane, Alkene und Aromaten, aus dem Abluftströmen, die diese Schadstoffe in relativ geringen Konzentration beinhalten, entfernt werden. Somit kann gerade in kleineren Firmen die Nutzung der Photokatalyse für den Gasreinigungsprozess von Interesse sein; besonders deshalb, weil die Leistung der UV-Lampen relativ gering ist und der Oxidationsprozess schon bei Raumtemperatur abläuft.

Das Problem bei der Entwicklung eines photokatalytischen Verfahrens zur Abluftreinigung besteht allerdings darin, dass die Grundlagen für die technische Realisierung heterogener photokatalytischer Reaktionen zur Zeit nur unzureichend bekannt sind.

Zur Auslegung eines funktionstüchtigen Photoreaktors müssen die maßgebenden Einflussgrößen bekannt sein. Eine Durchsicht der einschlägiger Literatur (vgl. Kap. 2.2) zeigte, dass nur unzureichende Kenntnisse über den Einfluss der Eduktkonzentrationen, der Lichtquelle, der Lichtintensität, der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes und der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Photooxidation von Kohlenwasserstoffen existieren. Zudem gibt es nur sehr wenige kinetische Ansätze zur Beschreibung von Photoreaktionen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen nun am Beispiel der photokatalytischen Totaloxidation von homologen Alkanen (Methan, Ethan, Propan, iso-Butan) und Alkenen (Ethen, Propen, 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten) mit Sauerstoff an belichtetem Titandioxid zunächst die wichtigsten Einflussgrößen an einem Plattenreaktor ermittelt und in einem kinetischen Modell zusammengeführt werden. Neben der Temperatur und der Eduktkonzentrationen soll auch die Wirkung der Lichtintensität und der Wellenlänge auf die Reaktionsgeschwindigkeit herausgearbeitet werden. Zum besseren Verständnis des Reaktionsablaufes sind, neben der Kenntnis der maßgeblichen Einflussgrößen auf die Totaloxidation der Kohlenwasserstoffe, auch die partielloxidierten Zwischenprodukte von Interesse. Daher werden sie im Rahmen dieser Arbeit auch eingehend untersucht.

Weiterhin wird die Einsatzmöglichkeit einer zirkulierenden Wirbelschicht für die katalytische Photooxidation in Hinblick darauf untersucht, ob das im Plattenreaktor entwickelte kinetische Modell auch auf diesen Reaktor übertragbar ist.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Der Photohalbleiter Titandioxid

In den folgenden Kapiteln werden die maßgeblichen physikalischen und chemischen Eigenschaften, sowie Einflussgrößen auf die Photoaktivität des verwendeten Photokatalysators Titandioxid vorgestellt.

2.1.1 Herstellungsverfahren und Verwendung von TiO_2

Titandioxid (TiO_2) existiert in den drei verschiedenen Modifikationen Rutil, Anatas und Brookit. Dabei hat Brookit aufgrund seiner mangelhaften Eigenschaften als Weißpigment keine kommerzielle Bedeutung. Titandioxid wird technisch nach dem Sulfatverfahren, dem Chloridverfahren und neuerdings auch nach dem Aerosil- und Sol-Gel-Verfahren hergestellt [6, 24 - 27].

Beim Sulfat-Verfahren wird Ilmenit FeTiO_3 oder TiO_2 -Schlacke mit konz. Schwefelsäure aufgeschlossen. Um Fe^{3+} - zu Fe^{2+} -Ionen zu reduzieren, wird bei der Auflösung des Aufschlusskuchens Eisenschrott oder Ti(III)-Lösung zugegeben. Nach dem Abkühlen kristallisiert $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ aus. Durch thermische Hydrolyse bei 95 – 110 °C wird dann das Titandioxid-Hydrat $\text{TiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ausgefällt, wobei durch Impfung mit TiO_2 -Keimen die Kristallisation beschleunigt wird. Das Hydrolysat wird bei Temperaturen zwischen 800 und 1000 °C kalziniert. Der Rutilgehalt, sowie die Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung der Pigmente werden durch die Temperaturführung im Ofen beeinflusst. Ohne Zusätze entsteht bis 1000°C die Anatas-Modifikation, Rutil bildet sich erst bei höheren Temperaturen. Durch Zusatz von Rutilisierungskeimen erreicht man, dass bevorzugt Rutilpigmente gebildet werden.

Beim Chlorid-Verfahren wird bei 800 - 1200 °C mineralisches Rutil oder TiO_2 -Schlacke mit Koks und Chlor zu Titan-tetrachlorid umgesetzt. Dieses wird durch

Destillation gereinigt und schließlich der TiCl_4 -Dampf mit Sauerstoff zu Rutil und Chlor verbrannt. Das entstehende Chlor wird erneut zur Herstellung von Titantetrachlorid verwendet.

Hochdisperse Titandioxide können nach dem Aerosil-Verfahren der Fa. Degussa-AG hergestellt werden. Im wesentlichen kann dieser Prozess als kontinuierliche Flammenhydrolyse von Titantetrachlorid (TiCl_4) beschrieben werden. Hierbei wird TiCl_4 in die Gasphase überführt und reagiert anschließend innerhalb einer Knallgasflamme mit dem intermediär gebildeten Wasser quantitativ zu TiO_2 . Einziges Nebenprodukt ist gasförmiger Chlorwasserstoff, der vom festen TiO_2 abgetrennt wird. Durch Variation der Flammentemperatur und der Verweilzeit des TiO_2 im Verbrennungsraum können die Teilchengrößen, die Teilchengrößenverteilung, die spezifische Oberfläche und die Oberflächenbeschaffenheit beeinflusst werden.

Eine andere Möglichkeit, hochdisperse Titandioxide herzustellen, ist das Sol-Gel-Verfahren. Die Herstellung von TiO_2 -haltigen Solen erfolgt entweder aus Titantetrachlorid oder aus Titanalkoxiden. Häufig verwendet man Tetraisopropylorthotitanat oder Tetra-n-butylorthotitanat. Diese werden während des Sol-Gel-Prozesses hydrolysiert und kondensiert. Anschließend werden die entstandenen Gele zu Aerogelen oder Xerogelen getrocknet und gesintert, um das Titandioxid zu erhalten. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Verfahren stellt das Sol-Gel-Verfahren eine elegante Möglichkeit dar, amorphe und kristalline Materialien bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen herzustellen [27].

Titandioxid ist das überwiegend am Markt gebräuchliche Weißpigment. Andere Weißpigmente sind z.B. Zinkoxid, Litopone, Zinksulfid, früher auch Bleiweiß. Weißpigmente werden nahezu in allen Produkten eingesetzt: von der Anstrichfarbe bis zur Zahnpasta. Die Hauptanwendungsgebiete sind Papier, Keramik, Kunststoffe, Textilien, Farben und Lacke. Dabei entfallen derzeit ca. 62 % der Produktion an Titandioxid auf die Pigmentierung von Lacken, 16 % auf die Kunststoffproduktion und 14 % auf das Weißen von Papier [28].

Die guten pigmentoptischen Eigenschaften des Titandioxides begründen sich auf dem außerordentlich hohem Brechungsindex im sichtbaren Bereich des Lichtes (Rutil: 2,80; Anatas: 2,55) [29].

Zudem liegt das industrielle Interesse in der chemischen und physikalischen Beständigkeit und seiner physiologischen Unbedenklichkeit (Schmelzpunkt: 1855 °C;

Härte nach Mohs: 5,5 - 7) begründet, so dass es z.B. im Bereich der Katalyse als inertes Trägermaterial eingesetzt wird [30].

In den letzten Jahren gewannen auch die photochemischen und photoelektrochemischen Eigenschaften des Titandioxids immer mehr an Bedeutung. Beispielsweise verwendet man TiO_2 bei der photolytischen Wasserspaltung, der photokatalytischen Abwasserreinigung in Kläranlagen, dem Claus-Prozess zur Reduktion von Schwefeldioxid, sowie bei der photokatalytischen Luftreinigung [31 - 35].

Die EG-weite Produktion an Titandioxid betrug 1995 ca. 1 Mio. t pro Jahr und weltweit rund 2,5 Mio. t pro Jahr. Allein in Deutschland werden jährlich ca. 300.000 t produziert, von denen etwa 50% ins Ausland exportiert wurden [28].

2.1.2 Eigenschaften von TiO_2

Titandioxid kommt in der Natur den Modifikationen Rutil, Anatas und Brookit vor. Abbildung 2.1 zeigt Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der drei Titandioxidmodifikationen.

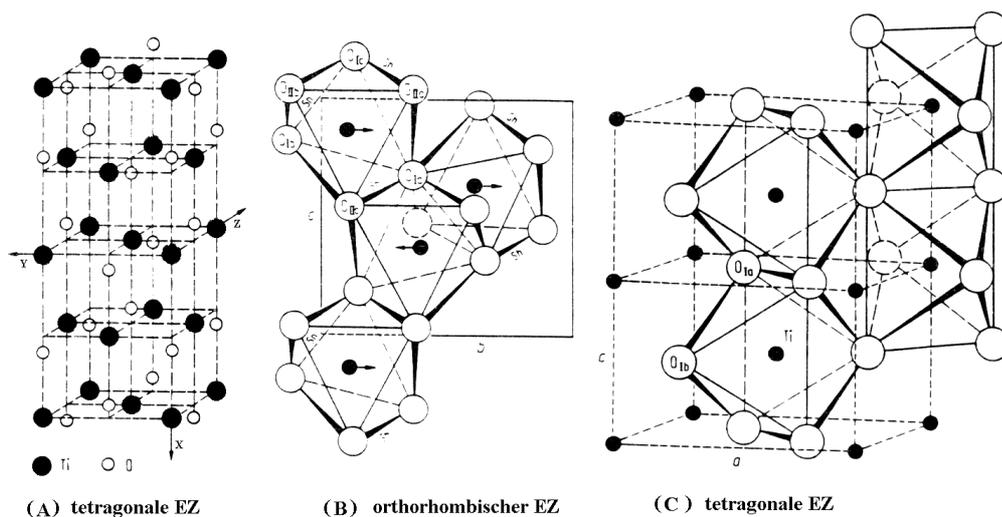


Abb. 2.1: Kristallstrukturen der Titandioxidmodifikationen von (A) Anatas, (B) Brookit und (C) Rutil [36]

Das Rutilgitter leitet sich von einer hexagonal-dichtesten Anionenpackung (O^{2-} -Ionen) ab, in welcher die Hälfte der Oktaederlücken mit Kationen (Ti^{4+} -Ionen) besetzt ist. Jedes Kation bildet mit sechs Anionen ein verzerrtes Oktaeder, wobei jedes Anion wiederum trigonal-planar von drei Kationen umgeben ist [29]. In allen drei Modifikationen tritt die gleiche Koordination des Kations auf. Die Modifikationen unterscheiden sich jedoch in der Anzahl der gemeinsamen Kanten der TiO_6 -Oktaeder. In der Anatas-Struktur sind die Oktaeder über vier, beim Brookit über drei und beim Rutil über zwei Kanten verknüpft [36]. Pauling stellte fest, dass eine steigende Anzahl gemeinsamer Oktaederkanten die Stabilität eines Kristallverbandes herabsetzt. Demzufolge ist Rutil die häufigste und stabilste Modifikation [37]. Anatas und Brookit wandeln sich bei Temperaturen von 700 - 900 °C irreversibel in die thermodynamisch stabilere Rutil-Modifikation um [30].

Die Adsorptionskante liegt, je nach Modifikation, zwischen 380 und 420 nm [24]. Auffällig ist bei dem Vergleich der Modifikationen Rutil und Anatas, dass der Ti-Ti Abstand in Anatas größer ist (3,79 und 3,04 Å vs. 3,57 und 2,96 Å im Rutil), wogegen der Ti-O Abstand kleiner ist als im Rutil (1,934 und 1,980 Å in Anatas vs. 3,57 und 2,96 Å im Rutil) [38].

Die Kristallmodifikationen des Titandioxids sind Sauerstoffmangelverbindungen, so dass die Strukturformel exakt TiO_{2-x} (mit $x < 0,05$) lautet [36]. An der Oberfläche der Titandioxidkristalle bricht die Gitterperiodizität ab, und man erhält koordinativ ungesättigte Oberflächen-Ionen. Dieser thermodynamisch ungünstige Zustand wird durch Reaktion, z.B. mit Wasser aus der Luftfeuchtigkeit, behoben. Dadurch wird sowohl die Koordination abgesättigt als auch die Ladungen ausgeglichen. Bei dieser dissoziativen Adsorption des Wassers entstehen sowohl basische als auch saure Hydroxylgruppen, welche z.B. durch Neutralisations- und Ionenaustauschreaktionen nachgewiesen werden können [31, 36]. Diese Hydroxylgruppen sind für das amphotere Verhalten des Titandioxids verantwortlich. Die Bedeutung dieser Hydroxylgruppen für die photokatalytische Aktivität des Titandioxids ist jedoch bisher noch nicht geklärt.

Eine wichtige physikalische Eigenschaft des TiO_2 ist die Partikelgröße. Titandioxid-Pigmente werden normalerweise als kugelförmige Titandioxidkristalle mit einem mittleren Durchmesser von 0,15 – 0,25 µm hergestellt. Diese Kristalle streuen Licht sehr wirksam und verleihen ihnen auf diese Weise Farben. Die Titandioxid-Kristalle, welche bei der Kalzinierung im Sulfatverfahren oder bei der Oxidation im

Chloridverfahren entstehen, sind sehr stabil und werden als Primärpartikel bezeichnet. Neben diesen Primärpartikeln bilden sich bei der Herstellung auch Agglomerate und Aggregate aus den Primärpartikeln. Aggregate sind Cluster aus wenigen Primärpartikeln und sehr stabil. Agglomerate hingegen sind große Cluster, die in der Regel an den Ecken der Partikel miteinander verbunden sind. Sie bilden sich bei dem Trocknungsverfahren der hergestellten Pigmente. Als Partikelgröße bezeichnet man das Gemisch aus Primärpartikeln, Aggregaten und Agglomeraten.

2.1.3 Halbleitereigenschaften und photokatalytische Aktivität von TiO_2

Anorganische und auch organische Festkörper werden entsprechend der Größe und Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit in Isolatoren, Halbleiter und Metalle klassifiziert. Zur Erklärung der elektronischen Struktur wird das Bändermodell herangezogen. Neben lokalisierten Atomorbitalen, in denen diskrete Energieniveaus vorliegen, existieren in anorganischen Halbleitern Kristallorbitale durch die Überlappung der Atomorbitale. Dabei kommt es zur Bildung eines Kontinuums ortsunabhängiger Energiezustände der Elektronen, die sog. Energiebänder. In diesen Energiebändern sind die Energiezustände der Elektronen konzentriert und delokalisiert. Gemäß der Fermi-Dirac-Statistik werden die Bänder mit Elektronen besetzt. Das oberste bei 0 K vollständig besetzte Band wird als Valenzband (V_B) und das unterste nicht besetzte als Leitungsband (L_B) bezeichnet (s. Abb. 2.2). Wie in einem einzelnen Molekül existieren zwischen den lokalisierten Orbitalen auch zwischen den Energiebändern für die Besetzung mit Elektronen verbotene Zonen (Bandlücke, E_g) (s. Abb. 2.2). In der Abbildung 2.2 sind die berechneten Bandstrukturen der Titandioxidmodifikationen Anatas und Rutil abgebildet.

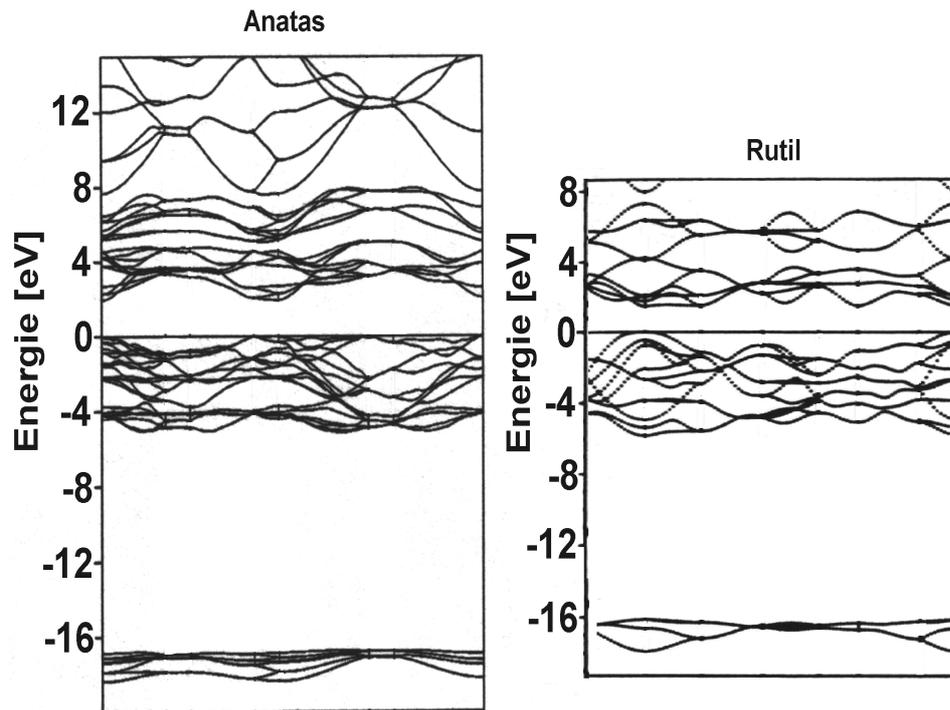


Abb. 2.2: Berechnete Bandstrukturen der Anatase- und Rutil-Modifikation. Das oberste Energieniveau des Valenzbandes wird als Null-Punkts-Energie definiert. [48]

Je nach Größe der Bandlücke gliedert man Festkörper in Isolatoren ($E_g \geq 4$ eV), Halbleiter ($0,1 \text{ eV} \leq E_g \leq 4$ eV) und Leiter ($E_g \leq 0,1$ eV). Bei Metallen überlappen sich das Valenz- und Leitungsband. Bei 0 K ist das Valenzband besetzt und das Leitungsband leer, so dass keine elektrische Leitfähigkeit gemessen werden kann. Durch thermische oder optische Energiezufuhr wird nach dem Boltzmannschen Verteilungsgesetz ein Übergang von Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband möglich. Im Leitungsband findet Elektronenleitung statt (n-Leitung). Im Valenzband entstehen durch das Fehlen der Elektronen positiv geladene Defektelektronen, auch Löcher genannt. Diese Löcher bewegen sich in Richtung des elektrischen Feldes und man bezeichnet dieses als Eigenleitung (p-Leitung).

Durch Einstrahlung von Photonen können Elektronen in einen angeregten Zustand übergehen. Bei Halbleitern bedeutet dies zusätzliche Elektronen im Leitungsband und Löcher im Valenzband. Während der Belichtung resultiert dann eine Zunahme der Leitfähigkeit, die sog. Photoleitung, wenn die Energie der Photonen den Wert der Bandlücke übersteigt. Der Zusammenhang zwischen der Energie und der

Grenzwellenlänge des eingestrahlten Lichtes lässt sich mit der Planck-Einstein-Beziehung beschreiben [39].

$$E_{\text{photon}} = h_p \cdot \nu = \frac{h_p \cdot c}{\lambda} \geq E_g \quad (2.1)$$

Die Energie der Elektronen im Festkörper kann nicht wie bei einem Redox-Paar in einer Lösung mit Hilfe des elektrochemischen Potential, gemäß der Nernstschen Gleichung, definiert werden. In Halbleitern wird die analog zu betrachtende Energie der Elektronen als Fermi-Energie (E_F) bezeichnet.

Bei thermischer oder photochemischer Anregung ist die Zahl der Elektronen im Valenzband gleich der Löcher im Leitungsband. Dieser Fall wird auch als Eigenhalbleiter oder intrinsische Halbleiter bezeichnet. Die Fermi-Energie liegt in der Regel in der Mitte zwischen der Energie der Elektronen im Valenzband (E_V) und im Leitungsband (E_L). Hierbei bezeichnen N_V bzw. N_L die Zustandsdichten der Ladungsträger im V_B und L_B [40]:

$$E_F = \frac{E_V + E_L}{2} + \frac{k \cdot T}{2} \cdot \ln\left(\frac{N_V}{N_L}\right) \quad (2.2)$$

Die Eigenschaften anorganischer Halbleiter können durch Dotierung mit Fremdatomen stark beeinflusst werden. Man spricht dann von extrinsischen Halbleitern.

Durch die Absorption eines Photons entsteht nach den oben erläuterten Aktivierungsmechanismen des Photohalbleiters ein Elektron und ein Loch. Elektron und Loch können sich im Kristall unabhängig von einander bewegen, sie unterliegen aber auch der Coulomb-Anziehung und können ein Wannier-Exciton bilden, einen Zustand, der dem Wasserstoffatom sehr ähnlich ist. Auch diese sind wie freie Elektronen und Löcher instabil gegenüber Rekombination, wobei das generierte Elektron unter Emission eines Photons oder unter Abgabe von Wärme wieder in seinen Grundzustand zurückfällt.

Durch die Energie der Bandlücke des ausgewählten Halbleitermaterials wird die Grenzwellenlänge des Materials bestimmt. So besitzt beispielsweise die

Bandlückenenergie der Rutil-Modifikation des Titandioxids einen Wert von 3,0 eV und die des Anatas von 3,2 eV, was einer Wellenlänge von 385 nm bzw. 410 nm entspricht. In der folgenden Abbildung 2.3 sind die Absorptionsspektren der beiden Titandioxidmodifikationen zu sehen. Tatsächlich ist die Absorptionskurve des Anatas im Vergleich zur Adsorptionskurve von Rutil zu kürzeren Wellenlänge hin verschoben.

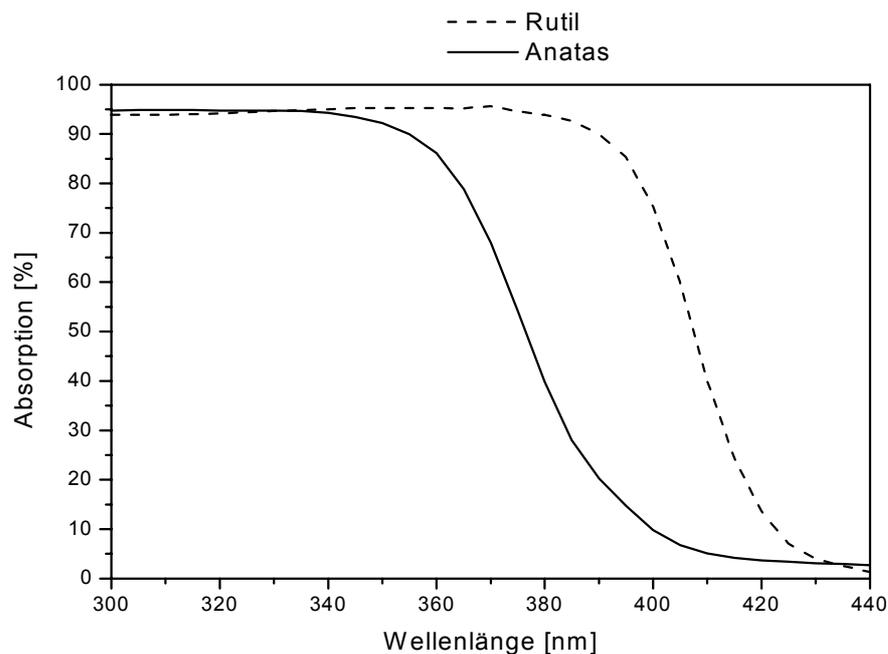


Abb. 2.3: Lichtabsorption von Rutil und Anatas der Fa. Acros in Abhängigkeit von der Wellenlänge [2]

Auf dem Weg vom Atom über das Molekül zum Festkörper (bulk) werden Cluster und Nanosize-Partikel durchschritten, die aus Zusammenlagerung von etwa 10 bis mehreren tausend Atomen bestehen. In Clustern durch Zusammenlagerung von mehren Halbleiteratomen sind die Energiezustände noch ausgesprochen gequantelt und im Prinzip einzeln optisch ansprechbar. Bei Zusammenlagerung von etwa 1000 bis 3000 Atomen können Partikel mit sog. Quanten-Size-Effekten auftreten. Hier ist zum einen noch ein großer Abstand zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand vorhanden, und zum anderen kann ein Exciton schon im Partikel wandern. Die kritische Größe, wann ein Partikel als Bulkmaterial und wann als Quantum-Size-Teilchen zu betrachten ist, lässt sich über den sog. Bohr-Radius berechnen [41]. Die

nachfolgende Grafik 2.4 zeigt schematisch die Aufspaltung der Energieniveaus beim Übergang vom Atom zum Festkörper.

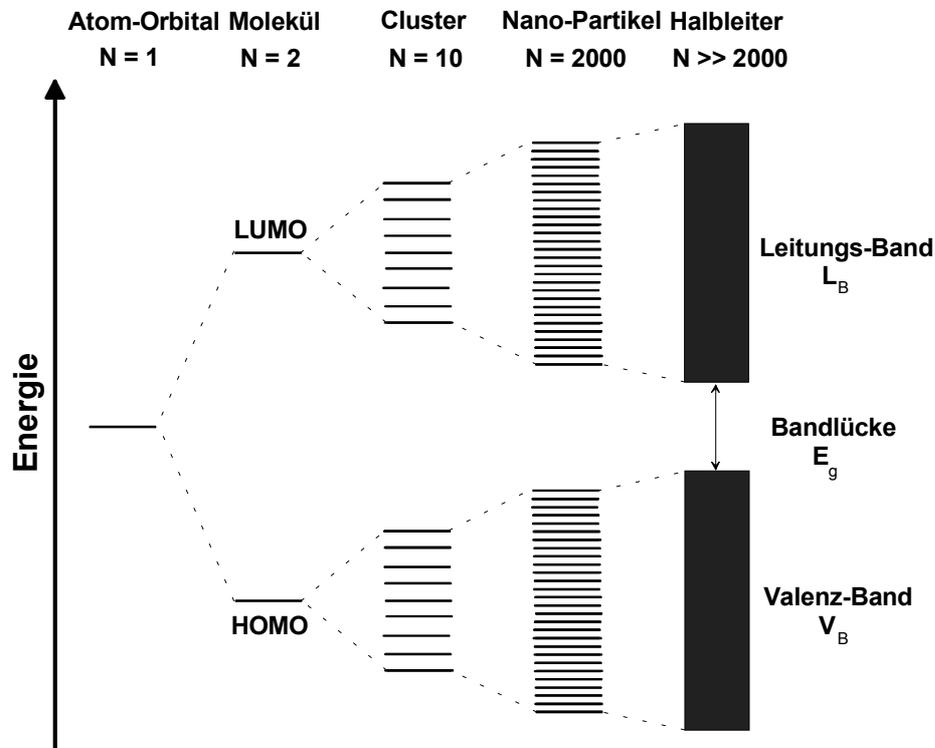


Abb. 2.4: Aufspaltung besetzter (unten) und nicht besetzter (oben) Energiezustände beim Übergang vom Atom zum Festkörper

Neben den Bändern und den excitonischen Energiezuständen gibt es im Halbleiter Haftstellen, sog. Traps, für Elektronen und Löcher. Sie werden durch Atome auf Zwischengitterplätzen, Fremdatome, Versetzungen in der Gitterebene oder Fehlstellen im Kristall gebildet. Traps treten aufgrund der, in bezug auf das Innere des Kristalls gestörten, Bindungsverhältnisse besonders häufig an der Oberfläche auf. Aus den Traps heraus können die Ladungsträger, wie auch aus den Bändern und aus dem excitonischen Zustand, strahlend oder strahlungslos rekombinieren oder auf adsorbierte Elektronendonatoren oder Akzeptoren übertragen werden. Wegen des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen bei kleinen Primärkristalliten befinden sich die Haftstellen hauptsächlich an der Oberfläche der Teilchen. Das heißt, mit Änderung der Kristallgröße ändern sich die elektronischen Verhältnisse an der Oberfläche des Halbleiters. Man beobachtet, dass sich die Bandlücke mit abnehmender Kristallgröße aufgrund sog. Größenquantisierungs-

effekte vergrößert [42, 43]. Untersuchungen der Firma Kronos Titan zeigen genau diesen Effekt bei der Messung des Absorptionsverhaltens von Rutil bei verschiedenen Kristallgrößen (s. Abb. 2.5) [44].

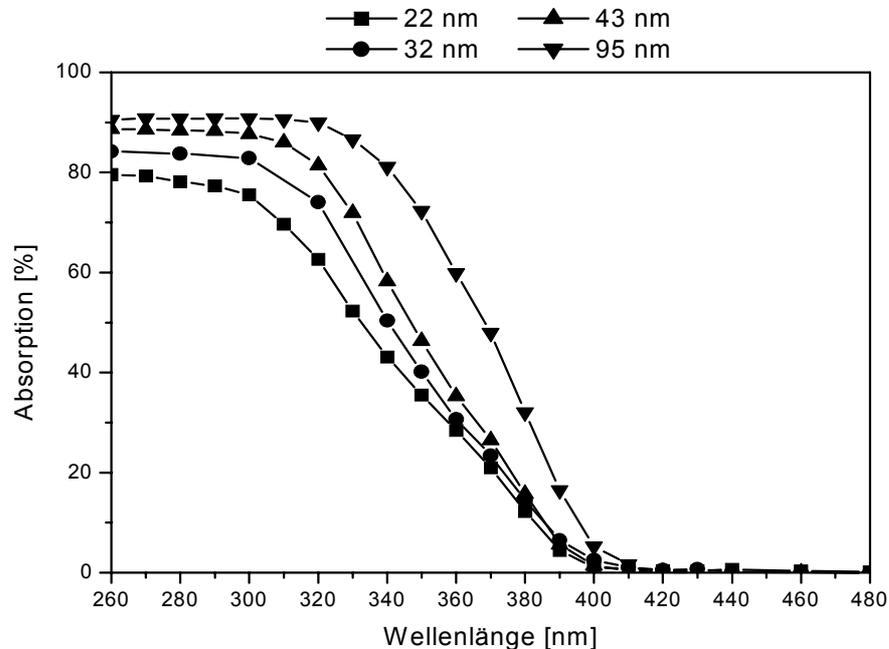


Abb. 2.5: Lichtabsorption von Rutil in Abhängigkeit von der Wellenlänge und Kristallitgröße [44]

Je nach Abstand der Störstellenniveaus von der Bandkante des Valenz-, bzw. Leitungsbands werden diese als „tiefe“ oder flache“ Störstellen bezeichnet. Unter tiefen Störstellen versteht man Haftstellen, deren Energieniveaus sich in der Nähe des Fermi-Niveaus befinden. Sie besitzen keinen Einfluss auf die Bandcharakteristik. Sie können jedoch als Traps fungieren und so die Lebensdauer der Ladungsträger erhöhen, oder als Rekombinationszentren wirken. Flache Störstellen hingegen liegen in der Nähe der Bandkanten und sind aufgrund ihrer hohen thermischen Übergangswahrscheinlichkeit meist voll besetzt bzw. entleert.

Die auf der Halbleiteroberfläche ablaufende Gas-Feststoff-Photokatalyse lässt sich in folgende Teilschritte gliedern:

1. Generierung eines Elektron/Loch-Paares durch Einstrahlung eines Photons mit einer Energie größer oder gleich der Bandlückenenergie.
2. Diffusion des Ladungspaares an die Halbleiteroberfläche.

3. Adsorption der Reaktanden an der Oberfläche.
4. Aktivierung der Reaktanden durch Photoadsorption
5. Reaktion der aktivierten Reaktionspartner unter Rekombination der Ladungsträger
6. Desorption der Produkte in die Gasphase.

Neben der oben aufgeführten Aktivierung des Photohalbleiters besteht die Möglichkeit der Deaktivierung durch Rekombination der generierten Ladungsträger. Dieser Prozess kann sowohl im Halbleiterinneren als auch an der Oberfläche stattfinden. Die Lebensdauer eines Elektron/Loch-Paares ist sehr kurz und liegt im Bereich weniger Nanosekunden [45, 74].

Die unter Punkt 5 angesprochene Photoadsorption bezeichnet den Effekt, dass die Adsorbatmenge durch Einstrahlung von Licht erhöht werden kann. Dabei treten die physisorbierten Substrate mit den durch Licht generierten Ladungsträgern in Wechselwirkung und werden so an der Halbleiteroberfläche chemisorbiert. Betrachtet man den Fall, dass nur eine Adsorbatspezies auf der Oberfläche vorliegt, so muss dieses Molekül in der Lage sein, sowohl die negative Ladung (das Elektron) als auch die positive Ladung (das Loch) zu stabilisieren. So zeigen Untersuchungen von Bredemeyer, dass NO und auch Sauerstoff in der Lage sind, an belichtetem TiO₂ zu photoadsorbieren [10 - 13]. Dabei konnte beobachtet werden, dass durch die Photoadsorption des Sauerstoffs etwa die dreifache Menge und im Fall des Stickstoffmonoxids die 12-fache Menge adsorbiert werden konnte. Wahrscheinlich kann das NO das Loch als NO^+ -, der Sauerstoff als O_2^+ -Spezies und das Elektron als NO^- - bzw. O_2^- -Spezies stabilisieren.

Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Alkane und Alkene, die eventuell nur mit einer der beiden generierten Ladungen in Wechselwirkung treten, können nicht photoadsorbiert werden.

Eine weitere Möglichkeit der Stabilisierung der Ladungen besteht in der Kophotoadsorption zweier Reaktanden, die in der Lage sind, jeweils nur eine der beiden generierten Ladungen zu stabilisieren. So kann beispielsweise der elektrophile Sauerstoff ein Elektron stabilisieren und ein kophysisorbiertes nucleophiles Alken ein Loch. Aus diesem Übergangszustand heraus können die photoadsorbierten Reaktanden abreagieren.

2.2 Photokatalytische Reaktionsmechanismen

Im folgendem werden die in der Literatur diskutierten Reaktionsmechanismen zur photokatalytischen Oxidation vorgestellt.

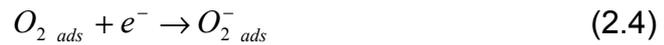
Zahlreichen Veröffentlichungen kann man entnehmen, dass der Sauerstoff mit den generierten Elektron eines Elektron/Loch-Paares reaktive O^- -, O_2^- -, O_3^- -, O_2^{3-} - und sogar O_3^{3-} -Spezies auf der TiO_2 -Oberfläche bildet und somit diese Ladung stabilisieren kann [63, 64]. In der Literatur herrscht jedoch der weit verbreitete Konsens vor, dass für die Initiierung der Oxidation die O_2^- -Spezies verantwortlich ist [58 - 60]. Oftmals ist bei der klassischen thermischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff gerade die zuvor erwähnte Sauerstoff-Spezies die reaktive Komponente für die Initiierung der Oxidation [61, 62].

Oftmals wird postuliert, dass die generierten Defektelektronen mit an der Halbleiteroberfläche adsorbierten Wassermolekülen bzw. Hydroxidionen zu Hydroxylradikalen reagieren und diese reaktiven Spezies dann organische Moleküle oxidieren[50]. Einen anderen Reaktionsweg zeigen Fox et al. [51] auf, wobei der Kohlenwasserstoff direkt mit dem Hole oxidiert wird.

Alle Autoren sind sich einig, dass im primären Reaktionsschritt durch die Einstrahlung eines Photons auf den Photohalbleiter ein Elektron/Loch-Paar generiert wird:



Bickley et al. [52] schlagen einen Mechanismus vor, bei dem durch Wechselwirkung des generierten Elektrons mit dem Sauerstoff dieser als O_2^- -Spezies photoadsorbiert wird (Gl. 2.4). Auf der Oberfläche adsorbiertes Wasser und Hydroxidionen reagieren mit den Valenzbandlöchern unter Bildung von Hydroxylradikalen („Trapping“) (Gl. 2.5 und 2.6). Diese sind nun hinreichend reaktiv, um mit der adsorbierten O_2^- -Spezies aktive O^- -Ionen zu erzeugen (2.7), welche dann im weiteren Reaktionsablauf adsorbierte Kohlenwasserstoffe oxidieren können.



Munuera et al. [63] erweitern das aufgestellte Modell, indem sie davon ausgehen, dass die Ti^{4+} -Zentren des Titandioxids die Leitungsband-Elektronen einfangen, wobei diese zu Ti^{3+} reduziert werden (Gl. 2.8). Der adsorbierte Sauerstoff reduziert das Ti^{3+} zu wieder Ti^{4+} und wird so als O_2^{-} -Spezies am TiO_2 chemisorbiert (Gl. 2.9).



Der zuvor vorgestellte Mechanismus zum Einfang der Valenzbandl cher durch Hydroxylgruppen wird von der Beobachtung gestützt, dass die Zunahme von photoadsorbierten Sauerstoff mit der Erhöhung der Hydroxylgruppenkonzentration auf der Oberfläche einhergeht. Auf einem getemperten, trockenen Katalysator konnte kein photoadsorbierter Sauerstoff detektiert werden [57].

Pichat et al. [53, 54] führen die Konvertierung von iso-Butan mit Sauerstoff auf den Angriff eines adsorbierten Sauerstoffatoms zurück, welches durch die Rekombination der erzeugten Sauerstoffspezies O_2^{-} mit einem Loch entstehen (Gl. 2.10).



Durch den Angriff eines Sauerstoffatoms auf das iso-Butan wird intermediär iso-Butanol gebildet, das unter Wasserabspaltung zu iso-Buten abreagiert (Gl. 2.11).

Sie beobachteten, dass Alkane (C_nH_{2n+2}) mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen zu Ketonen ($C_nH_{2n}O$) und / oder Aldehyden ($C_nH_{2m}O$) mit $2 < m < n$ oxidiert werden (s. Abb. 2.6). Bei verzweigten Alkanen entstanden Ketone $C_mH_{2m}O$ mit $3 < m < n$. Stets wurde auch CO_2 und Wasser gebildet. Die Reaktivität der verschiedenen Verbindungen folgt der Sequenz $C_{tert} > C_{quat} > C_{sec} > C_{prim}$. Der Sauerstoff greift den Kohlenwasserstoff bevorzugt an der Position mit der höchsten Elektronendichte und mit der geringsten sterischen Behinderung an. Nach dem in Abbildung 2.6 vorgeschlagenen Mechanismus führt der Angriff des aktivierten Sauerstoffs zur Bildung eines intermediären Alkohols, welcher dann zum Keton oder Aldehyd oxidiert wird. Bei sekundären und tertiären Kohlenstoffverbindungen wird der Alkohol zunächst durch Dehydrierung in ein Olefin überführt oder direkt zu CO_2 oxidiert. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die Reaktivität mit zunehmender Kettenlänge steigt.

In der folgenden Tabelle 2.1 sind alle untersuchten Kohlenwasserstoffe mit ihren Produkten aufgeführt.

Kohlenwasserstoff	Partialoxidationsprodukte	CO_2	H_2O
Methan	-	+	+
Ethan	-	+	+
Propan	Aceton	+	+
n-Butan	Butanon	+	+
iso-Butan	Aceton	+	+
n-Pentan	3-Pentanon	+	+
Neo-Pentan	Aceton	+	+
Ethen	-	+	+
Propen	-	+	+
1-Buten	-	+	+
2-Buten	-	+	+

Tab. 2.1: Produktverteilung bei der photokatalytischen Oxidation verschiedener Kohlenwasserstoffe

Bei der Oxidation von Propen an belichtetem Titandioxid detektierten Pichat et al. [16] neben den Verbrennungsprodukten CO_2 und Wasser als Hauptpartialoxidationsprodukt Acetaldehyd, sowie Spuren von Acrolein, Aceton und Propenoxid. Sie führen die Bildung dieser Produkte auf den Angriff von aktiviertem dissoziierten Sauerstoff mit dem Propen zurück. Intermediär wird als erstes Zwischenprodukt Propenoxid gebildet, woraus alle weiteren Produkte entstehen.

Einen anderen Reaktionsweg bei der Verbrennung von Propen in Luft an TiO_2 zeigt Moro Oka et al auf [70]. Zunächst wird das Propen durch Wasseraddition in 2-Propanol überführt, woraus durch die Oxidation mit Sauerstoff Aceton gebildet wird.

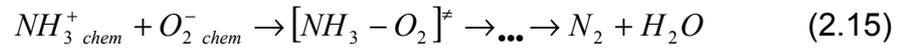
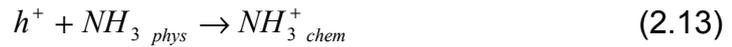
Bei der Reaktion von $50 \mu\text{mol}$ Propen mit $54 \mu\text{mol}$ O_2 an belichtetem TiO_2 erhielten Yoshida et al. [71] neben den Hauptprodukte CO_2 und Wasser die Partialoxidationsprodukte Acetaldehyd, Acrylaldehyd und Spuren von Propionaldehyd.

Lyashenko et al. [72] berichten, dass sie bei der Photooxidation von 1 Vol.-% Propen in Luft an TiO_2 und ZnO nur die Totaloxidationsprodukte CO_2 und H_2O neben Spuren von Aceton detektieren konnten. Jedoch führte die Oxidation von iso-Buten unter sonst gleichen Bedingungen mit einer Selektivität von 35 – 40 % zu dem Produkt Aceton.

Ibusuki et al. [73] studierten an belichtetem ZnO die Verbrennung verschiedener Butene im System $\text{C}_4\text{H}_8\text{-NO}_2\text{-Luft}$ im Hinblick auf die Verteilung der Partialoxidationsprodukte. Sie konnten zeigen, dass bei der Oxidation von trans-2-Buten und cis-2-Buten das Produkt Acetaldehyd, von iso-Buten Aceton und von 1-Buten Propionaldehyd entsteht.

Bei der Reaktion von Sauerstoff mit iso-Butan an TiO_2 zeigten Herrmann et al. [54], dass Hauptprodukt Aceton neben CO_2 und Wasser entsteht.

Ein auf der Kophysorption der Reaktanden aufbauender Reaktionsmechanismus von Hesse et al. [1, 11, 55, 56], wird als sog. Zweierpaar-Modell bezeichnet. Bei diesem ausschließlich für die heterogene Gas/Feststoff-Photokatalyse konzipiertem Modell wird davon ausgegangen, dass zunächst beide Reaktanden, z.B. Ammoniak und Sauerstoff, nur auf der Halbleiteroberfläche physisorbiert vorliegen. Wird nun ein Photon eingestrahlt und dadurch ein Elektron/Loch-Paar generiert, so kommt es zur Chemisorption der Reaktionspartner. Das nucleophile Ammoniak kann nun mit seinem freien Elektronenpaar als Donatormolekül die positive Ladung des Loches stabilisieren (Gl. 2.13). Der elektrophile Sauerstoff mit seiner relativ hohen Elektronenaffinität ($E_{\text{Aff.}} = 0,45 \text{ eV}$) stabilisiert das Leitungsbandelektron (Gl. 2.14).



Die nun kochemisorbierten, aktivierten Moleküle bilden einen Übergangszustand, aus dem sie unter Bildung einiger Zwischenprodukte zu Stickstoff und Wasser abreagieren (Gl. 2.15). Zusammenfassend kann man bei diesem Modell von einer über chemische Reaktion vermittelten Rekombination der generierten Elektron/Loch-Paare reden.

In Kapitel 4 wird dieses Zweipaar-Modell für die Herleitung der photokatalytischen Oxidation von Alkanen und Alkenen mit Sauerstoff an belichtetem Titandioxid verwendet.

3 Material und Methoden

3.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Um die Einflussgrößen auf die photokatalytische Oxidation von Alkanen und Alkenen an belichtetem Titandioxid zu studieren, kam der in Abbildung 3.1 skizzierte Messplatz zum Einsatz. Er besteht aus drei Teilen, der Gasversorgung, dem Reaktorsystem und der Analytik.

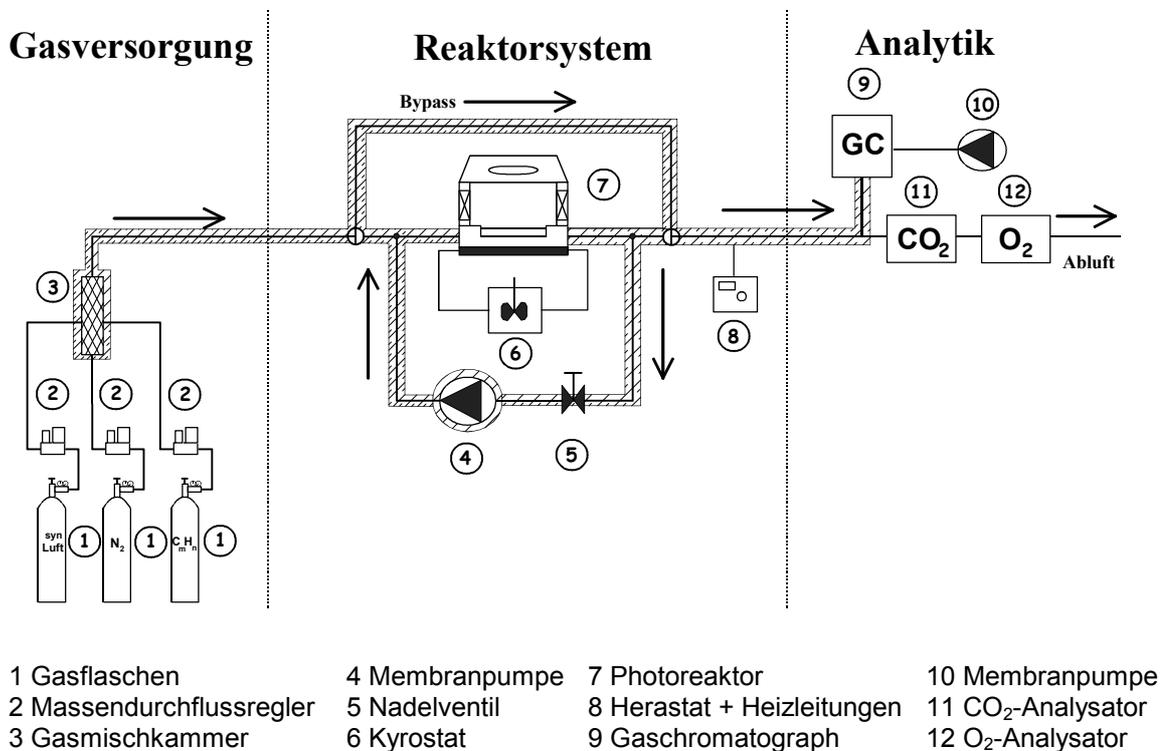


Abb. 3.1: Fließbild des Messplatzes zur Untersuchung der photokatalytischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen

3.1.1 Gasversorgung

Für die Messungen wurden Rein- und Prüfgase aus handelsüblichen Gasflaschen der Firma Linde AG verwendet. Die Reinheitsgrade und Konzentrationen der Prüfgase sind im Anhang angegeben.

Zur Herstellung der Synthesegase wurden die Volumenströme der einzelnen Komponenten, in der Regel ein Gemisch aus einem Kohlenwasserstoff, synthetischer Luft und dem Trägergas Stickstoff, mit Hilfe von Massendurchflussreglern der Firma Bronkhorst eingestellt. Um eine gute Durchmischung der Gase zu gewährleisten, wurden die Teilgasströme mittels einer mit Glasperlen gefüllten Gasmischkammer zusammengeführt. Nach dem Passieren der Gasmischkammer gelangte das Gasgemisch mit der gewünschten Zusammensetzung in das Reaktorsystem.

3.1.2 Reaktorsystem

Bei den durchgeführten Untersuchungen kamen zwei verschiedene Photoreaktoren zum Einsatz.

3.1.2.1 Plattenreaktor mit Abgasrückführung

Um definierte Reaktionsbedingungen im Reaktorsystem sicher zu stellen, wurde der Reaktor als Durchfluss-Rührkessel-Reaktor (CSTR) betrieben. Erreicht wird dies durch eine Abgasrückführung mit hohem Volumenstrom ($6,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$) im Vergleich zum Volumenstrom des Reaktionsgases im Zu- und Ablauf ($200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) des Reaktors. Nach Verlassen des Reaktors wird das Messgas mittels einer Membranpumpe zum Reaktoreinlass zurückgeführt und dort dem Reaktionsgas zugemischt. Der Volumenstrom der Abgasrückführung wird mit einem Nadelventil vor dem Einlass der Membranpumpe reguliert. Um den Druckabfall innerhalb des Abgasrückführungskreislaufs gering zu halten, werden PTFE-Schläuche mit einem Innendurchmesser von 6 mm verwendet. Sämtliche Gasleitungen außerhalb des Abgasrückführungskreislaufs bestehen aus Kupferrohr mit einem Innendurchmesser von 3 mm.

Mit zwei 3-Wegehähnen kann das Synthesegas durch den Reaktor oder durch einen Bypass direkt zur Analytik geleitet werden.

Das Kernstück der Anlage ist der in Abbildung 3.2 gezeigte Plattenreaktor, bei dem das katalytisch aktive Material, z.B. TiO_2 , auf einer 100 mm x 150 mm x 1 mm großen Edelstahlplatte aufgebracht ist. Unter Standardbedingungen wurde Titandioxid der Anatas-Modifikation mit der Produktbezeichnung F 9428/1 der Fa. Sachtleben mit einer BET-Oberfläche von $330 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ verwendet. Weitere Angaben zu dem verwendeten Material sind Kapitel 3.6 beschrieben.

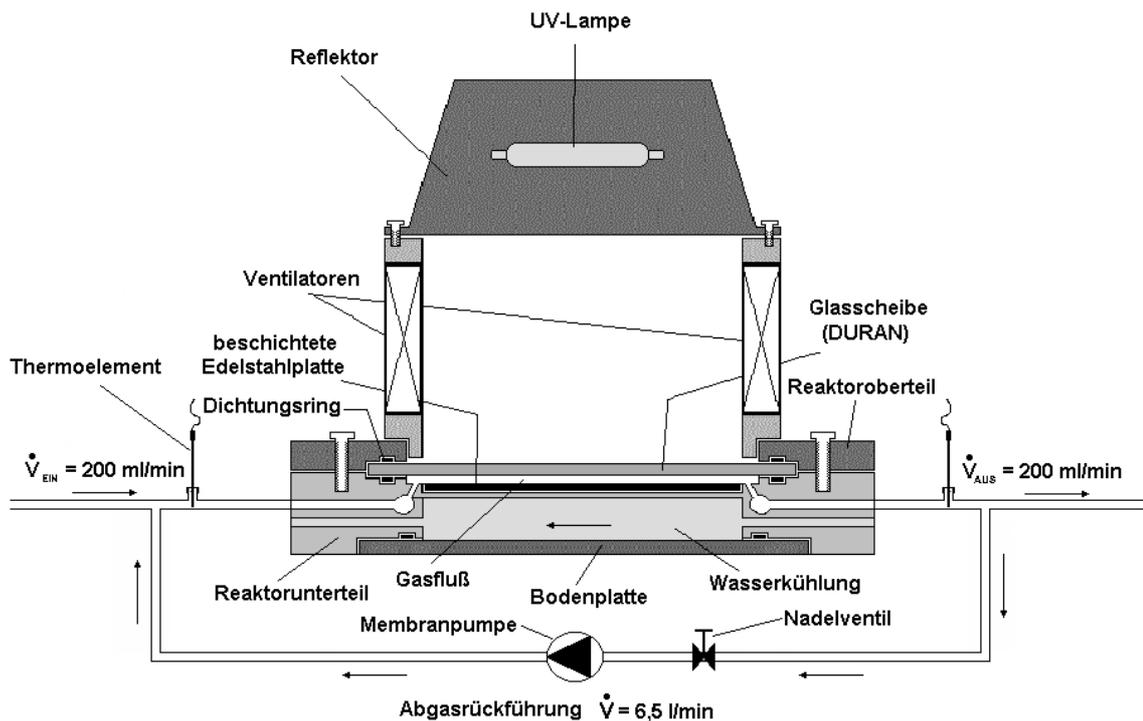


Abb. 3.2: Schema des Photoreaktors

Zur Beschichtung der Trägerplatten wurde eine wässrige Suspension aus 5 g TiO_2 (Fa. Sachtleben, Hombifine N, F 9428 / 1) und 20 ml Wasser zur Dispergierung 15 min im Ultraschallbad behandelt. Dieses Gemisch wurde mit einer handelsüblichen Spritzpistole auf die Trägerplatte aufgebracht. Nach ca. 12 Stunden Trocknung an der Luft bei Raumtemperatur kann die Katalysatorplatte in den Reaktor eingesetzt werden. Die durchschnittliche Titandioxidmasse auf der Edelstahlplatte beträgt 500 mg.

Der Reaktor besteht aus vier Teilen: Der Bodenplatte, dem Reaktorunterteil, dem Reaktoroberteil und dem Lampensystem. In der Bodenplatte ist ein Hohlraum mit Zu- und Ablauf für das Kühlwasser eingearbeitet. Zum Reaktorunterteil ist dieser

Hohlraum mit einem O-Ring abgedichtet. Diese Konstruktion ermöglicht es, die Katalysatorplatte, die sich unmittelbar oberhalb des Hohlraumes in dem Reaktorunterteil befindet, mit einem Kryostaten des Typs FK2 der Fa. Jürgens zu temperieren und so isotherme Reaktionsbedingungen zu gewährleisten. Als Wärmeträger wird hierbei Glysantin verwendet, so dass Temperaturen zwischen 36 und 114 °C eingestellt werden konnten. Sämtliche Gasleitungen, einschließlich der Gasmischkammer, werden mit Heizleitungen unter Verwendung eines Herastaten temperiert. Auf diese Weise wird die Kondensation von Wasser und Partialoxidaionsprodukten in den Leitungen unterbunden. Unter den gewählten Standardbedingungen beträgt die Temperatur im System 40 °C. Die Temperatur im Zu- und Ablauf des Reaktors wird mit zwei Widerstandsthermometern des Typs Pt1000 gemessen und über einen Computer kontinuierlich aufgezeichnet. Die in dieser Arbeit angegebene Reaktionstemperatur ergibt sich durch die Mittelung der Temperaturen im Zu- und Ablauf des Reaktors.

Der Reaktionsraum oberhalb der Katalysatorplatte wird mit einer Duranglasscheibe (190 mm x 140 mm x 3 mm) durch einen O-Ring mit dem Reaktoroberteil luftdicht abgeschlossen. Zwischen der Katalysatoroberfläche und der Glasplatte verbleibt ein Spalt von 1 mm, der vom Reaktionsgas durchströmt wird. Die Konstruktionsskizzen des verwendeten Plattenreaktors sind im Anhang zu finden.

Für die Belichtung der Katalysatorplatte wird eine UV-Metall-Halogen-Entladungslampe des Typs HPA 400S der Fa. Philips verwendet. Weitere Lampencharakteristika sind im Kapitel 3.7.2 angegeben. Eingebaut ist diese in ein handelsübliches Reflektorgehäuse des Typs OH-500U der Fa. Caster Lighting. Um die Infrarotstrahlung der Lampe abzuführen, wurde der Reflektor auf zwei Ventilatoren installiert. Der Abstand der Lampe von der Katalysatoroberfläche beträgt standardmäßig 25,2 cm.

3.1.2.2 Flugstaubwolken-Photoreaktor

Um die Einsatzmöglichkeiten einer zirkulierenden Wirbelschicht für die technische Anwendung von photokatalytischen Oxidationen an belichtetem Titandioxid zu untersuchen, wurde anstelle des oben vorgestellten Plattenreaktors ein

Flugstaubwolkenreaktor in den in Abbildung 3.1 skizzierten Messplatz eingesetzt. Dieser lässt sich als kontinuierlicher Rührkessel-Reaktor beschreiben.

Anstelle der oben verwendeten Membranpumpe wurde eine leistungsstarke vierköpfige Membranpumpe des Typs LAB-GD-SWC-345C der Fa. Hyco mit einem Volumenstrom von $65 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ verwendet. Das der Pumpe vorgeschaltete Nadelventil ermöglicht die Regulierung des Gasrückführungsvolumenstroms (s. Abb. 3.2). Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde Titandioxid der Anatas-Modifikation mit der Produktbezeichnung F 9428/7 der Fa. Sachtleben mit einer BET-Oberfläche von $72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und einer Korngrößenfraktion mit einem Durchmesser von 160 bis $200 \mu\text{m}$ verwendet. Weitere Angaben über dieses Halbleitermaterial sind im Kapitel 3.6 aufgelistet.

Mittels der Hahnstellung (s. Abb. 3.3) wird der Feststoffgehalt im Riser des Reaktors eingestellt. Der Reaktor wurde bei der Hahnstellung 2, das entspricht einem Feststoffstrom \dot{m} von $5,32 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$, einer Reaktionstemperatur von $63 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Volumenstrom von $250 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ als Standardbedingungen betrieben. Kernstück der Anlage ist der in Abb. 3.3 skizzierte Flugstaubwolkenreaktor.

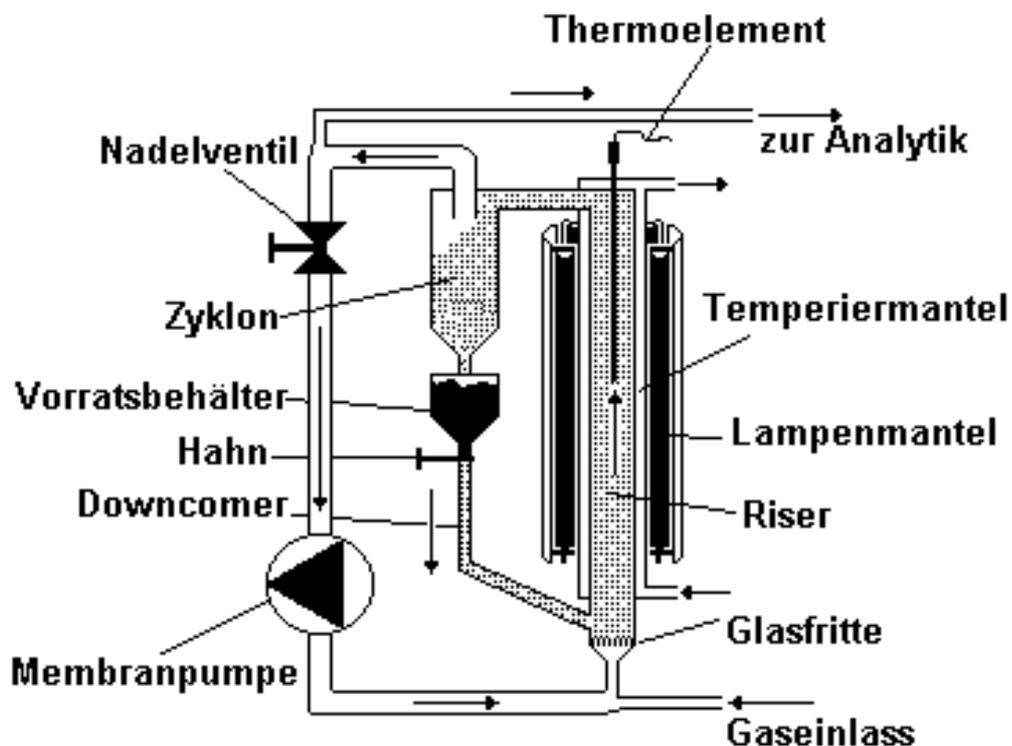


Abb. 3.3: Schema des Flugstaubwolkenreaktors

Bei einem Flugstaubwolkenreaktor handelt es sich um eine hochexpandierte Wirbelschicht. Dabei wird der Reaktor mit einem hohen Volumenstrom durchströmt, so dass die Teilchen, die sich im Riser oberhalb des Anströmbodens (Glasfritte) befinden, vom Gasstrom mitgerissen und ausgetragen werden. Die Feststoffteilchen gelangen so in den Zyklon, in dem sie vom Gasstrom getrennt werden und in den Vorratsbehälter fallen. Von hier werden sie über einen Hahn durch den Downcomer in den Riser zurückgeführt.

Der Reaktor besteht aus Quarzglas mit einer Höhe von 80 cm und einem Innendurchmesser des Risers von 3 cm. Der Anströmboden, bestehend aus einer 4 mm starken Glasfilterfritte der Porengröße 1, verhindert ein Verstopfen der Gasleitung durch herunterrieselnde Teilchen und gewährleistet einen homogenen Gasstrom. Der Riser ist von einem 30 cm langen Temperiermantel umgeben, der eine isotherme Reaktionsführung durch Temperierung mittels eines Thermostaten des Typs 5B der Fa. Julabo ermöglicht. Als Wärmeträger wird dest. Wasser verwendet. Die Temperatur des Reaktionsgases wird am oberen Ende des Risers mit einem Nickel/Chrom-Nickel-Thermoelement gemessen.

Um die Pumpe vor Feststoffteilchen zu schützen, ist in der Abgasleitung des Zyklons eine Glasfilterfritte mit einer Stärke von 4 mm der Porengröße 1 eingesetzt. Unterhalb des Zyklons befindet sich der Vorratsbehälter. Dieser stellt im gefüllten Zustand einen Strömungswiderstand dar, so dass das Messgas durch den Riser und nicht durch den Downcomer in den Reaktor strömt.

Auf Höhe des Temperiermantels ist der Reaktor von einem Lampenmantel umgeben. Dieser enthält sechs Leuchtstoffröhren vom Typ CLEO Compact PL-L 36 der Fa. Philips, welche mit Reflektoren umgeben und kreisförmig um den Riser angeordnet sind. Die Lampen haben jeweils eine Leistungsaufnahme von 36 Watt mit einem UVA-Strahlungsfluss ($\lambda = 315 - 380 \text{ nm}$) von 9 Watt. Der Hauptemissionsbereich der Lampen liegt nach Herstellerangaben im Wellenlängenbereich von 305 – 400 nm mit einem Intensitätsmaximum bei 355 nm. Weitere Angaben zu den Lampen sind im Kapitel 3.7 zu finden.

3.1.3 Analytik

Zur kontinuierlichen Analyse des Gasgemisches kamen ein Sauerstoff-Analysator, ein nicht-dispersives Infrarot-Spektrometer und ein Gaschromatograph zum Einsatz, die im folgenden näher beschrieben werden.

3.1.3.1 Sauerstoff-Analysator

Für die kontinuierliche quantitative Analyse des Sauerstoffgehalts im Reaktionsgas wurde ein Sauerstoff-Analysator des Typs OXYGOR 6N der Fa. Maihak eingesetzt. Mit diesem Gerät können Sauerstoffkonzentrationen über die Messbereiche 0 - 5 Vol.-% und 0 - 21 Vol.-% ermittelt werden.

Sauerstoff ist im Gegensatz zu fast allen anderen Gasen paramagnetisch. Das Messprinzip beruht auf der reinen Druckwirkung zwischen zwei Gasen unterschiedlicher magnetischer Suszeptibilität. Sauerstoffmoleküle werden aufgrund ihres Paramagnetismus in einem inhomogenen Magnetfeld in Richtung höherer Feldstärke bewegt. Werden zwei Gase mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt, das Messgas und ein Referenzgas (N_2), in einem Magnetfeld zusammengeführt, so entsteht zwischen ihnen ein Druckunterschied. Dieser wird durch Strömungsfühler, die zusammen mit zwei Ergänzungswiderständen eine Wheatstonebrücke bilden, in ein elektrisches Signal umwandelt.

Das Messsignal kann als O_2 -Konzentration direkt am Gerät abgelesen werden und über einen Analog/Digital-Wandler mit einem Computer als Spannungswert kontinuierlich aufgezeichnet werden.

3.1.3.2 Nicht-Dispersiver-Infrarot- CO_2 -Gasanalysator (NDIR)

Zur kontinuierlichen Analyse der CO_2 -Konzentration wurde ein NDIR- CO_2 -Analysator des Typs BINOS 100 der Fa. Leybold AG eingesetzt. Mit diesem Gerät können CO_2 -Konzentrationen über die Messbereiche 0 - 1 und 0 - 10 Vol.-% gemessen werden.

Dieses Gerät arbeitet nach dem Prinzip des „Wellenlängen-Vergleichs“. Die Messküvette wird kontinuierlich mit dem Analysengas durchströmt und nacheinander im Wechsel mit Strahlung zweier Wellenlängen-Bereiche durchstrahlt. Der erste Wellenlängenbereich deckt sich dabei mit der Absorptionsbande der Gasart, die zu messen ist. Der darauffolgende Wellenlängen-Bereich wurde so gewählt, dass keine in der Praxis relevante Gasart an dieser Stelle absorbiert. Bei diesem auf „Filterkorrelation“ basierendem Arbeitsprinzip erhält man am Detektor zeitlich aufeinanderfolgende Signale, wobei immer ein konzentrationsabhängiges und ein konzentrationsunabhängiges Signal folgt. Die Differenz beider Signale ist ein Maß für die Konzentration.

3.1.3.3 Gaschromatograph (GC)

Zur Ermittlung der Konzentration der Kohlenwasserstoffe und der Partialoxidationsprodukte diente ein Gaschromatograph des Typs GC 14 A der Fa. Shimadzu, der mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) und einem 10-Wege Ventil des Typs E 36 der Fa. Valco Instruments ausgerüstet war. Für die Auftrennung der Edukt- und Produkt-Kohlenwasserstoffe wurde eine Kapillarsäule des Typs. WCOT CP-SIL, 5 CB der Fa. Chrompack (50 m x 0,32 mm, 5,0 μm) verwendet. Als Trägergas diente Stickstoff der Reinheit 5.0 der Fa. Linde AG. In der nachfolgenden Tabelle 3.1 sind die Betriebsparameter des GC's aufgelistet.

Parameter	Wert
Ofen-Temperatur:	35 °C
Injektor-Temperatur:	200 °C
Detektor-Temperatur:	250 °C
Trägergas-Druck (N ₂):	0,75 bar
Druck des H ₂ :	0,6 bar
Druck des O ₂ :	0,4 bar
Purge	20 ml · min ⁻¹
Split:	3 ml · min ⁻¹

Tab. 3.1: Betriebsparameter des Gaschromatographen GC 14 A

Mittels einer Membranpumpe des Typs 400171 der Fa. Ilmvac wurde aus dem Abgasstrom kontinuierlich ein Teil des Abgases durch eine Probenschleife, die am

10-Wegeventil installiert ist, entnommen. Die Probenschleife hat ein Volumen von 0,5 ml. Über eine Steuersoftware (Class-Cr10) wurde das 10-Wegeventil derart geschaltet, dass die Probenschleife während des Messvorganges des GC's 25 min mit dem Abgas gespült wurde. Anschließend wurde der zu analysierende Teil des Abgases aus der Probenschleife in das GC injiziert. In der nachfolgenden Grafik (Abb. 3.4) ist schematisch der Schaltvorgang des Ladens und der Injektion in das GC dargestellt. Auf diese Weise konnte alle 30 min die Konzentration der Edukt-Kohlenwasserstoffe und der Partialoxidationsprodukte ermittelt werden.

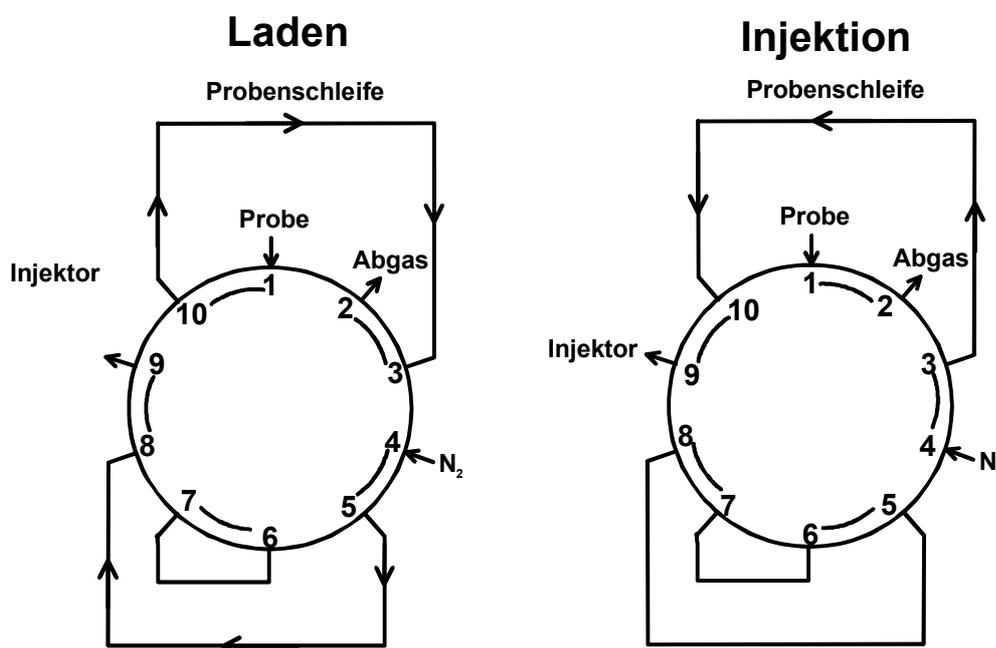


Abb. 3.4: Schematische Darstellung des Lade- und des Injektionsvorganges des 10-Wege-Ventils

Da in dieser Arbeit ein Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet wurde, wird an dieser Stelle kurz das Funktionsprinzip erläutern.

Das Signal dieses Detektors beruht auf der Ionenbildung bei der Verbrennung von Substanzen, die C-C- und C-H- Bindungen besitzen. In der normalerweise kaum ionisierten Wasserstoff-Flamme entstehen über einer Radikalreaktion



Ladungsträger, die durch ein elektrisches Feld an einer Sammelelektrode aufgefangen werden können. Das Signal ist der je Zeiteinheit durchgesetzten Substanzmenge proportional. Wasserstoff wird am Säulenende dem Trägergas zugemischt und entzündet, während die synthetische Luft am Fuß des Detektors eingespeist wird und die Düse von außen umspült. Letztere trägt ein metallisches Endstück, das isoliert von der Masse auf einem Quarzröhrchen sitzt und eine Vorspannung erhält. Über der Düse ist eine ringförmige Sammelelektrode angebracht, welche die Ladungsträger auffängt und einem Stromverstärker zuführt.

3.2 Versuchsdurchführung

Die Durchführung der experimentellen Untersuchungen gliedert sich in Messzyklen und ist beispielhaft in Abb. 3.5 dargestellt. Zur Einstellung der gewünschten Konzentrationen des Reaktionsgemisches wurde dieses eine Stunde im Bypass am Reaktor vorbeigeführt (vgl. Abb. 3.1). Anschließend wurde der Reaktor eine Stunde ohne Belichtung mit dem Gasgemisch gespült und dann das System für vier Stunden belichtet. Im Anschluss an die Belichtungsphase wird das Reaktionsgas eine Stunde durch den unbelichteten Reaktor geführt. Zur Kontrolle der Gaszusammensetzung am Reaktoreingang am Ende der Messung wurde erneut das Reaktionsgas über den Bypass geleitet.

Im übrigen kann keine homogene Photooxidation festgestellt werden und auch kein Umsatz unter Belichtung bei Abwesenheit von Sauerstoff.

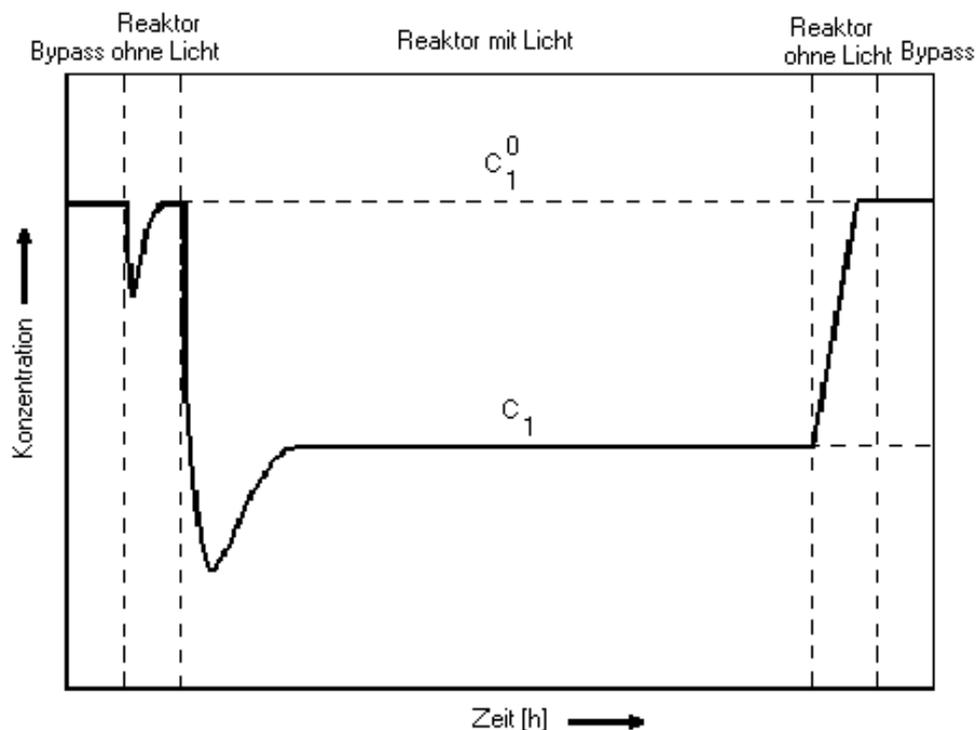


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der Kohlenwasserstoff- und Sauerstoff-Konzentration als Funktion der Zeit

Beim Umschalten vom Bypass auf den Photoreaktor nimmt die Kohlenwasserstoff- und Sauerstoffkonzentration zunächst, bedingt durch die Physisorption der Edukte

am TiO_2 , ab. Bei Belichtung beobachtet man eine starke Abnahme der Eduktkonzentrationen, wobei die Konzentrations-Zeit-Kurve ein Minimum durchläuft und schließlich einen stationären Wert c_1 erreicht. Der starke Abfall der Konzentration zu Beginn der Belichtung beruht auf der starken photoassistierten Adsorption des Kohlenwasserstoffs in Gegenwart von Sauerstoff (siehe unten). Bei fehlendem Katalysator konnte im belichteten System keine Reaktion beobachtet werden.

Aus dem Messkurvenverlauf während des Reaktorbetriebes ohne Belichtung wird die Zulaufkonzentration der Edukte c_i^0 ermittelt. Zu diesem Zeitpunkt liegt ein Physisorptionsgleichgewicht der Edukte an der TiO_2 -Oberfläche vor. Die Ermittlung der Konzentration der Edukte und Produkte am Reaktorablauf c_i erfolgt im stationären Zustand unter Belichtung.

3.3 Charakterisierung des Messplatzes

Wie bereits in Kapitel 3.1.2.1 erwähnt wurde, wird bei den Untersuchungen mit dem verwendeten Plattenreaktor ein Teil des Abgases mittels einer Pumpe mit hohem Volumenstrom in den Eduktgasstrom zurückgeführt. Hierdurch ist es möglich, den Reaktor als kontinuierlichen Durchfluss-Rührkessel zu betreiben. Zur Überprüfung dieser Annahme wird das Verweilzeitverhalten des Reaktors mittels einer Sprungfunktion bestimmt. Der Reaktor wird mit Stickstoff durchströmt. In diesen Gasstrom wird die Tracerkonzentration, in diesem Fall Kohlendioxid, zu einem bestimmten Zeitpunkt sprunghaft von 0 auf 2000 ppm CO_2 geändert und beibehalten. Die am CO_2 -Analysator gemessene Konzentration des Tracers am Ausgang des Reaktors stellt dann die Antwort des Systems auf die im Eingang des Reaktors eingegebene Sprungfunktion dar. Die Tracerkonzentration $c(t)$ wird mit c^0 normiert und als Funktion der Zeit, als Verweilzeitsummenkurve $F(t)$, aufgetragen (s. Abb.3.6).

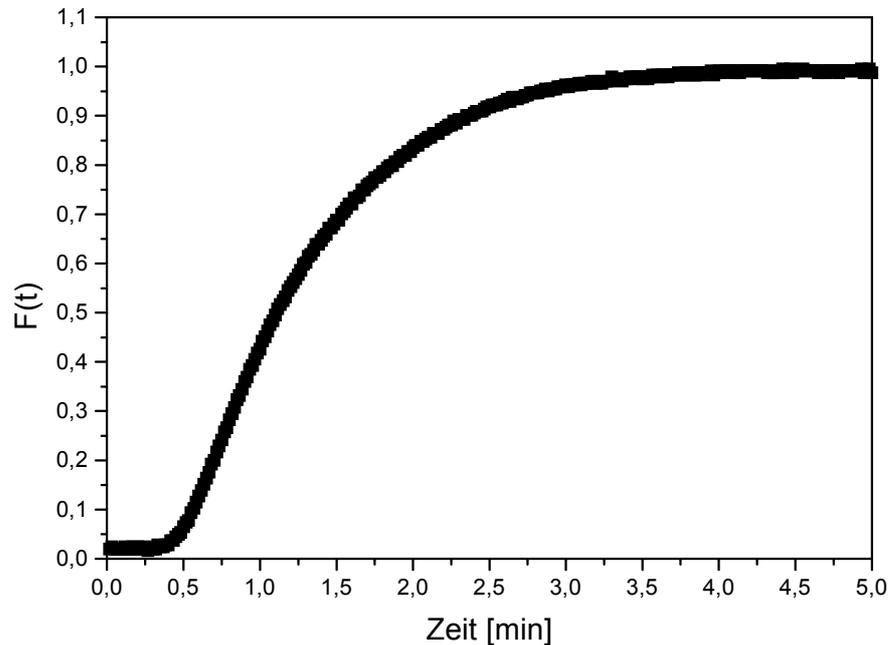


Abb. 3.6 : Verweilzeitsummenkurve $F(t)$ des Plattenreaktors

Mit der hydrodynamischen Verweilzeit τ_h ergibt sich für $F(t)$ folgender Zusammenhang:

$$F(t) = \frac{c(t)}{c_0} = 1 - e^{-\frac{t}{\tau_h}} \quad (3.2)$$

Auflösen nach $-\frac{t}{\tau_h}$ liefert

$$\ln(1 - F(t)) = -\frac{t}{\tau_h} \quad (3.3)$$

Bei der Auftragung von $\ln(1 - F(t))$ gegen t erhält man aus der Steigung des linear abfallenden Bereichs der Kurve den reziproken Wert von τ_h . Für die hydrodynamische Verweilzeit ergibt sich ein Wert von ca. 46 s (s. Abb. 3.7).

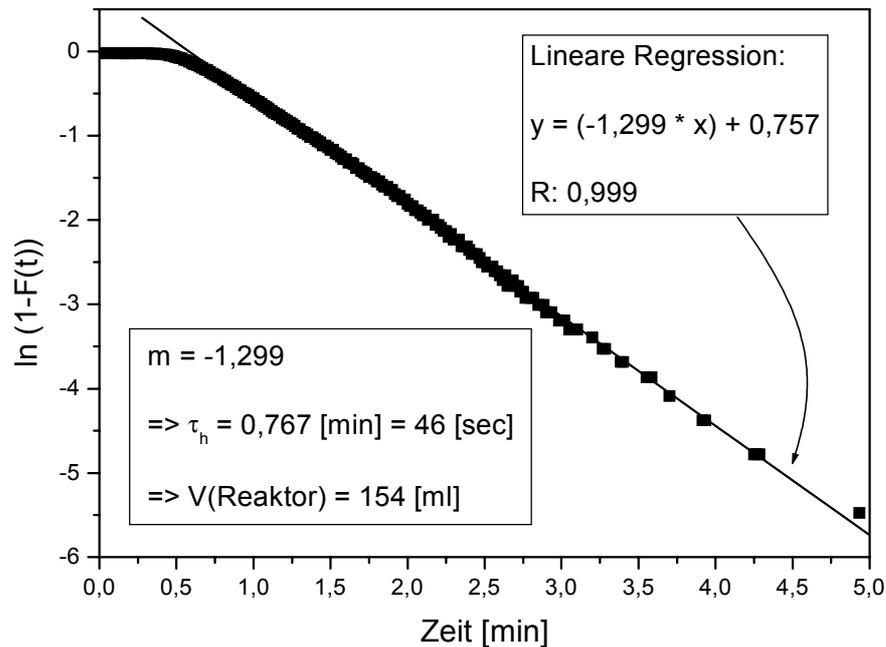


Abb. 3.7: Darstellung der Messwerte nach Gleichung 3.2 bei der Verweilzeitverteilung mit CO_2

Durch Multiplikation von τ_h mit dem verwendeten Volumenstrom \dot{V} ergibt sich ein Rührkesselvolumen von 154 ml. Unter Berücksichtigung der Volumina der Rohrleitungen und des Reaktorvolumens ist dieser Wert realistisch, und rechtfertigt die Annahme, den verwendeten Plattenreaktor mit Abgasrückführung als kontinuierlichen Rührkesselreaktor zu beschreiben.

3.4 Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit im Plattenreaktor

Wie im vorangegangenen Kapitel aufgezeigt wurde, kann der in dieser Arbeit verwendete Plattenreaktor als kontinuierlicher Durchflussrührkesselreaktor (CSTR) beschrieben werden. Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit pro geometrischer Oberfläche des Katalysators, r_A , kann man folglich von der stationären Stoffbilanzgleichung eines idealen Durchflussrührkessels ausgehen. Sie lautet für eine Komponente i (Kohlenwasserstoff $i = 1$; Sauerstoff $i = 2$):

$$\dot{V} \cdot (c_i^0 - c_i) = -v_i \cdot A_K \cdot r_A \quad (3.4)$$

wobei c_i^0 und c_i die Konzentration der Komponente i im Zulauf bzw. im Ablauf des Reaktors bezeichnen. \dot{V} ist der Gesamtvolumenstrom, v_i der stöchiometrische Faktor der Komponente i , und A_K bezeichnet die geometrische Oberfläche des Katalysators.

Bezieht man den Wert der Geschwindigkeit auf die effektiv absorbierte Lichtleistung I_{eff} pro Fläche, so ist:

$$r_{AI} = \frac{1}{I_{eff}} \cdot r_A \quad (3.5)$$

Die Definition und experimentelle Bestimmung von I_{eff} wird noch detailliert in Kapitel 3.8 erläutert.

Im folgenden wird die Geschwindigkeit stets durch die Angabe von r_{AI} mitgeteilt.

3.5 Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit im Flugstaubwolkenreaktor

Untersuchungen von Völker [1] zum Verweilzeitverhalten an dem oben beschriebenen Flugstaubwolkenreaktor (s. Kapitel 3.1.2.2) zeigen, dass auch dieses Reaktorsystem mit der Stoffbilanzgleichung eines idealen Durchflussrührkesselreaktors (CSTR) beschrieben werden kann. Folglich gilt der Ansatz zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit r_M

$$\dot{V} \cdot (c_i^0 - c_i) = -v_i \cdot m_K \cdot r_M \quad (3.6)$$

wobei c_i^0 und c_i die Konzentration der Komponente i im Zulauf bzw. im Ablauf des Reaktors bezeichnen. \dot{V} ist der Gesamtvolumenstrom und v_i bezeichnet den stöchiometrischen Faktor der Komponente i . Da es nicht ohne weiteres möglich ist, die belichtete Oberfläche der Katalysatorkörner zu bestimmen, wird in diesem Fall die Reaktionsgeschwindigkeit auf die eingesetzte Katalysatormasse m_K bezogen.

3.6 Charakterisierung der verwendeten Katalysatormaterialien

Im folgenden sind Untersuchungen zur Charakterisierung der verwendeten Halbleitermaterialien TiO_2 des Typs Hombifine N der Charge F 9428/1 und F 9428/7 der Fa. Sachtleben aufgeführt. Die Charge F 9428/7 ist speziell für den Betrieb in Wirbelschichtreaktoren hergestellt worden. Nach Herstellerangaben ist es ein Agglomerat der Charge F 9428/1.

Laut Herstellerangaben besteht Hombifine N zu 100 % aus Anatas. Zur Überprüfung dieser Angabe wurde ein Röntgenbeugungsdiffraktogramm des Materials im Bereich von $5^\circ - 70^\circ$ (θ) aufgenommen und mit den Diffraktogrammen von reinem Rutil und reinem Anatas der Fa. Kronos als Referenzsubstanzen verglichen. Folgende Abbildung 3.8 zeigt die drei Diffraktogramme im Vergleich.

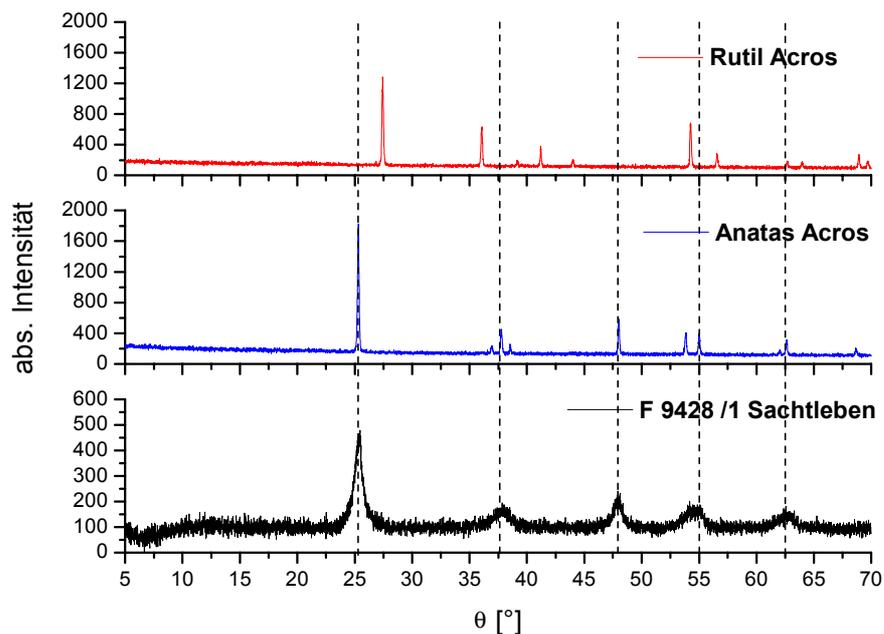


Abb. 3.8: Vergleich der Röntgenbeugungsdiagramme von Rutil (rot), Anatas (blau) der Fa. Acros und Hombifine N (F9428/1) der Fa. Sachtleben (schwarz)

Hombifine N weist die für Anatas charakteristischen Reflexe bei 25.3° , 37° , 48° , 55° und 62.6° auf. Es sind keine für Rutil signifikanten Reflexe im Diffraktogramm des untersuchten Hombifine N erkennbar. Folglich besteht das Material aus 100 % Anatas. Auch Messungen mit der Charge F 9428/7 liefern das gleiche Ergebnis. Die

verbreiterte Baseline dieses Diffraktogramms deutet darauf hin, dass dieses Material teilweise amorph vorliegt.

Da es sich bei Hombifine N nicht um ein Pigment, sondern um ein technisches Produkt handelt, besitzt es keine einheitliche Korngröße. Zur Bestimmung der Korngrößenverteilung wurden die beiden Katalysatormaterialien mit Prüfsieben auf einer Siebmaschine des Typs 3D der Fa. Retsch 20 Minuten lang bei einer Siebstärke von 50 % klassiert.

Korngrößenfraktion [μm]	F 9428/1 Anteil [%]	F 9428/7 Anteil [%]
< 125	70	2
125 – 160	23	2
160 – 200	3	4
200 – 315	2	29
315 – 710	2	55
> 710	0	8

Tab. 3.2: Siebanalyse des Materials Hombifine N der Chargen F 9428/1 und F 9428/7 der Fa. Sachtleben

Wie in Tabelle 3.2 ersichtlich ist, besteht die Charge F 9428/1 zu 70 % aus Partikeln mit einer Korngröße kleiner 125 μm , wohingegen 83 % der Katalysatorkörner der Charge F 9428/7 eine Größe zwischen 200 – 710 μm besitzen.

Aus der Tabelle 3.2 geht weiterhin hervor, dass in dem Halbleiternmaterial F 9428/1 auch größere Körner vorhanden sind. Um zu verhindern, dass sich beim Lackierungsvorgang mit der Titandioxidsuspension die Düse der Spritzpistole mit größeren Partikeln zusetzt, und um zu gewährleisten, dass die Katalysatorplatte gleichmäßig mit dem Titandioxid belegt wird, wurde die Suspension vor dem Lackierungsvorgang 15 min im Ultraschallbad behandelt, um eine gleichmäßige Korngröße zu erhalten.

Von den so hergestellten Katalysatorplatten wurden Aufnahmen mit einem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) erstellt. Abbildung 3.9 zeigt REM-Aufnahmen des unbehandelten (A) und des auf der Edelstahlplatte nach Ultraschallbehandlung fixierten Materials (B).

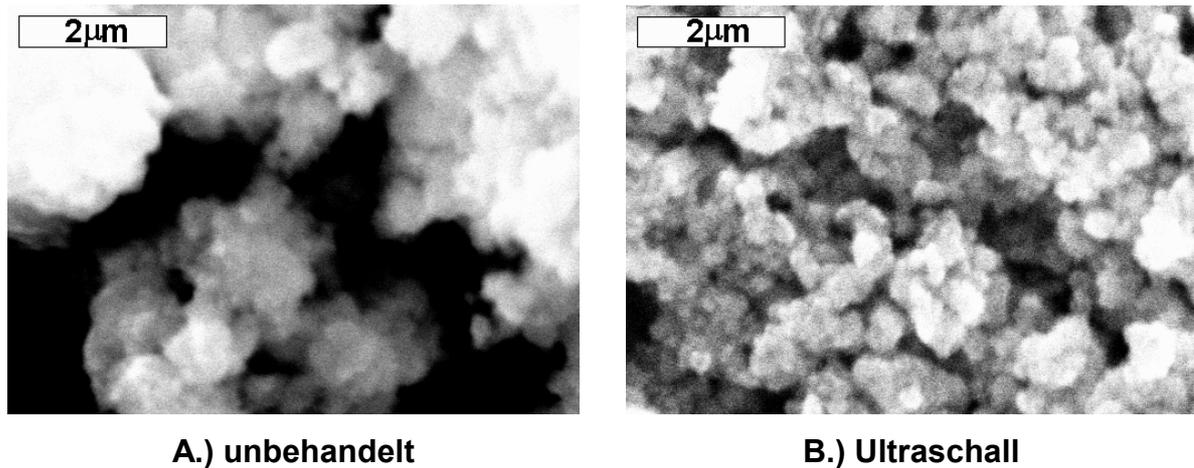


Abb. 3.9: REM-Aufnahmen des TiO_2 Hombifine N (F 9428/1) der Fa. Sachtleben bei 16900-facher Vergrößerung (unbehandelt und nach Ultraschallbehandlung)

Aus der Abbildung 3.9 geht hervor, dass nach der Behandlung mit Ultraschall die großen Agglomerate des unbehandelten Materials in kleine Aggregate zerfallen und die Katalysatorplatte recht homogen bedecken.

Zur Bestimmung der Lichtabsorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge wurde ein Farbmessgerät des Typs DMC 25 der Fa. Carl Zeiss eingesetzt, das den Wellenlängenbereich von 200 – 2000 nm abdeckt. Dieses mit einer Ulbrichtkugel ausgestattete Gerät ermöglicht es, die direkte und die diffuse Transmission, sowie die Remission und somit die Gesamtabsorption des Titandioxides zu bestimmen.

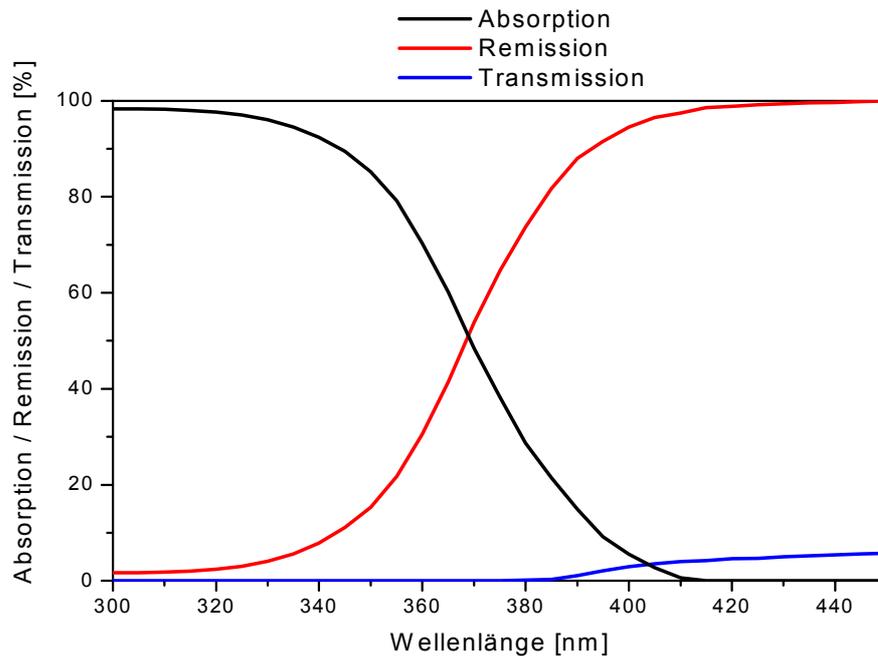


Abb. 3.10: Licht-Absorption, Remission und Transmission von Hombifine N (F9428/1) der Fa. Sachtleben in Abhängigkeit von der Wellenlänge [2]

In der Abbildung 3.10 ist zu sehen, dass bei Wellenlängen kleiner als 390 nm, entsprechend der Bandlückenenergie (3,2 eV) des Anatas, keine Transmission des eingestrahnten Lichts auftritt. Bei dieser Wellenlänge wird der größte Anteil der eingestrahnten Photonen reflektiert und nur ca. 15 % werden vom Material absorbiert. Auch das Material F 9428/7 zeigt dieses Verhalten.

Eine weitere wichtige Kenngröße zur Charakterisierung eines Katalysators ist die spezifische BET-Oberfläche. Sie gibt Auskunft, über die von einem Gas erreichbare Oberfläche. Zur Bestimmung der BET-Oberfläche wurde das „Accelerated Surface Area and Porosimetry-System“ (ASAP 2000) der Fa. Micromeritics verwendet. Es ist ein vollautomatisches Analysengerät zur Aufnahme von Adsorptions- und Desorptionsisothermen zur Bestimmung von Porenvolumina und Porenradienverteilungen, sowie zur Messung der spezifischen BET-Oberfläche von Pulverproben. Die in Abbildung 3.11 dargestellte Adsorptionsisotherme von Stickstoff an Hombifine N (F 9428/1) bei 77 K zeigt die typische isotherme eines nichtporösen Feststoffs.

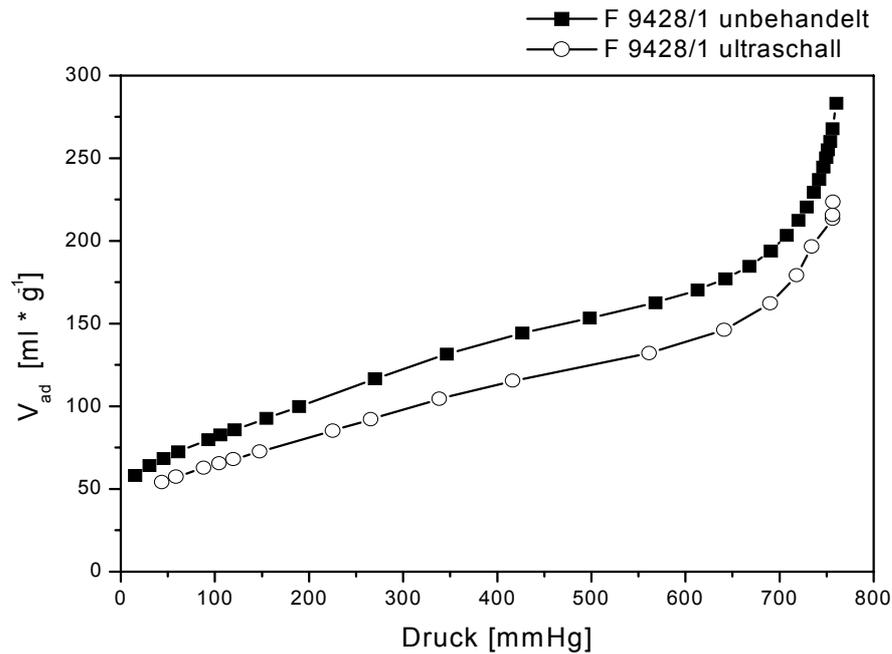


Abb. 3.11: Adsorptionsisotherme von Stickstoff an TiO₂ des Typs Hombifine N (F 9428/1) der Fa. Sachtleben (unbehandelt und nach Ultraschallbehandlung)

Aus den Messungen resultiert eine spezifische BET-Oberfläche für die unbehandelte Charge F 9428/1 von $331 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Nach der Behandlung mit Ultraschall weist das Material nur noch eine spezifische Oberfläche von $268 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ auf.

Für das Material der Charge F 9428/7 bei einer Korngröße von $160 - 200 \mu\text{m}$ wurde eine BET-Oberfläche von $72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ermittelt.

3.7 UV Lichtquellen

Zur Aktivierung eines Photohalbleiters benötigt man Lichtquellen, die ultraviolettes Licht (λ : 200 – 400 nm) emittieren. Hierfür werden Laser, Excimer-Strahler, Leuchtstoffröhren und Quecksilberdampflampen eingesetzt [3]. In der hier vorliegenden Arbeit kamen die beiden zuletzt genannten Lichtquellenarten zum Einsatz.

3.7.1 Quecksilberdampflampen

In den Quecksilberdampflampen befindet sich das elementare Quecksilber in einem evakuierten Quarzrohr, an dessen Enden Glühelktroden aus Wolfram eingeführt sind. Neben dem Quecksilber enthalten sie auch noch ein Edelgas, in der Regel Argon, mit einem Partialdruck von einigen Torr. Dieses Gas wird benötigt, um die Zündung der Entladung zu vereinfachen und um eine höhere Lebensdauer der oxidbedeckten Elektroden zu erreichen. Die Zündspannung des Argons wird durch den sog. Penning-Effekt erniedrigt. Sie ist deshalb kleiner als die Ionisierungsspannung des Quecksilbers [4]. Beim Einschalten des elektrischen Stroms wird zunächst ein Lichtbogen im Edelgas erzeugt. Hierdurch erwärmt sich die Lampe und das Quecksilber verdampft, so dass die Entladung nach kurzer Zeit nur noch vom Quecksilberdampf getragen wird.

Anhand des Quecksilberpartialdrucks werden Quecksilberdampflampen in drei Klassen eingeteilt. Bei Drücken von 0,005 – 0,1 mbar spricht man von Hg-Niederdrucklampen. Sie emittieren hauptsächlich UV-Licht im UV-C-Bereich mit charakteristischen Quecksilber-Resonanzlinien bei 253,7 nm und 185 nm. Liegt der Dampfdruck des Quecksilbers zwischen 1 – 10 bar, so handelt es sich um Hg-Hochdrucklampen. Sie strahlen ihre Energie im UV-A- und sichtbaren Bereich ab, mit hohen Anteilen der Linien 313, 365, 436, 546 und 578 nm.

Hg-Höchstdrucklampen erreichen Quecksilberdampfdrücke von bis zu 200 bar. Bei ihnen nimmt mit der Erhöhung des Innendrucks neben der Lichtausbeute auch die Breite des Emissionsbereichs zu. Gleichzeitig verringert sich jedoch der UV-Anteil.

Durch den Zusatz von Metallhalogeniden können die Emissionsspektren der Lampen auf Kosten der charakteristischen Quecksilberlinien verändert werden. Die Anregungsniveaus der Metalle liegen unter dem des Quecksilbers. Liegen die Metalle in Form von Jodiden vor, so ist der Dampfdruck für den Lampenbetrieb auch bei geringer Temperatur hinreichend hoch. Auf diese Weise erhält man Quecksilberdampfampfen, bei welchen das Quecksilber lediglich als Stoßgas dient. Die Metalljodide diffundieren in die Entladung und dissoziieren dort. Die entstehenden Ionen diffundieren zurück und rekombinieren wieder an der kühleren Wand zum Metalljodid. Die Quecksilber- und Jodatome erzeugen aufgrund ihrer relativ hohen Anregungsniveaus nur eine geringe Strahlung. Vorwiegend geht die Strahlungsemission von den hinzugefügten Metallatomen aus.

Nachfolgend werden die verwendeten UV-Lampen mittels Herstellerangaben und durch Messungen mit einem kalibrierten Photodiodenarrayspektrometer (PDS) der Fa. Dr. Gröbel UV-Elektronik GmbH charakterisiert. In einem Wellenlängenbereich von 200 – 800 nm mit einer Auflösung von 1,2 nm misst das PDS die absolute spezifische spektrale Leistungsdichte in $\mu W \cdot cm^{-2} \cdot nm^{-1}$. Das eingestrahelte Licht wird im Innenraum einer ideal reflektierenden Ulbricht-Kugel eingefangen, welche es erlaubt, absolute Beleuchtungsstärken unabhängig vom Einfallswinkel des eingestrahelten Lichts zu bestimmen.

3.7.1.1 CLEO HPA 400 s

Bei Messungen mit dem Plattenreaktor wurde unter Standardbedingungen die UV-Mitteldrucklampe CLEO HPA 400 s der Fa. Philips verwendet. Sie emittiert Licht im Wellenlängenbereich von 260 – 600 nm mit einem Strahlungsfluss im UVA-Bereich von 80 W, wobei das Strahlungsmaximum bei 365 nm liegt. In der Tabelle 3.3 sind die charakteristischen Kenngrößen des Herstellers angegeben.

Kenngrößen	HPA 400 s	HPA 1000/20
Inhaltsstoffe Quecksilber / Kobalt / Eisen [mg]	20 / 0,1 / 0,2	35 / 0,6 / 1,2
Nennleistung [W]	400	930
Bogenlänge [mm]	43	21
Leistungsdichte [$W \cdot cm^{-2}$]	90	443
Brennspannung [V]	125 ± 12	120 ± 10
Lampenstrom [A]	3,7	10,5
UV-Bestrahlungsstärken in 1 m Abstand		
UV-A ($\lambda = 315 - 400$ nm) [$W \cdot m^{-2}$]	7,5	17,8
UV-B ($\lambda = 280 - 315$ nm) [$W \cdot m^{-2}$]	1,7	6
UV-C ($\lambda < 280$ nm) [$W \cdot m^{-2}$]	0,25	0,2
UV-Strahlungsfluss		
UV-A ($\lambda = 315 - 400$ nm) [W]	75	170
UV-B ($\lambda = 280 - 315$ nm) [W]	18	60
UV-C ($\lambda < 280$ nm) [W]	2	20
Strahlungsrückfall nach 1000 Betriebsstunden [%]	25	20
Kolbentemperatur [$^{\circ}C$]	750	750

Tab. 3.3: Kenngrößen der Lampe CLEO HPA 400 s und HPA 1000 / 20 der Fa. Philips [5]

Abbildung 3.12 zeigt das mit dem Photodiodenarrayspektrometer aufgezeichnete Spektrum der Lampe.

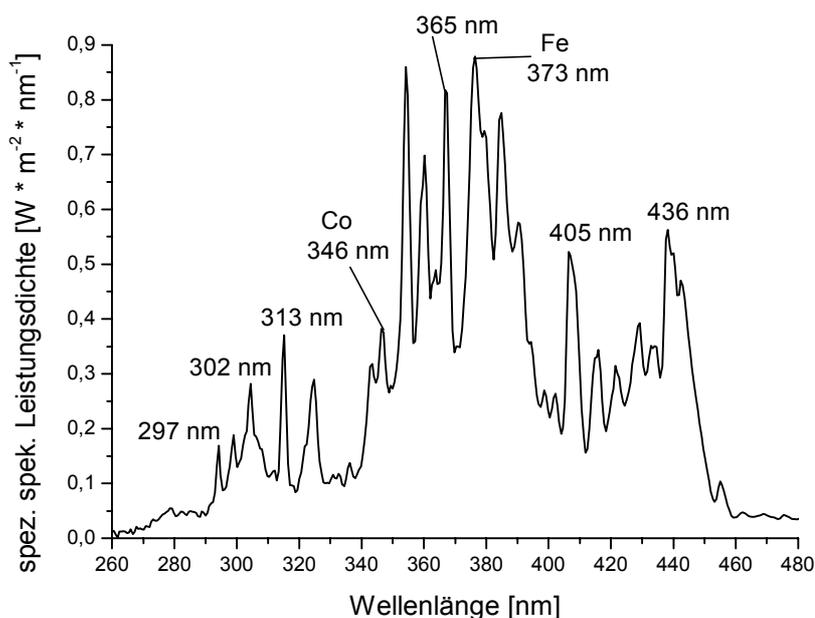


Abb. 3.12: Spezifische spektrale Leistungsdichte der Lampe HPA 400 s als Funktion der Wellenlänge

3.7.1.2 HPA 1000 / 20

Für die Untersuchungen zur Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Wellenlänge im Plattenreaktor wurden Langpassfilter der Fa. Schott verwendet. Diese Filter sind nicht sehr temperaturstabil, so dass auf Grund der Infrarotstrahlung der Lampen ein hinreichend großer Abstand zu den Filtern gewählt werden musste. Der vergrößerte Abstand der Lichtquelle zur Katalysatoroberfläche bewirkt aber einen hohen Intensitätsverlust und hat nur sehr geringe Umsätze zu Folge. Daher wurde für diese Messungen die Lampe HPA 1000/20 der Fa. Philips verwendet, die ein identisches Spektrum aufweist wie die Lampe CLEO HPA 400 S, jedoch einen weit höheren Strahlungsfluss. Im UVA-Bereich emittiert diese Lampe Licht mit einem Strahlungsfluss von 170 W. In Tabelle 3.3 sind die Kenngrößen angegeben, und Abbildung 3.13 zeigt das Spektrum der Lampe.

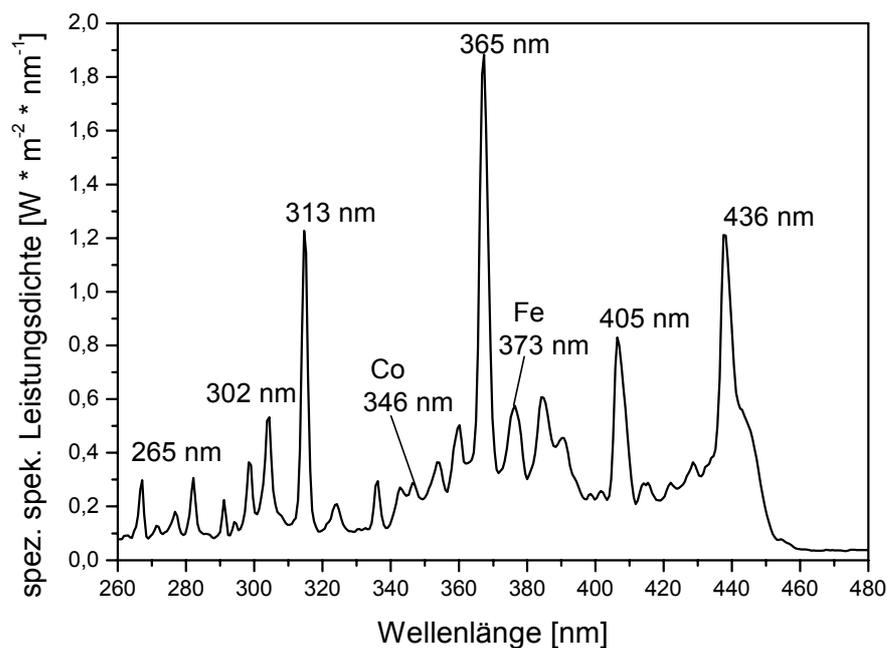


Abb. 3.13: Spezifische spektrale Leistungsdichte der Lampe HPA 1000 / 20 als Funktion der Wellenlänge

3.7.2 Leuchtstoffröhren

Leuchtstoffröhren sind eine spezielle Art von Niederdruckdampfampfen. Bei dieser Art von Lampen ist die Innenseite des Glaszylinders mit einem Leuchtpigment beschichtet. Dieses Leuchtpigment absorbiert die UV-Strahlung des Quecksilbers und emittiert dann selbst Licht mit Wellenlängen, die größer sind als die vom Quecksilber absorbierten. Man spricht hierbei von Lumineszenz. Durch Zusatz von Aktivatoren und durch Variation der Leuchtstoffe kann das Emissionsspektrum verändert werden. Als Leuchtmittel finden vor allem Halogen-Phosphate und verschiedene Magnesiumarsenate- und germanate sowie Cadmium-, Indium-, Natrium-, Thallium- und Zinnjodide Verwendung [6].

Wie bei den Quecksilberdampfampfen werden auch bei den Leuchtstoffröhren Edelgase in den Glaszylinder zugegeben. Bei den Niederdruckdampfampfen dient das Edelgas einem weiteren Zweck. Der Quecksilberdampfdruck in einer Leuchtstofflampe liegt in der Größenordnung von nur etwa 0,005 – 0,1 mbar und wenn kein anderes Gas zusätzlich vorhanden wäre, würde die mittlere freie Weglänge der Elektronen etwa 5 cm betragen. Damit wäre die Wahrscheinlichkeit sehr groß, dass ein Elektron entweder auf die Wand oder auf eine der Elektroden aufprallt und dort seine Energie ungenutzt abgibt. Durch die Zufügung des Edelgases wird die mittlere freie Weglänge auf 0,01 – 0,1 cm verkürzt, so dass das Elektron auf Grund der häufigeren elastischen Zusammenstöße mit den Edelgasatomen öfters seine Richtung ändert. Dadurch erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für einen Zusammenstoß mit einem Quecksilberatom und dessen Anregung.

3.7.2.1 CLEO Compact PL-L 36 W

Für die Untersuchungen zur Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Betriebsparametern des Flugstaubwolkenreaktors wurden sechs Leuchtstoffröhren des Typs CLEO Compact PL-L 36 W der Fa. Philips verwendet. Die Lampen sind von drei Reflektoren umgeben, die symmetrisch um den Riser angeordnet sind. Der Hauptemissionsbereich der Lampen liegt im Wellenlängenbereich von 300 – 440 nm mit einem Intensitätsmaximum bei 355 nm. Der UVA-Strahlungsfluss beträgt dabei

9,0 W mit einer Leistungsaufnahme von 36 W. In Abbildung 3.14 ist das Spektrum der Lampe abgebildet.

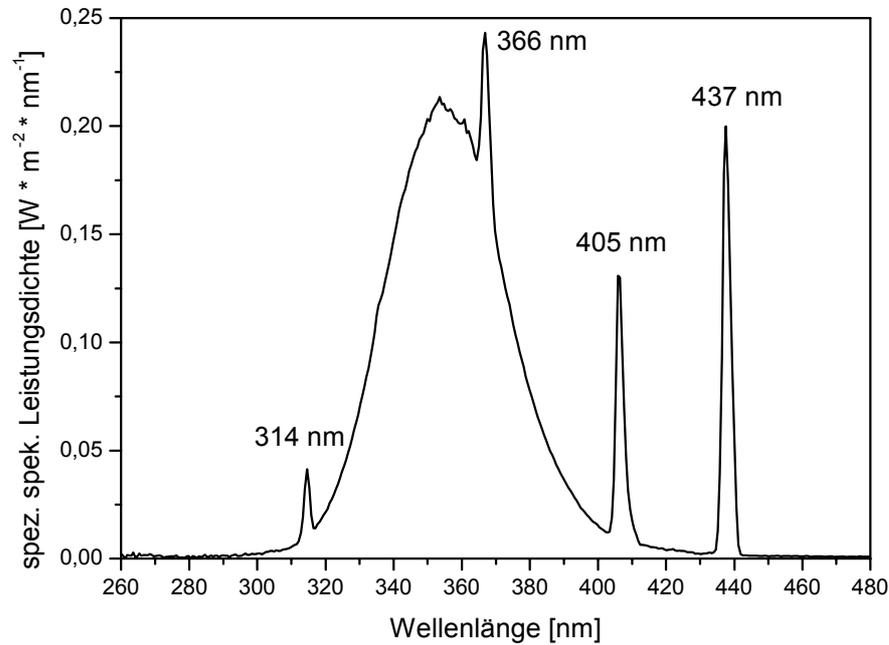


Abb. 3.14: Spezifische spektrale Leistungslichte der Lampe PL-L 36 W als Funktion der Wellenlänge

Die charakteristischen Quecksilberlinien bei 314, 366, 405 und 437 nm sind bei den drei vorgestellten Lampen (HPA 400 S; HPA 1000/20; PL-L 36 W) stark ausgeprägt.

3.7.3 Einflussgrößen auf das Spektrum der HPA 400 s

Die Strahlungsintensität der Quecksilberdampf lampen ist stark abhängig vom Dampfdruck des Quecksilbers im Lampenkolben. Bei den Leuchtstofflampen liegt der Quecksilberdampfdruck bei etwa 0,005 – 0,1 mbar, da bei diesem Druck die Anregungswahrscheinlichkeit der 253,7 nm-Linie ein Maximum hat.

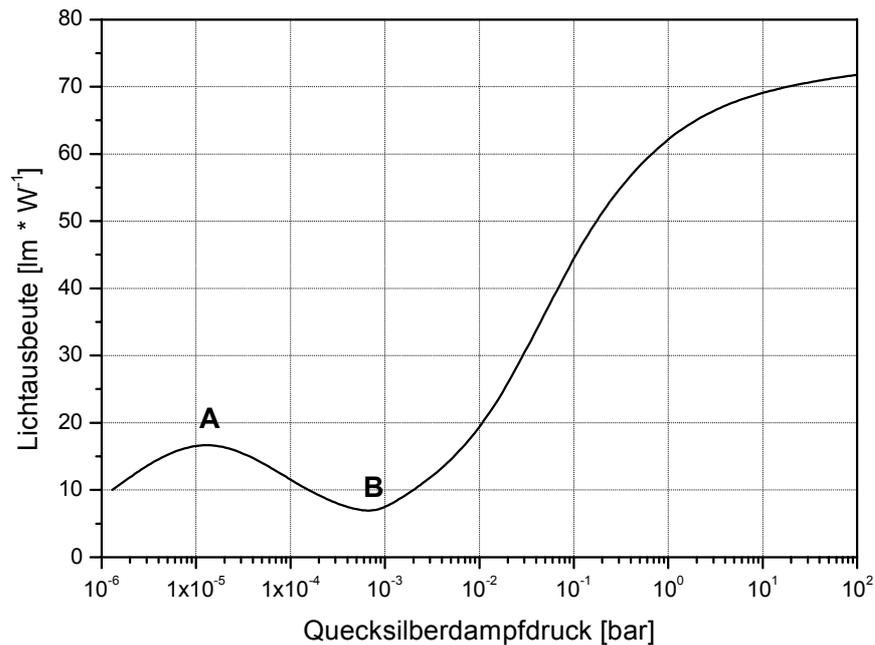


Abb. 3.15: Ausbeute der Quecksilber-Entladung in Abhängigkeit vom Quecksilberdampfdruck bei konstantem Strom (4 A) und Rohrdurchmesser (2,7 cm) [7]

Mit steigendem Dampfdruck nimmt die Ausbeute der Entladung anfänglich zu und durchläuft ein Maximum (Punkt A) (s. Abb. 3.15). Mit steigendem Druck führt die Absorption der Resonanzlinien zu einer abnehmenden Resonanzstrahlung und zu einer Zunahme der Besetzungszustände in höheren Energieniveaus. Diese höheren Energieniveaus sind die Ausgangsniveaus der sichtbaren Quecksilberlinien. Die Zunahme führt daher zu einer erhöhten Lichtausbeute.

Die anschließende Abnahme der Lichtausbeute erklärt sich dadurch, dass mit zunehmendem Dampfdruck die Zahl der elastischen Stöße zwischen Elektronen und Quecksilberatomen zunimmt, weshalb auch die Energieverluste durch elastische Stöße zunehmen. Die Abnahme ist mit weiter ansteigendem Dampfdruck jedoch begrenzt (Punkt B). Durch die Zusammenstöße steigt die Gastemperatur an und ein großer Teil der aufgewandten Energie wird durch Wärmeleitung an die Wand abgeführt. Oberhalb eines bestimmten Dampfdrucks steigt die Lichtausbeute wieder an. Dieser Anstieg ist darauf zurückzuführen, dass sich die Entladung zur Rohrmittle des Lampenkolbens allmählich kontrahiert. Diese Kontraktion nimmt mit steigendem Dampfdruck zu bis sich schließlich ein ringförmiger Dunkelraum zwischen Entladung

und der Wand des Rohres ausbildet. Bei diesen Drücken ist die Temperatur des Quecksilberdampfes in Achsenähe so weit gestiegen, dass bereits eine Temperaturstrahlung einsetzt. An diesem Punkt ist die Grenze zwischen Hoch- und Niederdruckentladungsgebiet der Quecksilberdampfentladung erreicht. Ab diesen Drücken kommt die Entladung hauptsächlich durch die hohe Temperatur zustande. Die Bogentemperaturen liegen nun bei bis zu 5000 K. Die Wandtemperatur des Entladungsgefäßes liegt nur bei bis zu 1000 K.

Folglich hat die Umgebungstemperatur des Lampenkolbens einen großen Einfluss auf die Wandtemperatur der Lampe. Wird der Lampenkolben zu stark gekühlt, so kann sich nur ein geringer Quecksilberdampfdruck ausbilden und die Lichtausbeute ist nur gering. Um festzustellen, ob sich die Kühlung des Reaktors mit Pressluft und Ventilatoren auf die Strahlungsintensität der Lampe HPA 400 s im oben beschriebenen Versuchsaufbau auswirkt, wurde die spezifische spektrale Leistungsdichte der Lampe bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Die unten angegebenen Temperaturen wurden in bei einem Abstand von 25,2 cm von der Lichtquelle bestimmt.

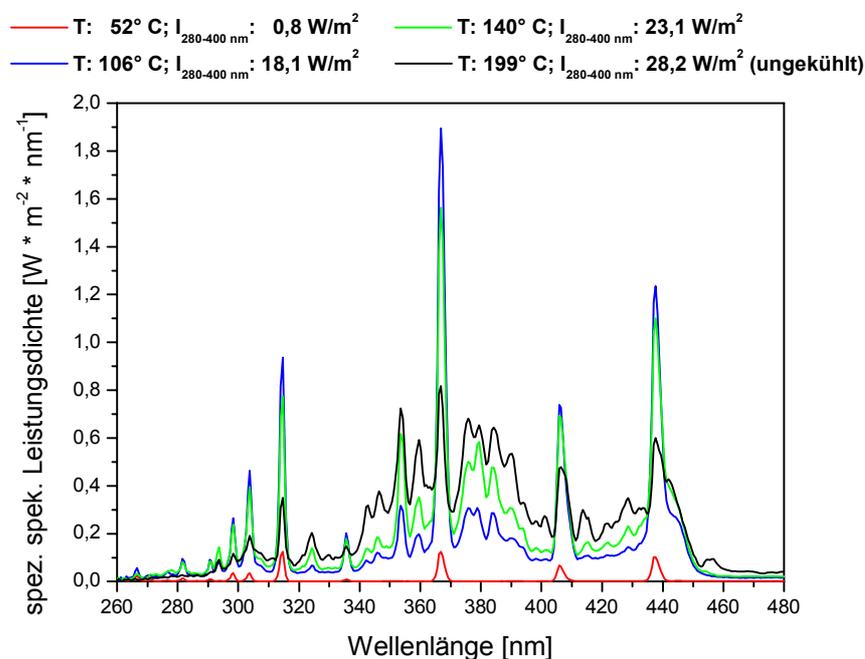


Abb. 3.16: Spezifische spektrale Leistungsdichte der Lampe HPA 400 s als Funktion von der Wellenlänge in Abhängigkeit der Lampentemperatur (Abstand: 25,2 cm; Reflektor, ohne Duran-Glasscheibe) [8]

Wie aus der Abbildung 3.16 ersichtlich ist, führt eine intensive Kühlung zu einem Intensitätsrückgang von bis zu 97 %. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Intensität stark ab, gleichzeitig wachsen die charakteristischen Quecksilberlinien auf Kosten des restlichen Spektrums an. Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen nur mit der Kühlung der Reaktorbodenplatte (s. Abb. 3.1) durchgeführt, um so das gesamte Spektrum der Lampe mit einem maximalen Strahlungsfluss zu nutzen.

Die Lampe HPA 400s emittiert Licht radial zum Lampenkolben. Um eine hohe Strahlungsintensität auf der Katalysatorplatte zu gewährleisten, wurde ein handelsüblicher Reflektor verwendet. Wie in Abbildung 3.17 deutlich wird, führt die Verwendung eines Reflektors zu einer Intensitätssteigerung um 500 %.

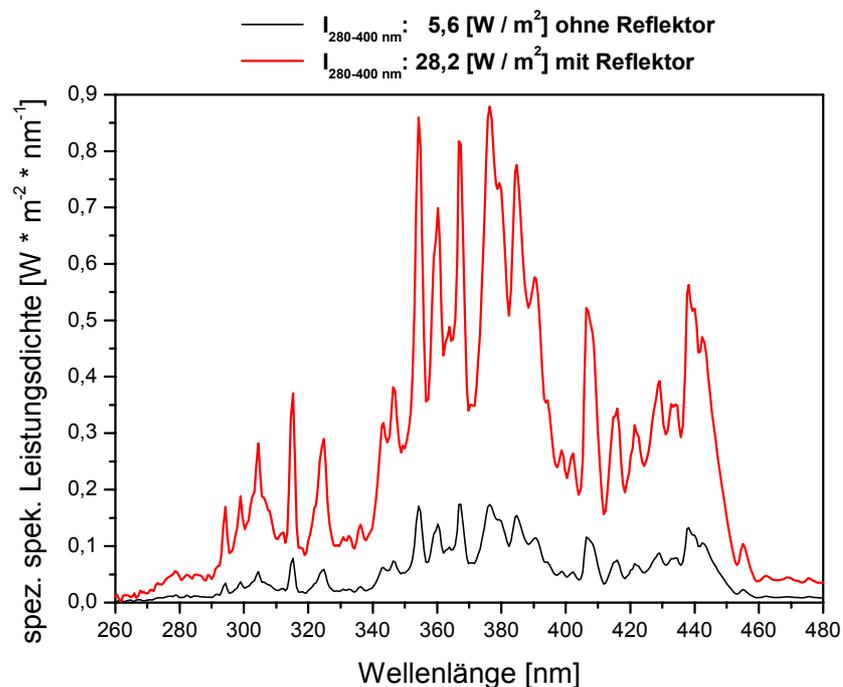


Abb. 3.17: Spezifische spektrale Leistungsdichte der Lampe HPA 400 s als Funktion der Wellenlänge mit und ohne Reflektor (Abstand: 25,2 cm; ohne Duran-Glasscheibe)

Der Reaktionsraum des Reaktors wurde mit einer DURAN-Glasscheibe mit einer Stärke von 3 mm verschlossen. Allerdings führt die Verwendung der Glasplatte zu einem Intensitätsverlust im Bereich von 280 – 400 nm um 26 % (s. Abb. 3.18). Zudem wird sämtliche Strahlung unterhalb 300 nm von der Glasplatte absorbiert.

Daraus resultiert ein Intensitätsverlust im UV-B-Bereich von 82 %. Im UV-A-Bereich liegt der Intensitätsverlust bei nur 18 %. Da das in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich verwendete Katalysatormaterial Titandioxid erst Licht unterhalb 370 nm absorbiert, kann auf die Verwendung einer teuren Quarzglasscheibe verzichtet werden.

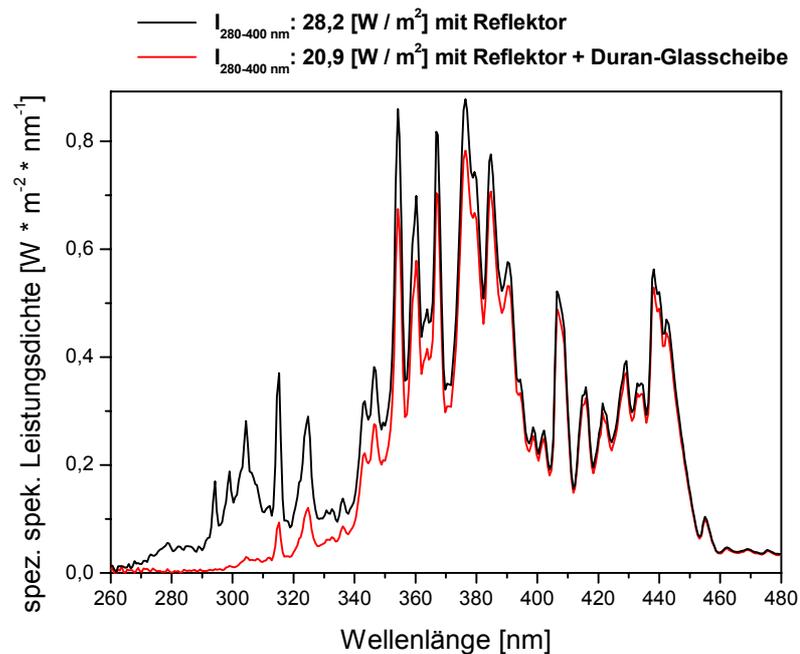


Abb. 3.18: Spezifische spektrale Leistungsdichte der Lampe HPA 400 s als Funktion der Wellenlänge mit und ohne DURAN-Glasscheibe (Abstand: 25,2 cm; Reflektor)

3.8 Lichtverteilung auf der Katalysatorplatte

In Kapitel 3.4 wurde erläutert, dass zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit nach Gleichung 3.4 die geometrische Katalysatoroberfläche A_K und die effektiv absorbierte Lichtleistung I_{eff} benötigt wird. Nachfolgend wird die Definition des Parameters I_{eff} aufgezeigt und detailliert beschrieben wie er durch experimentelle Messungen bestimmt werden kann.

Wie bereits zuvor in Kapitel 3.7.3 dargelegt wurde, erzeugt der Einsatz eines Reflektors eine erhöhte Intensität auf der Katalysatoroberfläche. Die Geometrie des Reflektors ist ausschlaggebend für die Strahlungsintensitätsverteilung auf der Oberfläche der Katalysatorplatte. Da es sich bei dem verwendeten Reflektor lediglich um einen handelsüblichen und nicht um einen für die Abmessungen der Versuchsanordnung ausgelegten Reflektor handelt, ist die Strahlungsintensitätsverteilung auf der Oberfläche inhomogen. Mit Hilfe des Photodiodenarray-spektralphotometers wurden deshalb an neun verschiedenen Positionen auf der Katalysatorplatte die jeweilige spezifische spektrale Leistungsdichte $I(\lambda)_i$ aufgenommen. Es gilt:

$$I(\lambda)_i = I(x_i, y_i) \quad (3.7)$$

mit $i = 1 - 9$.

Die nachfolgende Grafik (Abb. 3.19) skizziert die Messvorrichtung.

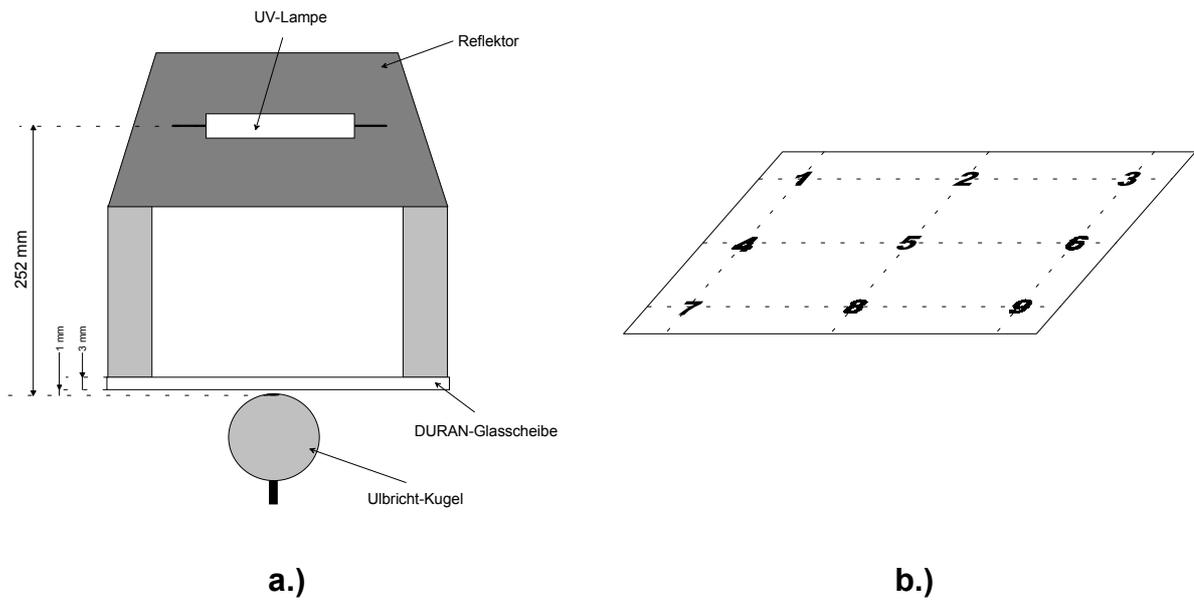


Abb. 3.19: a.) Schematische Darstellung der Messvorrichtung zur Ermittlung der Strahlungsintensitätsverteilung auf der Katalysatorplatte b.) Skizze der Messpunkte auf der Katalysatorplatte

Die mittels dieser Messanordnung ermittelten Spektren $I(\lambda)_i$ (s. Abb. 3.20 / schwarz) wurden anschließend mit dem Absorptionsspektrum des TiO_2 $\alpha(\lambda)$ (grün) multipliziert, um so ein Spektrum $I_{ab}(\lambda)_i$ (rot) zu erhalten, welches nur noch diejenige Strahlung aufweist, welche effektiv vom verwendeten Titandioxid genutzt werden kann. Somit gilt:

$$I_{ab}(\lambda)_i = I(\lambda)_i \cdot \alpha(\lambda) \quad (3.8)$$

Die folgende Grafik zeigt das Original- (schwarz) und das effektive (rot) Spektrum der verwendeten Lampe HPA 400 s an der Position 5 (vgl. Abb. 3.19 b) in der Mitte der Katalysatorplatte.

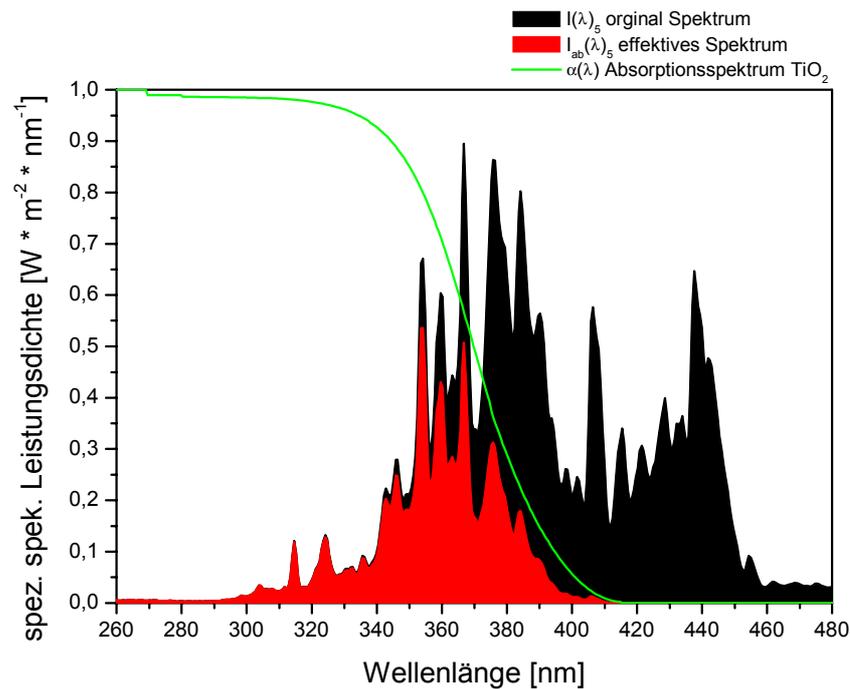


Abb. 3.20: Spezifische spektrale Leistungsdichte der Lampe HPA 400 s als Funktion der Wellenlänge, original und effektives Spektrum sowie das Absorptionsspektrum des TiO_2 (F 9428/1) (Position 5; Abstand 25,2 cm; Reflektor)

Man erkennt deutlich, dass nur etwa 30 % der Gesamtstrahlung tatsächlich vom Katalysator genutzt werden kann.

Diese effektiven Spektren wurden über das Intervall von 280 – 400 nm integriert I_{Int_i} . Dieses Intervall ist deshalb von Interesse, da auf der einen Seite das Duran-Glass unterhalb von 300 nm sämtliche Strahlung absorbiert und auf der anderen Seite sich die Bandkante des TiO_2 bei ca. 370 nm befindet. D.h., die Strahlung, die unter 300 und über 400 nm auf die Katalysatoroberfläche eingestrahlt wird, ist nicht von Interesse, da sie für die Reaktionen nicht genutzt werden kann.

$$I_{Int_i} = \int_{\lambda=280nm}^{\lambda=400nm} I_{ab}(\lambda)_i d\lambda \quad (3.9)$$

Die so ermittelten Integrationswerte sind ein Maß für die effektive spezifische Leistung der Lampe auf der Katalysatoroberfläche.

Um nun einen Eindruck davon zu erhalten, wie die spezifische Lampenleistung auf der Oberfläche verteilt ist, wurden die an den 9 Positionen ermittelten spezifischen Lampenleistungen gegen die x,y-Ausrichtung auf der Katalysatorplatte in der nachfolgenden Grafik (Abb. 3.21) aufgetragen:

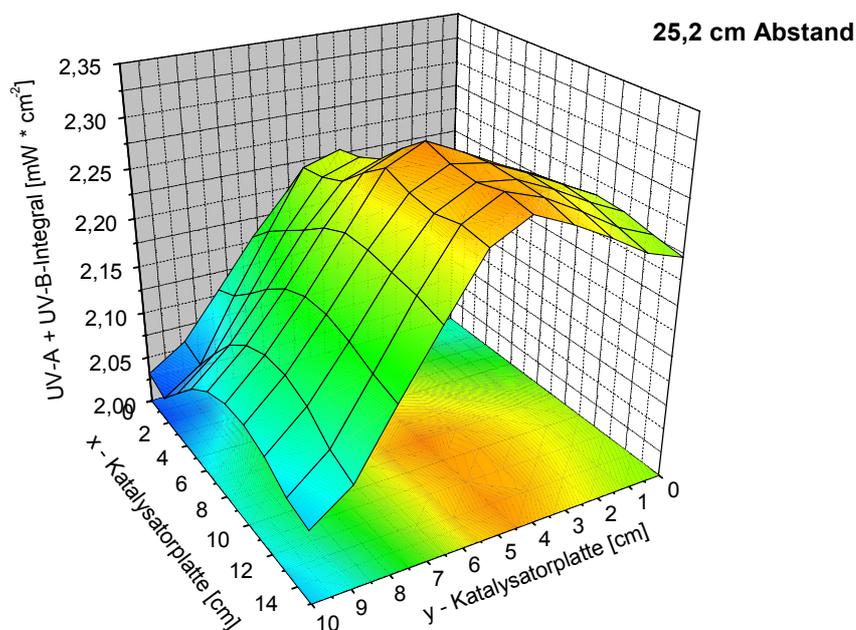


Abb. 3.21: Lichtleistungsverteilung für das UVA- und UV-B-Integral (280 – 400 nm) auf der Katalysatorplatte, HPA 400s, Abstand 25,2 cm

Man erkennt, dass die Ausleuchtung der Katalysatorplatte stark inhomogen ist. Entsprechend der Geometrie des Reflektors liegen die Bereiche hoher Lichtintensität in der Mitte der Katalysatorplatte. Um die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen miteinander vergleichen zu können, bei denen verschiedene Versuchsanordnungen, Lampen und Filter eingesetzt wurden, ist es notwendig, die Lichtintensität bei der späteren Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit mit zu berücksichtigen. Um trotz der Inhomogenität der Ausleuchtung einen repräsentativen Wert für die spezifische Lichtleistung bei der jeweiligen Versuchsanordnung zu erhalten, wird ein Mittelwert aus der spezifischen Lichtleistungsverteilung auf der Katalysatorplatte ermittelt. Diese Größe wird im weiteren als effektive Intensität I_{eff} bezeichnet.

$$I_{eff} = \frac{1}{9} \cdot \sum_{i=1}^9 I_{Int\ i} \quad (3.10)$$

4 Ergebnisse und Diskussionen

4.1 Bestimmung der Einflussgrößen auf den Verlauf der photokatalytischen Kohlenwasserstoffoxidation an TiO₂ mit Sauerstoff in sauerstoffreichen Gasgemischen

Wie bereits zuvor in Kapitel 2.1.3 erwähnt wurde, ist bekannt, dass man mit Licht geeigneter Wellenlänge auf der Oberfläche eines Photohalbleiters, wie z.B. TiO₂, Elektron/Loch-Paare erzeugen kann. Diese Ladungspaare können Redox-Reaktionen einleiten bzw. beschleunigen. Es stellt sich nun die Frage, ob es möglich ist, diese Ladungen für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu nutzen.

Leitet man z.B. Luft durch den oben beschriebenen Plattenreaktor, die 1600 ppm Ethan enthält, so würde man unter den gewählten Reaktionsbedingungen ($\dot{V} = 200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; $T = 313 \text{ K}$; $I_{\text{eff}} = 14,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$; $A_K = 150 \text{ cm}^2$; $m_K = 506 \text{ mg}$) erwarten, dass Ethan zu CO₂ und Wasser verbrennt: Die klassische Verbrennungsreaktion lautet:



Tatsächlich findet man in den verschiedenen Messphasen Konzentrations-Zeit-Verläufe, wie sie auf der Abb. 4.1 gezeigt sind.

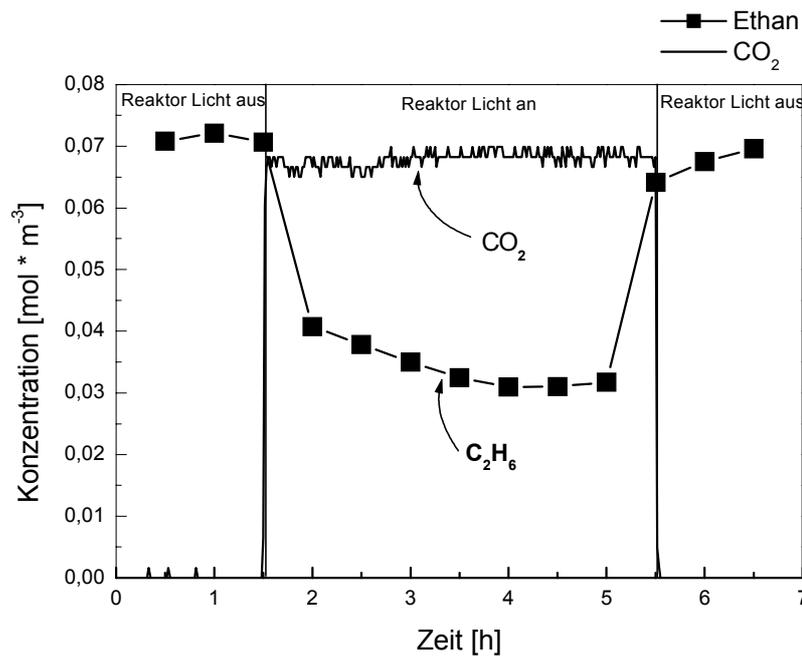


Abb. 4.1: Konzentrations-Zeit-Verlauf bei der photokatalysierten Oxidation von C_2H_6
(Temp.: 40 °C; $x_1^0 = 0,016$)

Wertet man die Daten aus, so erfährt man, dass 87 % des umgesetzten Ethans zu CO_2 und Wasser verbrannt wurden und 13 % zu partiell oxidierten Produkten führten.

Bedenkt man, dass das unpolare Ethan mit einer Ionisierungsenergie von 11,5 eV grundsätzlich nicht mit Ladungen wechselwirken kann, so stellt sich die Frage, ob elektronenreiche Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Ethen mit einer Ionisierungsenergie von nur 10,5 eV, zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führen. Bei dem folgenden Versuch wurde bei einer konstanten Sauerstoffkonzentration von $8,9 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ die Kohlenwasserstoffkonzentration im Bereich von $8,9 \cdot 10^{-2}$ bis $7,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ variiert. In Abbildung 4.2 sind die Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Konzentration der beiden Kohlenwasserstoffe im Ablauf des Reaktors aufgetragen.

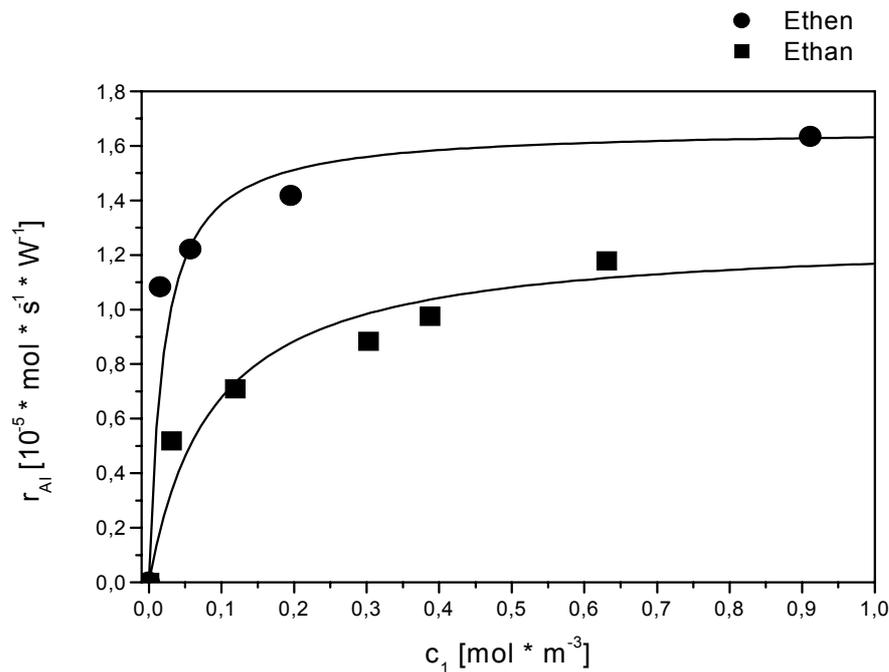


Abb. 4.2: Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Totaloxidation von der Kohlenwasserstoff-Konzentration c_1 bei sauerstoffreichen Gasgemischen
(Temp.: 40 °C; $x_2^0 = 0,2$)

Man erkennt, dass sowohl beim Ethan als auch beim Ethen eine Erhöhung der Kohlenwasserstoffkonzentration zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Bei kleinen Kohlenwasserstoffkonzentrationen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst stark an und strebt bei hohen Konzentrationen gegen einen Sättigungswert. Wie in Abbildung 4.2 gezeigt wird, bewirkt eine Erhöhung der Kohlenwasserstoffkonzentration schon bei einem Wert von nur $0,2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ keine weitere Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Wie aus der Abbildung 4.2 ersichtlich ist, erhält man bei der Verbrennung von Ethen eine um den Faktor 1,3 höhere maximale Reaktionsgeschwindigkeit als bei der Ethan-Verbrennung.

Man kann davon ausgehen, dass die generierte positive Ladung eines Elektron/Loch-Paares auf der TiO_2 -Oberfläche nicht mit dem unpolaren Ethan, jedoch sehr wohl mit der Doppelbindung des Ethens wechselwirken kann. Somit kommt es zu einer Stabilisierung dieser Ladung an der Oberfläche. Wie die Abbildung 4.2 verdeutlicht, verbrennt C_2H_4 deutlich besser als C_2H_6 . Offenbar ist die

π -Bindung im Ethen die Ursache für diese Steigerung. Daraus kann man den Schluss ziehen, dass es unterschiedliche Mechanismen für die photokatalytische Oxidation von Alkanen und Alkenen mit Sauerstoff geben muss. In Kapitel 4.2 und 4.3 wird noch genauer auf diese Mechanismen eingegangen.

4.2 Reaktionsmechanismus der photoassistierten Oxidation von Alkanen an belichtetem TiO_2

Auf Basis des in Kapitel 2.2 vorgestellten Zweierpaar-Modells zur Beschreibung photokatalytischer Oxidationsreaktionen wird nun ein Reaktionsmechanismus für die Oxidation von Alkanen mit Sauerstoff an belichtetem TiO_2 aufgestellt.

Zunächst sind die Reaktanden Sauerstoff und Alkan auf der Titandioxidoberfläche physisorbiert (s. Abb. 4.3/1). Nach dem allgemeinen Konsens in der Literatur [58 - 60] wird nun durch die Einstrahlung eines Photons auf den Photohalbleiter ein Elektron im Leitungsband und ein Defektelektron (Loch) im Valenzband generiert. Der elektrophile Sauerstoff kann nun das Leitungsbandelektron stabilisieren und wird an der Oberfläche als O_2^- -Spezies chemisorbiert (s. Abb. 4.3/2).

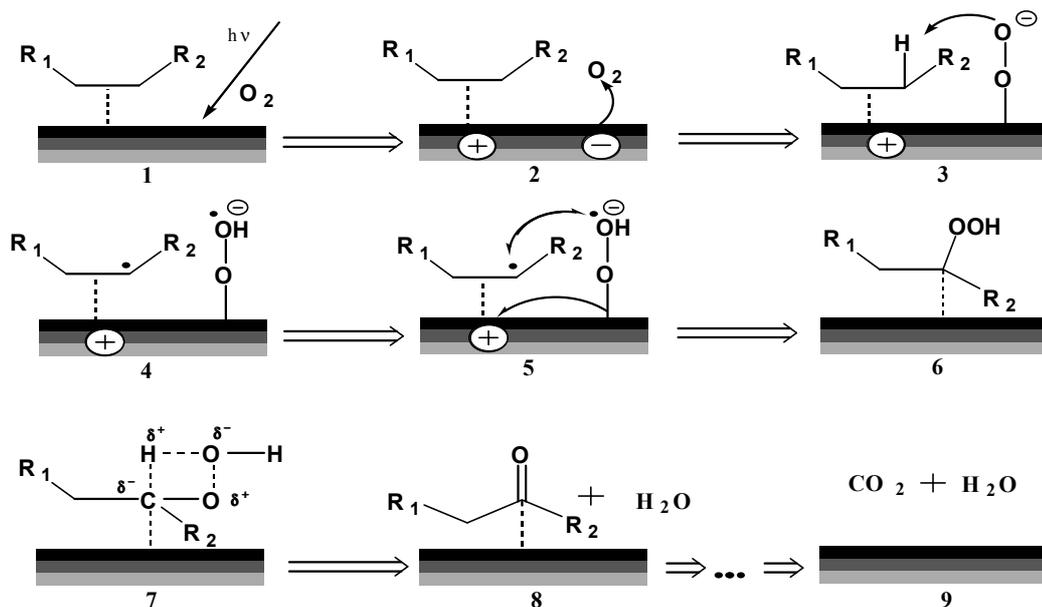


Abb. 4.3: Mechanismus der photokatalysierten Alkan-Oxidation

Da die Alkane praktisch mit keiner der erzeugten Ladungen wechselwirken können, sind sie an dem Katalysator auch im weiteren Reaktionsablauf lediglich physisorbiert. In Anlehnung an die klassische Katalyse kann man davon ausgehen, dass der aktivierte Sauerstoff hinreichend reaktiv ist, um vom Alkan ein H-Atom zu abstrahieren (Dissoziationsenergie: $411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und so neben dem

Kohlenwasserstoff-Radikal das hochreaktive Hydrosuperoxidradikalanion ($HO_2^{\bullet -}$) zu generieren (s. Abb. 4.3/4). Es kommt zur Radikalbildung. Befindet sich ein Loch in der „Nähe“ dieser aktivierten Moleküle, so wird mit der Rekombination der Ladungen ein Hydroperoxyd entstehen (s. Abb. 4.3/5). An diesem Reaktionsschritt wird das angesprochene Zweierpaar-Modell ersichtlich. Es kann nur dann zu einer „Rekombination“ der generierten Ladungen kommen, wenn sich diese auch während des Reaktionsablaufes in unmittelbarer Nähe zueinander befinden. Man kann folglich von einer durch Reaktion vermittelten Rekombination der im ersten Reaktionsschritt generierten Elektron/Loch-Paare sprechen. Die erzeugten Hydroperoxyde sind allerdings nicht stabil, vielmehr zerfallen sie sehr leicht über einen cyclischen 4-Zentren-Übergangszustand (s. Abb. 4.3/7) [75] in ein Keton und Wasser (s. Abb. 4.3/8).

Das Problem besteht jedoch nun darin, dass die gebildeten polaren Carbonylverbindungen stärker adsorbiert werden als die Alkane und so zum größten Teil auf der Oberfläche verbleiben, wo sie offenbar schnell weiter zu CO_2 und Wasser oxidiert werden (s. Abb. 4.3/9).

Am Beispiel der Oxidation von 1,6 Vol.-% Propan mit 2 Vol.-% Sauerstoff an belichtetem Titandioxyd im Plattenreaktor wurde überprüft, ob sich tatsächlich polare Carbonylverbindungen auf der Titandioxidoberfläche befinden.

Dazu wurde das Titandioxid nach der Reaktion von der Katalysatorplatte entfernt und mit diesem Material Thermodesorptionsmessungen durchgeführt. Hierfür diente ein TCT des Typs CP-4010 der Fa. Chrompack mit einem gekoppeltem GC/MS-System (GC: Typ 20A, Fa. Shimadzu; MS: Typ QP 5000, Fa. Shimadzu) zur Detektion. Das mit Kohlenwasserstoffen belegte Titandioxid wird aufgeheizt und die dabei desorbierenden Moleküle in einer Kühlfalle ausgefroren. Ist dieser Vorgang abgeschlossen, wird die Kühlfalle, während sie mit Helium gespült wird, schlagartig aufgeheizt und die im Helium mitgerissenen Verbindungen auf die GC-Säule injiziert. Dabei wurde folgendes Spektrum (Abb. 4.4) aufgezeichnet.

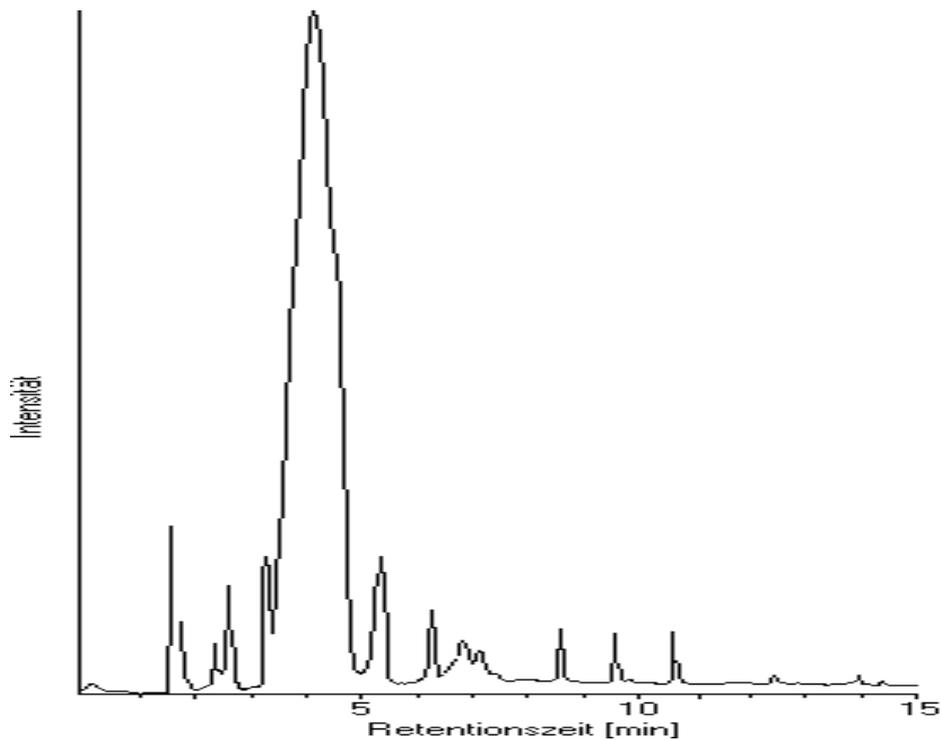


Abb. 4.4: TCT-GC-MS-Spektrum (1,6 Vol.-% Propan / 2 Vol.-% O₂; unter Belichtung)

Aus dem Spektrum geht hervor, dass zahlreiche Verbindungen auf dem Titandioxid adsorbiert sind.

Mittels der MS-Spektren-Datenbank des Massenspektrometers konnten einige Verbindungen charakterisiert werden. In der Tabelle 4.1 sind die eindeutig bestimmbar Verbindungen aufgelistet. Aufgrund von Überlagerungen einiger Peaks im GC-Spektrum war die Charakterisierung aller Verbindungen nicht möglich.

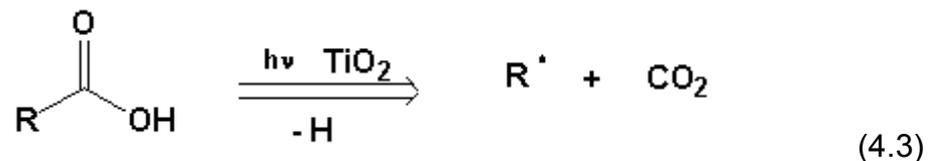
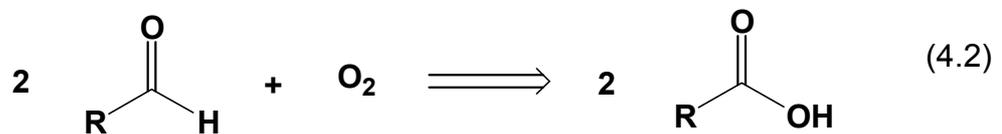
Retentionszeit [min]	Substanz	Formel
2.33	Acetaldehyd	<chem>CC=O</chem>
4.24	Aceton	<chem>CC(=O)C</chem>
6.83	2-Methyl-2-Propenal	<chem>CC(C)=CC=O</chem>
9.59	Essigsäure-1-methyl-ethylester	<chem>CCOC(=O)C</chem>

Tab. 4.1: Identifizierte Verbindungen aus der TCT-GC-MS-Messung mit ihren Retentionszeiten

Aufgrund des oben postulierten Reaktionsmechanismus sollte man bei der Oxidation von Propan als Hauptpartialoxidaionsprodukt die Bildung von Aceton erwarten. Die Ergebnisse belegen, dass dies tatsächlich der Fall ist. Auch während der Photoreaktion konnte in der Gasphase Aceton detektiert werden. Weiterhin wird aus Thermodesorptionsmessungen deutlich, dass zahlreiche polare Carbonylverbindungen entstehen.

Es ist denkbar, dass die sich bildenden Partialoxidaionsprodukte durch Photooxidation weiter umgesetzt werden und sich so eine Vielzahl von Produkten bildet, bis sie schließlich zu CO_2 und Wasser verbrennen.

Beispielsweise konnten M. L. Sauer et al. [9], bei der photokatalytischen Verbrennung von Acetaldehyd mit Sauerstoff als Zwischenprodukte Essigsäure und Formaldehyd nachweisen. Sie gehen davon aus, dass die Essigsäure dann gemäß der klassischen Photo-Kolbe-Reaktion abgebaut wird. Dabei bilden sich durch Decarboxylierung Kohlendioxid und Methylradikale. Verallgemeinert man diesen Mechanismus, so kann man dafür folgende Reaktionsgleichungen schreiben.



4.3 Reaktionsmechanismus der photoassistierten Oxidation von Alkenen an belichtetem TiO_2

Entsprechend dem im vorangegangenen Kapitel 4.2 aufgestellten Reaktionsmechanismus für die photokatalytische Oxidation von Alkanen soll nun ein Mechanismus für die Alken-Oxidation hergeleitet werden.

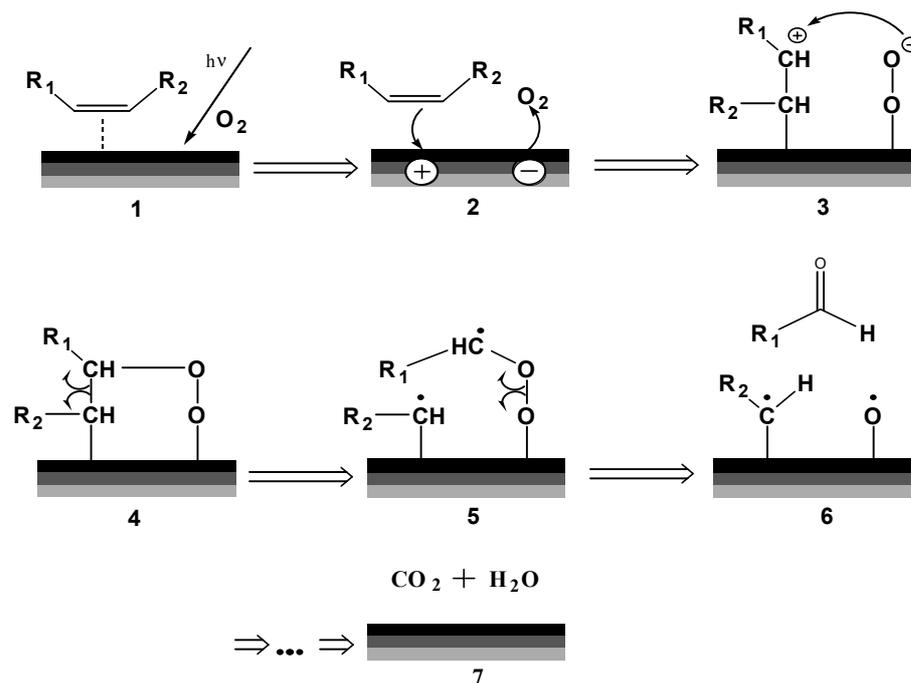


Abb. 4.5: Mechanismus der photokatalysierten Alken-Oxidation

Analog der Alkan-Oxidation liegen die Reaktanden Sauerstoff und Alken zunächst physisorbiert auf der Halbleiteroberfläche vor (s. Abb. 4.5/1). Wird nun ein Elektron/Loch-Paar im Titandioxid durch ein eingestrahktes Photon generiert, stabilisiert der Sauerstoff durch Bildung der reaktiven O_2^- -Spezies das Elektron unter Chemisorption an der Oberfläche (s. Abb. 4.5/2). Das ungesättigte Alken kann nun, bedingt durch seine hohe Elektronendichte der π -Bindung, über das Defektelektron ebenfalls am Titandioxid chemisorbiert werden (s. Abb. 4.5/2). Hier wird der Unterschied zur Alkan-Oxidation deutlich. Sowohl das Alken als auch Sauerstoff sind nun aktiviert und nebeneinander an der Halbleiteroberfläche lokalisiert (s. Abb. 4.5/3). Die kochemisorbierten Moleküle bilden beim Rekombinationsprozess

der Ladungen einen Übergangszustand (s. Abb. 4.5/4), aus dem heraus ein Aldehyd, ein reaktives Sauerstoff-Radikal, sowie ein Kohlenwasserstoff-Radikal entstehen (s. Abb. 4.5/5). Auch bei diesem Reaktionsmechanismus handelt es sich um eine durch chemische Reaktion vermittelte Rekombination der photogenerierten Ladungsträger. Auf der Basis dieses Konzeptes überrascht es nicht, dass die Alkene eine höhere Geschwindigkeit für die Totaloxidation gemessen wird als für Alkane.

Für die Reaktion des Sauerstoffs mit dem Alken ist es nach dem oben vorgestellten Mechanismus zwingend erforderlich, dass die beiden Reaktionspartner nicht nur nebeneinander vorliegen, sondern sie müssen auch noch den selben Abstand zueinander haben, wie das generierte Elektron-Loch-Paar, damit sie mit diesen Ladungen wechselwirken können. Außerdem muss sich das physisorbierte Alken so zur Oberfläche hin ausrichten, dass seine Doppelbindung mit dem Loch wechselwirken kann. Das ist besonders bei langkettigen Alkenen von Bedeutung.

Entsprechend der Alkan-Oxidation wurde am Beispiel der photokatalytischen Oxidation von 1,6 Vol.-% Propen mit 2 Vol.-% O₂ im Plattenreaktor das eingesetzte Titandioxid nach der Reaktion zur Charakterisierung der Partialoxidationsprodukte einer Thermodesorptionsmessung unterzogen. Aus dem nachfolgenden Spektrum der Abbildung 4.6 ist ersichtlich, dass eine Vielzahl von Oxidationsprodukten auf dem Halbleitermaterial adsorbiert ist.

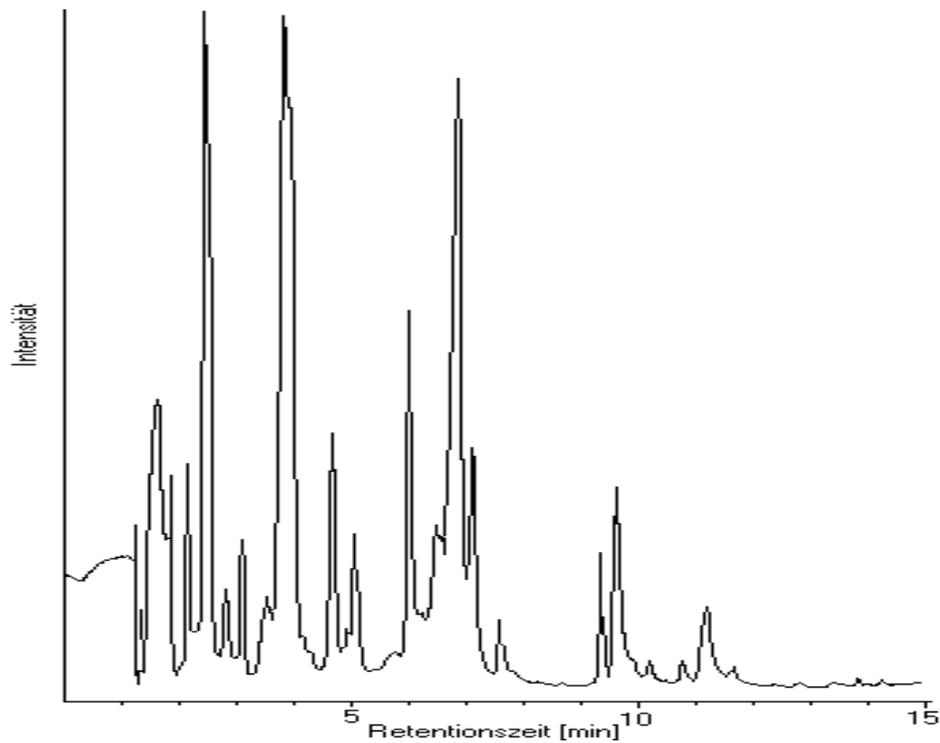


Abb. 4.6: TCT-GC-MS-Spektrum (1,6 Vol.-% Propen / 2 Vol.-% O₂; unter Belichtung)

Auch in diesem Fall konnten nicht alle Produkte identifiziert werden. In der Tabelle 4.2 sind die eindeutig nachgewiesenen Verbindungen aufgeführt.

Retentionszeit [min]	Substanz	Formel
2.15	Acetaldehyd	
4.68	Essigsäure-methylester	
9.38	Essigsäure-1-methyl-ethylester	
9.64	2-Butenal	
10.23	3-Buten-2-on-3-methyl	
10.80	2-Butanon-3-methyl	

Tab. 4.2: Identifizierte Verbindungen aus der TCT-GC-MS-Messung mit ihren Retentionszeiten

Aus dem postulierten Reaktionsmechanismus sollte als Hauptpartialoxidationsprodukt bei der Propen-Oxidation Acetaldehyd entstehen. In der Gasphase während der Reaktion und auch mit den TCT-GC-MS-Messungen konnte es nachgewiesen werden. Aufgrund der reaktiven Doppelbindung des eingesetzten Propens ist die Produktvielfalt deutlich höher im Vergleich zum unpolaren Propan.

Zusammenfassend kann man festhalten, dass die vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen zur Photooxidation von Alkenen und Alkanen die detektierten Produkte hinreichend genau erklären. Um jedoch detailliertere Mechanismen aufzustellen, sind weitere Untersuchungen notwendig.

4.4 Bestimmung der Einflussgrößen auf den Verlauf der photokatalytischen Kohlenwasserstoffoxidation an TiO_2 mit Sauerstoff in kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen

Die vorgeschlagenen Mechanismen setzen die unmittelbare Nähe der Reaktanden voraus. Bedenkt man, dass die Kohlenwasserstoffe stärker physisorbieren als der Sauerstoff, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass durch hohe Konzentrationen ersterer die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert wird. Diese Verzögerung ist die Folge einer Blockade der reaktionsfähigen Katalysatoroberfläche.

Zur Überprüfung dieses Sachverhaltes wurden Experimente mit konstanter Kohlenwasserstoffkonzentration von 1,6 Vol.-% im Eingangsgasstrom und variabler Sauerstoffkonzentration im Bereich von 2 – 20 Vol.-% durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der nachfolgenden Grafik (Abb. 4.7) dargestellt.

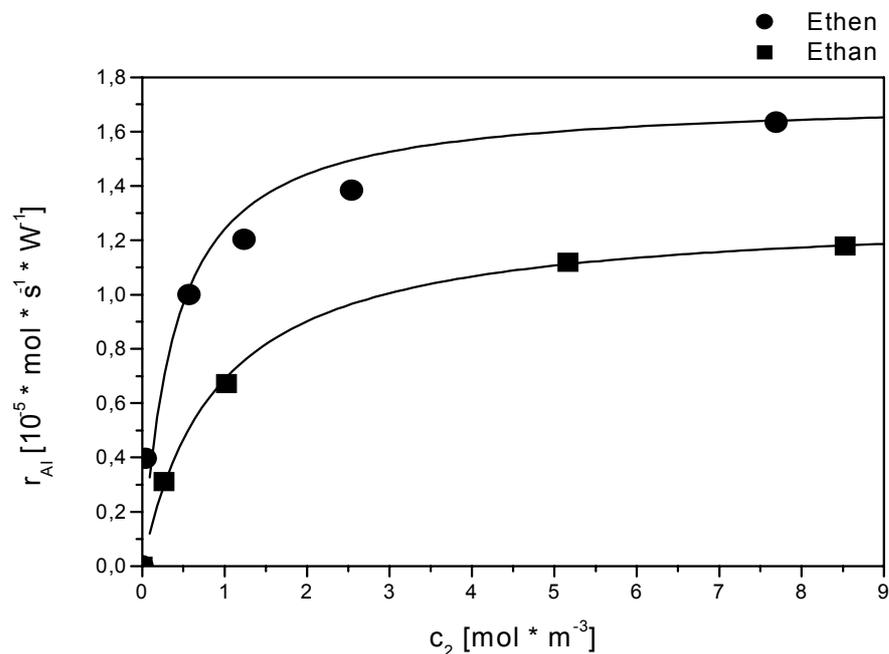


Abb. 4.7: Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Totaloxidation von der Sauerstoff-Konzentration c_2 bei kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen

(Temp.: 40 °C; $x_1^0 = 0,016$)

Wie aus der Abbildung 4.7 hervorgeht, findet man tatsächlich für kohlenwasserstoffreiche Gasgemische keine Blockade der Oberfläche durch die hohe Kohlenwasserstoffbedeckung, sondern identische Kurvenverläufe wie für sauerstoffreiche Gasgemische (s. Abb. 4.1).

So erzielt man auch in kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen für die Ethen-Oxidation deutlich höhere maximale Reaktionsgeschwindigkeiten als im Fall der Ethan-Oxidation. Dies unterstreicht die Tatsache, dass Alkene aufgrund ihrer Wechselwirkung mit den Löchern stärker adsorbiert und damit besser aktiviert werden als Alkane. Zur Auswertung dieser Messergebnisse auf der Grundlage des oben beschriebenen Mechanismus wird zunächst die Oxidation von Alkenen ins Auge gefasst.

4.4.1 Kinetik der photoassistierten Ethen-Oxidation mit Sauerstoff an einer belichteten Titandioxid-Oberfläche

Die Ergebnisse in Kapitel 4.1 und 4.4 zur photokatalytischen Oxidation von Ethen an belichtetem Titandioxid zeigen, dass die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Ethen- und Sauerstoffkonzentration qualitativ gleiche Kurvenverläufe liefern. Trägt man nun die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Produkts der Ethen- (Index 1) und Sauerstoffkonzentration (Index 2) $c_1 \cdot c_2$ auf, so sollte man nun einen den Abbildungen 4.2 und 4.7 identischen Kurvenverlauf erwarten.

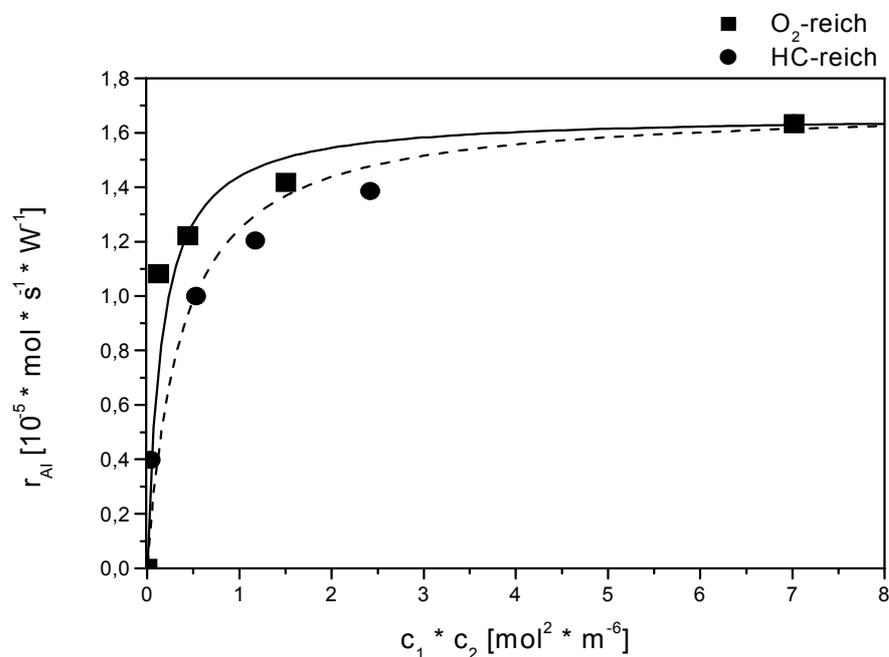


Abb. 4.8: Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Totaloxidation von Ethen von dem Produkt $c_1 \cdot c_2$ bei sauerstoff- und kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen (Temp.: 40 °C)

In der Tat steigt bei kleinen Werten von $c_1 \cdot c_2$ die Reaktionsgeschwindigkeit stark an und nähert sich mit zunehmenden Eduktkonzentrationen einem Grenzwert (s. Abb. 4.8). Die Vermutung liegt nahe, dass ein Ansatz der Form:

$$r_{AI} = k \cdot \frac{c_1 \cdot c_2}{(1 + b \cdot c_1 \cdot c_2)} \quad (4.3)$$

für ein Zeitgesetz sinnvoll ist, wobei k und b Konstanten bezeichnen.

Die Brauchbarkeit dieser Vermutung kann durch die Auftragung von $(c_1 \cdot c_2)/r_{AI}$ gegen das Produkt $c_1 \cdot c_2$ nach folgender Gleichung überprüft werden:

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{r_{AI}} = \frac{1}{k} + \frac{b}{k} \cdot c_1 \cdot c_2 \quad (4.4)$$

Dabei sollten alle Messpunkte auf einer Geraden liegen.

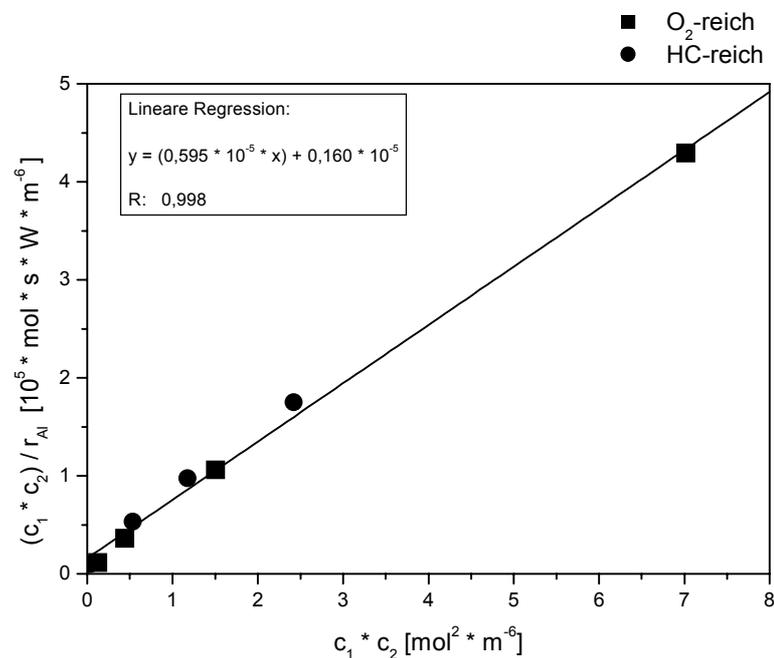


Abb. 4.9: $(c_1 \cdot c_2)/r_{AI}$ als Funktion von $c_1 \cdot c_2$

Abbildung 4.9 zeigt deutlich, dass der vorgeschlagene Ansatz (vgl. Gl. 4.3) ein brauchbares Zeitgesetz für die photokatalytische Oxidation von Ethen an belichtetem Titandioxid ist.

Um einen sinnvollen Ausdruck für die Reaktionskinetik der photoassistierten Oxidation von Alkenen an belichtetem TiO₂ zu finden, muss aufgrund der vorangegangenen Überlegungen und des vorgeschlagenen Mechanismus der Prozess in drei Reaktionsschritte unterteilt werden.

1. Die Generierung eines Elektron/Loch-Paares durch ein absorbiertes Photon.
2. Die photoassistierte Adsorption und die Aktivierung der Eduktgase.
3. Die Reaktion der aktivierten Spezies zu den Produkten.

Geht man hierbei davon aus, dass der Angriff des aktivierten Sauerstoffs auf eine chemisorbierte Alkenkomponente der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, so sollte die Verbrennungsgeschwindigkeit r_A des Alkens der Anzahl an Zweierpaaren N_{12} pro Flächeneinheit proportional sein, die von einem aktivierten Sauerstoff-Molekül und einem chemisorbierten Alken-Teilchen gebildet werden:

$$r_A = k \cdot \frac{N_{12}}{N_A} \cdot A_K \quad (4.5)$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, A_K die geometrische Oberfläche des Katalysators und N_A die Loschmidt-Zahl sind. Zur Festlegung der Größe N_{12} , die ein Maß für die photoassistierte Koadsorption von Sauerstoff und einer Alken-Spezies ist, kann man auf ein Modell zurückgreifen, das kürzlich von Bredemeyer et al. [10] zur Beschreibung der Photoadsorption von NO an belichtetem TiO₂-Pulver vorgeschlagen und eingehend diskutiert wurde.

Aus den Untersuchungen geht hervor, dass die Anzahl der chemisorbierten Zweierpaare auf der Katalysatoroberfläche von der Zahl der generierten Elektron/Loch-Paare abhängig ist. Geht man davon aus, dass die Generation der Elektron/Loch-Paare auf der Oberfläche unabhängig ist von den nachfolgenden Prozessen, so ist die zeitliche Entwicklung der Anzahl von Ladungspaaren pro Katalysatorvolumen, N_{00} , durch folgende Gleichung gegeben

$$\frac{dN_{00}}{dt} = (a \cdot k^* \cdot \beta \cdot I_{eff}) - \left(\frac{1}{\tau} \cdot N_{00} \right) \quad (4.6)$$

mit a als Proportionalitätskonstante, k^* bezeichnet den Adsorptionskoeffizienten, I_{eff} ist die effektive Strahlungsintensität, β ist die Quantenausbeute und τ bezeichnet die Lebensdauer eines Ladungspaars. Hierbei bezeichnet der erste

Klammerausdruck den Generations- und der zweite den Rekombinationsprozess der Ladungspaare. Unter stationären Bedingungen führt Gleichung 4.6 zu:

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

Bezeichnet man die Anzahl der Elektron/Loch-Paare pro Flächeneinheit mit N_{00}^* , so erhält man

$$N_{00}^* = a^* \cdot k^* \cdot \beta \cdot \tau \cdot I_{eff} \quad (4.8)$$

wobei a^* ein Proportionalitätsfaktor ist.

In dieser Diskussion sind vielmehr Ladungspaare von Interesse als isolierte Elektronen und Löcher. Ein Grund für dieses Konzept ist, dass der Mechanismus keine freie Ladung während der Beschreibung der Oberflächenprozesse aufzeigt. Außerdem eröffnet sich so die Möglichkeit, in den Fällen, wo zwei Eduktmoleküle an unterschiedlichen Ladungen adsorbiert und aktiviert werden, z.B. Alkene an Löchern und Sauerstoff an Elektronen, die Bildung von Reaktionspaaren auf der Oberfläche zu beschreiben. Das scheint gerade in den Fällen besonders wichtig zu sein, wenn die photoassistierte Adsorption zu stark adsorbierten immobilen Molekülen führt. Das bedeutet, dass es nur dann zu einer Reaktion kommt, wenn die Eduktmoleküle in unmittelbarer Nähe adsorbiert sind.

Um die Bildung von adsorbierten Alken/Sauerstoff-Paaren auf der Oberfläche zu beschreiben, macht man die Annahme, dass die Moleküle kophysorbiert in der Nachbarschaft von den Elektron/Loch-Paaren vorliegen. Für die zeitliche Entwicklung dieser Paare gilt folgende Gleichung:

$$\frac{dN_{12}}{dt} = (\alpha_{12} \cdot \theta_1 \cdot \theta_2 \cdot \tilde{N}_{00}^*) - (\beta_{12} \cdot N_{12}) - (\gamma_{12} \cdot N_{12} \cdot N_{00}) \quad (4.9)$$

In dieser Gleichung steht α_{12} für den Adsorptionskoeffizienten der photoassistierten Adsorption der Alkene (Index 1) und Sauerstoff (Index 2). θ_i steht für die Oberflächenbedeckung der Komponente i . \tilde{N}_{00}^* ist die Anzahl der freien Elektron/Loch-Paare pro Flächeneinheit. Das führt zu der Beziehung:

$$N_{00}^* = \tilde{N}_{oo}^* + N_{12} \quad (4.10)$$

In Gleichung 4.9 bezeichnen β_{12} und γ_{12} die Koeffizienten der thermischen und der photoinduzierten Desorption der Molekülpaare.

In Gleichung 4.9 wurde angenommen, dass die Oberflächenreaktion den photoassistierten Adsorptionsprozess nicht beeinflusst. Da die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen in der Regel bei geringer Temperatur von etwa 40°C durchgeführt wurden, kann man annehmen [11, 12] dass der thermische Desorptionsprozess weniger stark ausgeprägt ist als die Photodesorption. Somit gilt:

$$\beta_{12} \cdot N_{12} \ll \gamma_{12} \cdot N_{12} \cdot N_{00} \quad (4.11)$$

Gemäß Gleichung 4.9 findet die photoinduzierte Desorption dann statt, wenn ein freies Elektron/Loch-Paar mit einem stabilisierten Elektron/Loch-Paar in Wechselwirkung tritt und sich die Ladungen neutralisieren. Das Adsorptionsgleichgewicht kann dann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\alpha_{12} \cdot \theta_1 \cdot \theta_2 \cdot \tilde{N}_{oo}^* = \gamma_{12} \cdot N_{12} \cdot N_{00} \quad (4.12)$$

Verwendet man nun die Gleichungen 4.7, 4.8 und 4.10 so erhält man folgende Isotherme für die photoassistierte Koadsorption von Alkenen und Sauerstoff

$$N_{12} = A^* \cdot I_{eff} \cdot \frac{\chi \cdot \theta_1 \cdot \theta_2}{(A \cdot I_{eff} + \chi \cdot \theta_1 \cdot \theta_2)} \quad (4.13)$$

mit den Abkürzungen:

$$A^* = a^* \cdot k^* \cdot \beta \cdot \tau; \quad A = a \cdot k^* \cdot \beta \cdot \tau; \quad \chi = \frac{\alpha_{12}}{\gamma_{12}} \quad (4.14)$$

Die Anzahl der photoadsorbierten Alken/O₂-Paare ist daher umso größer, je häufiger ein physisorbiertes Kohlenwasserstoff-Teilchen angetroffen wird, in dessen unmittelbarer Umgebung ein Sauerstoff-Molekül physisorbiert ist. Die Wahr-

scheinlichkeit hierfür ist proportional dem Produkt aus dem Kohlenwasserstoff-Bedeckungsgrad (θ_1) und dem Sauerstoff-Bedeckungsgrad (θ_2). Dieses Paar wird man umso häufiger als photoadsorbiertes Paar antreffen, je häufiger Elektron/Loch-Paare an der Oberfläche des Halbleitermaterials zur Verfügung stehen. Diese Häufigkeit ist der absorbierten Lichtleistung pro Flächeneinheit I_{eff} proportional. Da die Zahl der Zweierpaare pro Katalysatoroberfläche begrenzt ist und bei hohen Bestrahlungsstärken zunehmend Elektron/Loch-Paare durch eine beschleunigte Rekombination gleich nach ihrer Entstehung ausgelöscht werden, treten die Einflussgrößen $\theta_1 \cdot \theta_2$ und I auch im Nenner von Gleichung 4.13 auf. A^* , A und χ sind die Parameter dieses Modells. Unterstellt man, dass die Kophysorption der interessierenden Spezies dem Langmuir-Modell folgt, so gilt

$$\theta_1 = \frac{b_1 \cdot c_1}{1 + b_1 \cdot c_1 + b_2 \cdot c_2}; \quad \theta_2 = \frac{b_2 \cdot c_2}{1 + b_1 \cdot c_1 + b_2 \cdot c_2} \quad (4.15)$$

wobei b_i die Physisorptionskoeffizienten sind. So folgt für die Anzahl der chemisorbierten Zweierpaare:

$$N_{12} = A^* \cdot I_{eff} \cdot \frac{\chi \cdot \frac{b_1 \cdot b_2 \cdot c_1 \cdot c_2}{(1 + b_1 \cdot c_1 + b_2 \cdot c_2)^2}}{A \cdot I_{eff} + \chi \cdot \frac{b_1 \cdot b_2 \cdot c_1 \cdot c_2}{(1 + b_1 \cdot c_1 + b_2 \cdot c_2)^2}} \quad (4.16)$$

Da Sauerstoff unter den gewählten Konzentrationen bei Raumtemperatur nur gering am Halbleitermaterial physisorbiert wird [13], ist:

$$b_2 \cdot c_2 \ll 1 + b_1 \cdot c_1 \quad (4.17)$$

Diese Annahme führt schließlich zu Gleichung 4.18, die die Anzahl der chemisorbierten Alken/Sauerstoffpaare wiedergibt:

$$N_{12} = A^* \cdot I_{eff} \cdot \frac{B \cdot \frac{c_1 \cdot c_2}{(1 + b_1 \cdot c_1)^2}}{A \cdot I_{eff} + B \cdot \frac{c_1 \cdot c_2}{(1 + b_1 \cdot c_1)^2}} \quad (4.18)$$

worin zur Abkürzung

$$B = \chi \cdot b_1 \cdot b_2 \quad (4.19)$$

gesetzt wurde.

Da die Kohlenwasserstoffkonzentration in der Gasphase bei den durchgeführten Untersuchungen sehr gering gehalten wurde (s. Kap. 4.1), kann der lineare Bereich der Adsorptionsisothermen benutzt werden, so dass gilt:

$$b_1 \cdot c_1 \ll 1 \quad (4.20)$$

In diesem Fall kann nun aus Gleichung 4.5 die auf die absorbierte Lichtleistung I_{eff} bezogene Reaktionsgeschwindigkeit wie folgt geschrieben werden:

$$r_{AI} = k \cdot \frac{A^*}{N_A} \cdot \frac{B \cdot c_1 \cdot c_2}{(A \cdot I_{eff} + B \cdot c_1 \cdot c_2)} \quad (4.21)$$

Man erhält tatsächlich das in Gleichung 4.3 vorgeschlagene Zeitgesetz für die photokatalytische Oxidation von Ethen mit Sauerstoff.

Wählt man nun Reaktionsbedingungen, bei denen der Kohlenwasserstoffanteil im Edukt-Gasstrom konstant gehalten und die Sauerstoffkonzentration variiert wird (s. Kap. 4.3) so ist der durch Gleichung 4.21 ausgedrückte Kurvenverlauf symmetrisch in einer Vertauschung von c_1 und c_2 . Vorausgesetzt, man befindet sich wiederum im linearen Bereich der Physisorptionsisothermen des Kohlenwasserstoffs. Wie Abbildung 4.8 (siehe vorne) verdeutlicht, ist dies im Fall des Ethens recht gut erfüllt. Allerdings deuten die etwas geringeren r_{AI} -Werte, die in kohlenwasserstoffreichen Gemischen erhalten werden, bereits auf den Einfluss des nichtlinearen Teils der Ethen-Physisorptionsisothermen hin.

4.4.2 Kinetik der photoassistierten Ethan-Oxidation mit Sauerstoff an einer belichteten Titandioxid-Oberfläche

Obwohl die Alkane nicht mit den durch Licht generierten Ladungsträgern wechselwirken können, so zeigt die Darstellung der für Ethan bei 40 °C erhaltenen Werte für die Reaktionsgeschwindigkeit r_{Al} als Funktion des Produkts aus der Kohlenwasserstoff- und der Sauerstoff-Konzentration im Kessel dennoch denselben Verlauf wie bei der Oxidation von Ethen (s. Abb. 4.10).

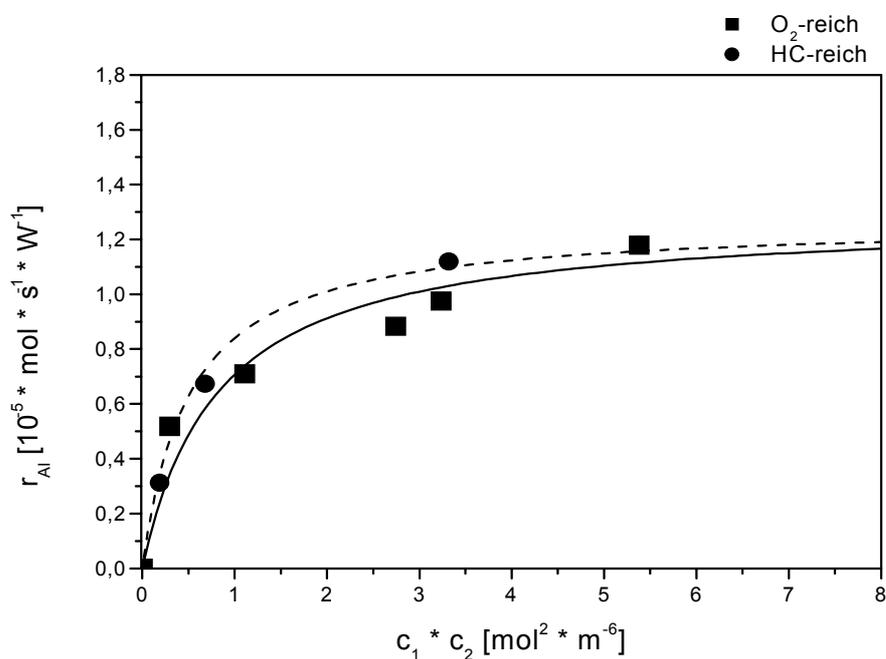


Abb. 4.10: Abhängigkeit der Geschwindigkeit r_{Al} der Ethan-Oxidation vom Produkt $c_1 \cdot c_2$ (Temp.: 40°C)

Der qualitative Kurvenverlauf überrascht auf der Grundlage des oben vorgeschlagenen Reaktionsablaufs nicht. Tatsächlich wurde dort angenommen, dass der Angriff des aktivierten Sauerstoffs nur dann erfolgreich verlaufen kann, wenn ein Loch an der Ausbildung des Übergangszustands beteiligt ist (s. Abb. 4.3). Im Gegensatz zur Alken-Oxidation ist allerdings nun der Kohlenwasserstoff nicht aktiviert, so dass bei gleichen Werten des Produkts deutlich kleinere Geschwindigkeiten erreicht werden. Wie bei der Oxidation von Ethen ist kein nennenswerter asymmetrischer Kurvenverlauf (Hysterese) zwischen sauerstoff- und

kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen erkennbar. Daher ist es zulässig, die gewonnenen Messergebnisse für Ethan an Hand des Zeitgesetzes

$$r_{Al} = k \cdot \frac{A^*}{N_A} \cdot \frac{B \cdot c_1 \cdot c_2}{(A \cdot I_{eff} + B \cdot c_1 \cdot c_2)} \quad (4.21)$$

analog zu den Daten der Ethen-Oxidation auszuwerten. Dabei erwartet man nun für die Auftragung von $(c_1 \cdot c_2)/r_{Al}$ als Funktion von $c_1 \cdot c_2$ eine Gerade (s. Abb. 4.11), auf der sowohl die Messwerte aus den sauerstoff- als auch aus den ethanreichen Gasgemischen liegen.

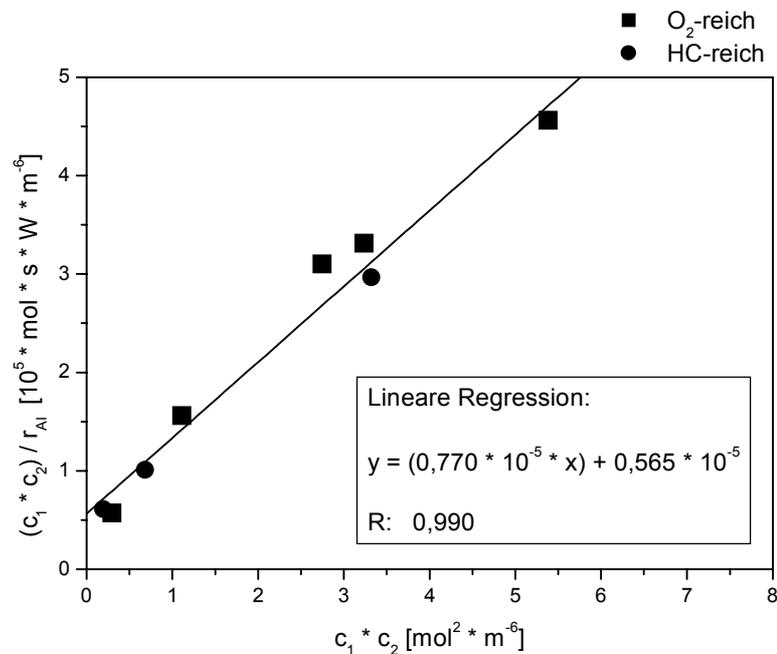


Abb. 4.11: Auftragung $(c_1 \cdot c_2)/r_{Al}$ als Funktion von $c_1 \cdot c_2$

Wie man erkennen kann, ist das für die Oxidation von Ethen an belichtetem TiO₂ mit Sauerstoff hergeleitete Geschwindigkeitsgesetz auch auf die Oxidation von Ethan anwendbar.

4.5 Kinetik der photokatalytischen Kohlenwasserstoffoxidation an TiO_2 mit Sauerstoff

In den vorangegangenen Kapiteln wurden Mechanismen für die photoassistierte Oxidation von Ethen und Ethan vorgeschlagen und basierend auf dem Zweierplatz-Modell wurde eine Kinetik für diese Reaktionen aufgestellt. An dieser Stelle stellt sich nun die Frage, ob diese Mechanismen und die gefundene Kinetik auch für längerkettige, homologe Kohlenwasserstoffe anwendbar sind. Im folgenden werden nun Alkene und Alkane mit Kettenlängen von drei bzw. vier Kohlenstoffatomen auf diese Fragestellung hin untersucht.

4.5.1 Kinetik der Alken-Oxidation

Wenn die Deutung des Reaktionsgeschehens auf der Katalysatoroberfläche, wie es in Kapitel 4.3 aufgezeigt wurde, zutrifft, dann sollten längerkettige, sterisch gehinderte Alkene eine geringere Geschwindigkeit der Totaloxidation aufweisen als ihre kurzkettigen Homologen, weil bei ihnen die Wechselwirkung des Loches mit den π -Elektronen behindert wird. Außerdem sollte die verstärkte Physisorption der längerkettigen Alkene zu einer erhöhten Oberflächenbedeckung an Kohlenwasserstoffen führen. Die schon bei Ethen beobachtete Hysterese zwischen kohlenwasserstoffreichen und sauerstoffreichen Gasgemischen wäre dann deutlich stärker ausgebildet.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurden in einer Versuchsreihe Propen, cis-2-Buten, trans-2-Buten und 1-Buten bei identischen Reaktionsbedingungen wie bei Ethen-Oxidation in Bezug auf ihre Reaktionsgeschwindigkeit hin untersucht.

Zunächst wird die Formalkinetik der Oxidation von Propen mit Sauerstoff ins Auge gefasst. Die Abbildung 4.12 zeigt deutlich, dass der nichtsymmetrische Verlauf der Kurve stark ausgeprägt ist, so dass das Geschwindigkeitsgesetz wie es in Gleichung 4.21 angegeben ist, nicht ohne weiteres auf das Propen anwendbar ist.

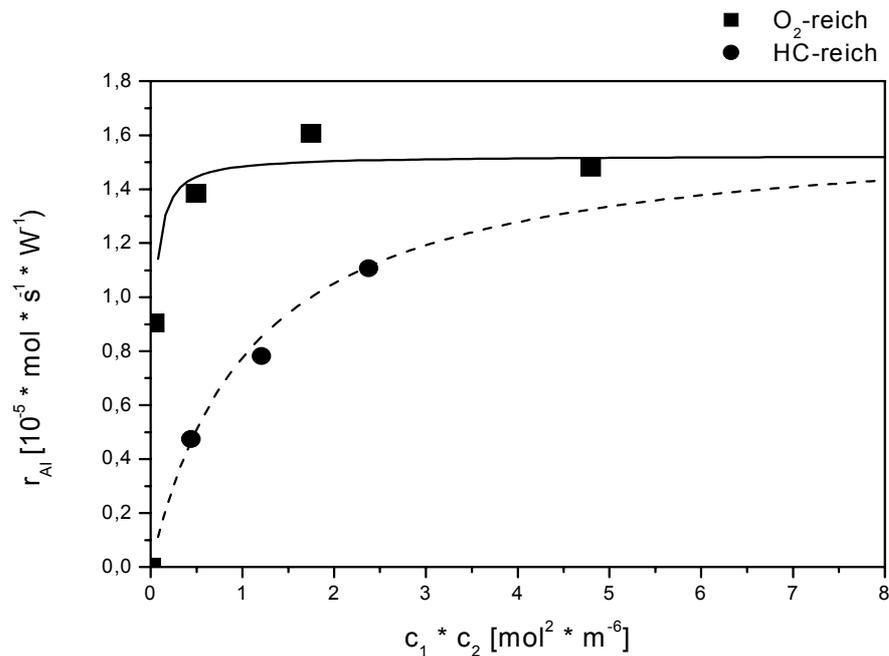


Abb. 4.12: Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Totaloxidation von Propen von dem Produkt $c_1 \cdot c_2$ (Temp.: 40 °C)

Offensichtlich blockiert in kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen das Propen die Oberfläche für die Adsorption des Sauerstoffs. Daher ist es notwendig, an dieser Stelle zur Beschreibung der Formalkinetik eine Fallunterscheidung zwischen sauerstoff- und kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen vorzunehmen.

Ausgehend von Gleichung 4.18, welche die Anzahl an chemisorbierten Zweierpaaren angibt,

$$N_{12} = A^* \cdot I_{eff} \cdot \frac{B \cdot \frac{c_1 \cdot c_2}{(1 + b_1 \cdot c_1)^2}}{A \cdot I_{eff} + B \cdot \frac{c_1 \cdot c_2}{(1 + b_1 \cdot c_1)^2}} \quad (4.18)$$

gilt nun für hinreichend hohe Alken-Gehalte im Reaktionsgas folgende Beziehung:

$$b_1 \cdot c_1 \gg 1 \quad (4.22)$$

Somit folgt nun, in Anlehnung an Gleichung 4.5, dass auf die absorbierte Lichtleistung I_{eff} bezogene Geschwindigkeitsgesetz für kohlenwasserstoffreiche Gasgemische:

$$r_{Al} = k \cdot \frac{A^*}{N_A} \cdot \frac{B^* \cdot \frac{c_2}{c_1}}{\left(A \cdot I_{eff} + B^* \cdot \frac{c_2}{c_1} \right)} \quad (4.23)$$

wobei die Abkürzung

$$B^* = \frac{B}{b_1^2} \quad (4.24)$$

verwendet wurde.

Die Brauchbarkeit dieser Beziehung lässt sich überprüfen, indem man den Quotienten $c_2/(c_1 \cdot r_{Al})$ als Funktion des Quotienten c_2/c_1 aufträgt.

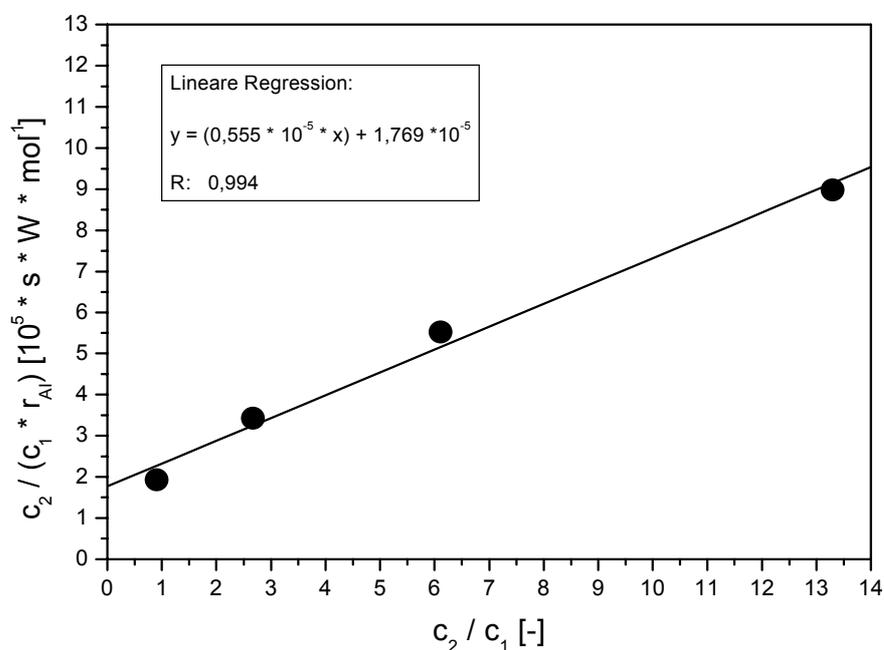


Abb. 4.13: Auftragung $c_2/(c_1 \cdot r_{Al})$ als Funktion von c_2/c_1

Abbildung 4.13 verdeutlicht, dass das hergeleitete Zeitgesetz (s. Gl. 4.23) seine Gültigkeit hat.

In der Abb. 4.14 sind nun die Reaktionsgeschwindigkeiten der untersuchten Substanzen gegen das Produkt aus der jeweiligen Kohlenwasserstoff- und Sauerstoffkonzentration bei Sauerstoffüberschuss aufgetragen. Wie hieraus hervorgeht, erhält man qualitativ identische Kurvenverläufe wie zuvor in Kapitel 4.4.1 für die Oxidation von Ethen. Auffällig ist jedoch, dass Ethen und Propen nahezu identische Reaktionsgeschwindigkeiten erreichen und sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der Butene nicht unterscheiden. Jedoch weisen die Butene eine um den Faktor 1,6 geringere Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber Ethen und Propen auf. D.h. die verstärkte sterische Hinderung der längerkettigen Alkene fällt bei dem Übergang vom Ethen zu Propen noch nicht ins Gewicht, jedoch macht sich diese Hinderung bei den C₄-Alkenen bereits stark bemerkbar.

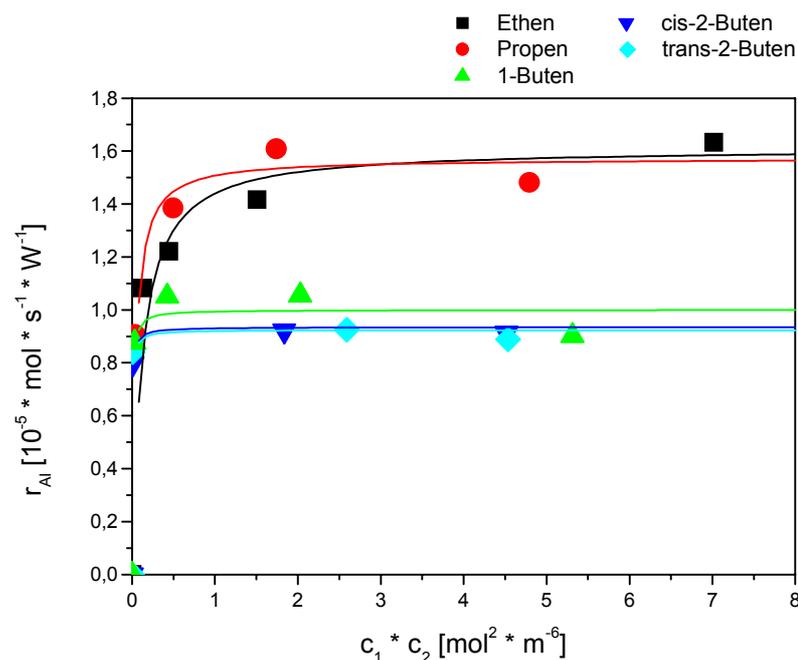


Abb. 4.14: Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Totaloxidation verschiedener Alkene von dem Produkt $c_1 \cdot c_2$ bei sauerstoffreichen Gasgemischen (Temp.: 40 °C)

Wertet man die untersuchten Beispiele mit sauerstoffreichem Reaktionsgas analog dem Ethen aus, so wird man entsprechend Gleichung 4.13 $c_1 \cdot c_2 / r_{AI}$ gegen $c_1 \cdot c_2$ in einem Diagramm abtragen (s. Abb. 4.15). In diesem Fall sollte der stärker

physisorbierte Kohlenwasserstoff zu kleineren Achsenabschnitten führen, während die Neigung der Geraden konstant bleiben sollte. Auch in diesem Fall ist die sterische Hinderung bei der Aktivierung der Butene deutlich erkennbar. Die Änderung des Achsenabschnitts ist allerdings auf der Darstellung nicht mehr festzustellen.

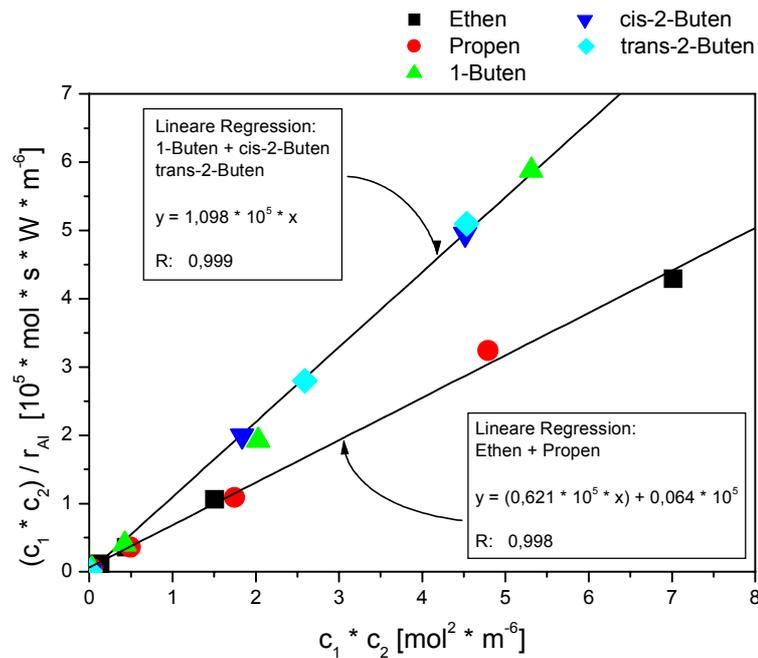


Abb. 4.15: Auftragung $(c_1 \cdot c_2) / r_{Ai}$ als Funktion von $c_1 \cdot c_2$

Wählt man nun Reaktionsbedingungen, bei denen der Alkengehalt im Gasmisch hoch ist, so sollte man erwarten, dass die Oberfläche durch den Kohlenwasserstoff für die Physisorption des Sauerstoffs blockiert wird. Trägt man nun das Produkt $c_1 \cdot c_2$ gegen die Reaktionsgeschwindigkeit der untersuchten Substanzen auf, so sollten die Kurven für geringe Sauerstoffkonzentrationen flacher verlaufen als bei sauerstoffreichen Gasmischen, sich schließlich jedoch dem selben Sättigungswert annähern (s. Abb. 4.16).

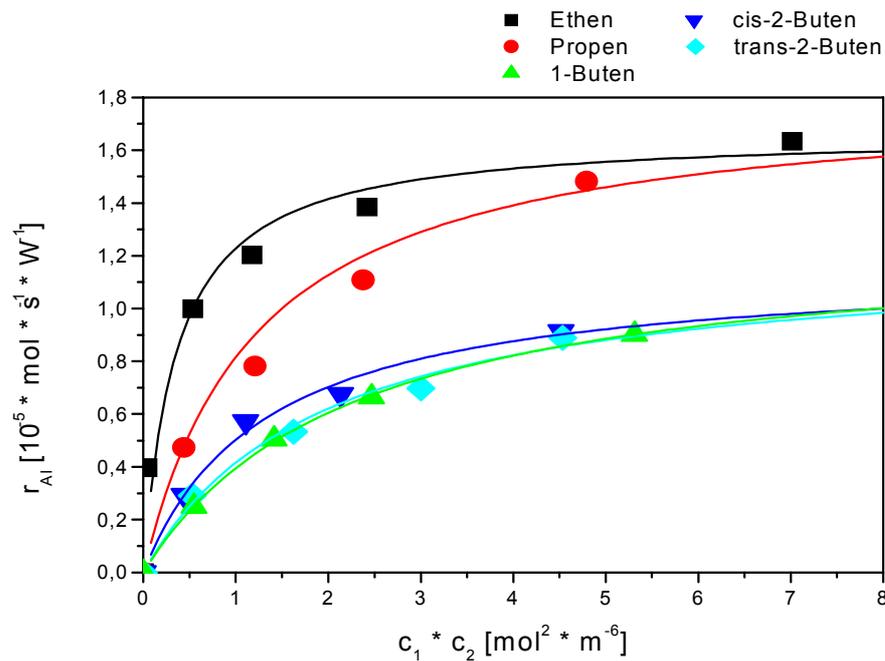


Abb. 4.16: Abhängigkeit der Geschwindigkeit r_{AI} der Alken-Oxidation vom Produkt $c_1 \cdot c_2$ bei kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen (Temp.: 40°C)

In der Abbildung 4.16 kann man erkennen, dass die erwarteten Kurvenverläufe in der Tat beobachtet werden.

Auffällig dabei ist, dass sich bei diesen Reaktionsbedingungen die stärkere Physisorption des Propens gegenüber dem Ethen durch eine verminderte Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar macht. Wohingegen bei sauerstoffreichen Gasgemischen kein Unterschied dieser beiden Substanzen erkennbar ist.

Um nun die Brauchbarkeit des oben hergeleiteten Geschwindigkeitsgesetzes für den Fall kohlenwasserstoffreicher Gasgemische (vgl. Gl. 4.23) für die untersuchten Alkene zu überprüfen trägt man $c_2/(c_1 \cdot r_{AI})$ gegen c_2/c_1 auf. Die folgende Grafik (Abb. 4.17) zeigt, dass man tatsächlich für sämtliche Alkene Geraden erhält.

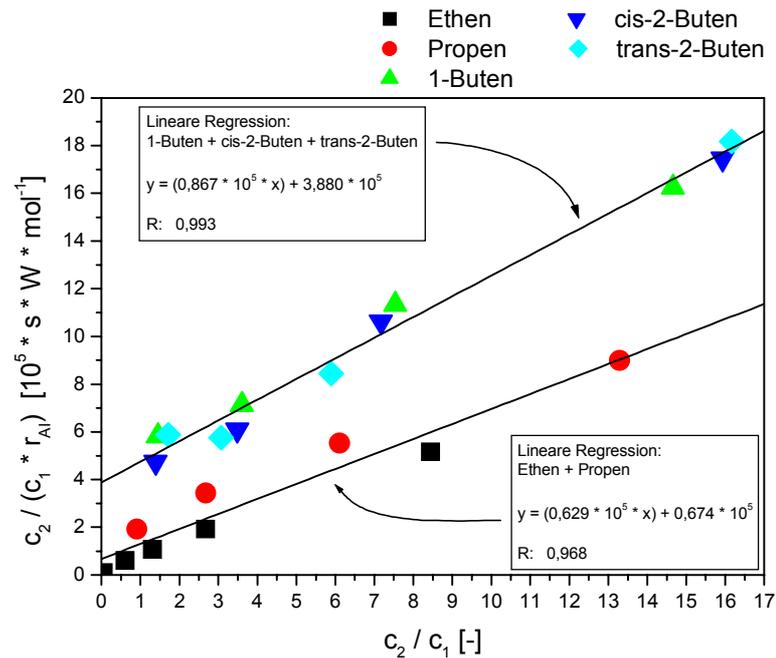


Abb.4.17: Auftragung $c_2/(c_1 \cdot r_{A1})$ als Funktion von c_2/c_1

Gleichung 4.13 verlangt, dass diese Geraden parallel verlaufen und der Achsenabschnitt mit zunehmender Physisorptionskonstanten der Alkene anwächst. Dies ist bei den eingesetzten stark physisorbierten Komponenten Propen und den Butenen nicht gegeben. Zwar steigt der Achsenabschnitt für die Butene gegenüber dem für Propen an. Die Steigung der Geraden ist für die Komponenten verschieden groß. Hier macht sich die bereits erwähnte sterische Hinderung bemerkbar, die zu kleinen k -Werten führt.

In Hinblick auf den aufgestellten Mechanismus zur photoassistierten Oxidation von Alkenen sollte man bei den oben beschriebenen Untersuchungen Aldehyde als Partialoxidationsprodukte im Abgas finden. Unter Berücksichtigung der festgestellten Asymmetrien im Kurvenverlauf (Hysterese) zwischen kohlenwasserstoff- und sauerstoffreichen Gasgemischen sollte der Anteil an partiell oxidierten Produkten bei denjenigen Substanzen besonders groß sein, bei denen diese beobachtete Hysterese stark ausgeprägt ist. Wie die Abbildungen 4.18 und 4.19 zeigen, findet man selektiv immer Acetaldehyd als einziges Partialoxidationsprodukt bei den untersuchten Substanzen. Dabei ist tatsächlich die Menge an gebildetem Acetaldehyd bei den Butenen, welche die am stärksten ausgeprägtesten Hysteresen aufweisen, besonders groß.

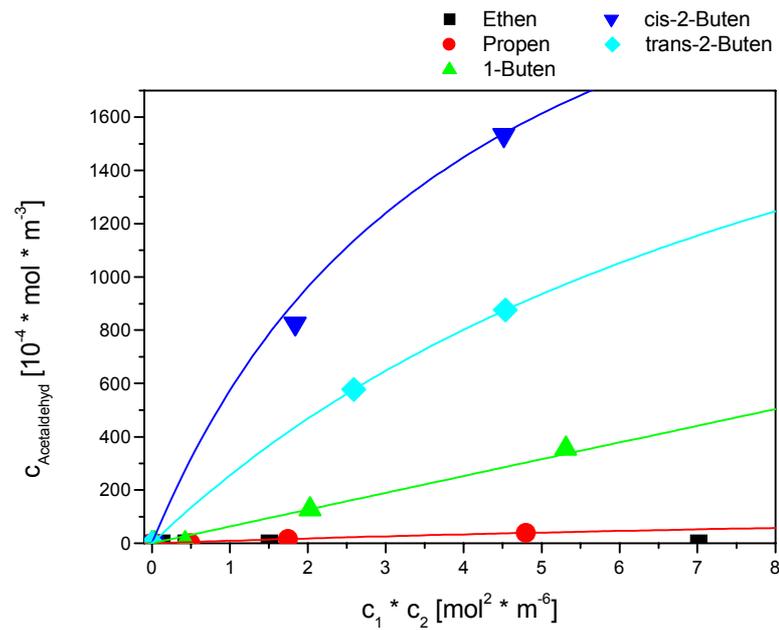


Abb. 4.18: Abhängigkeit der Partialoxidationsprodukt-Konzentration $c_{\text{Acetaldehyd}}$ in sauerstoffreichen Gasgemischen vom Produkt $c_1 \cdot c_2$ bei verschiedenen Alkenen (Temp.: 48°C)

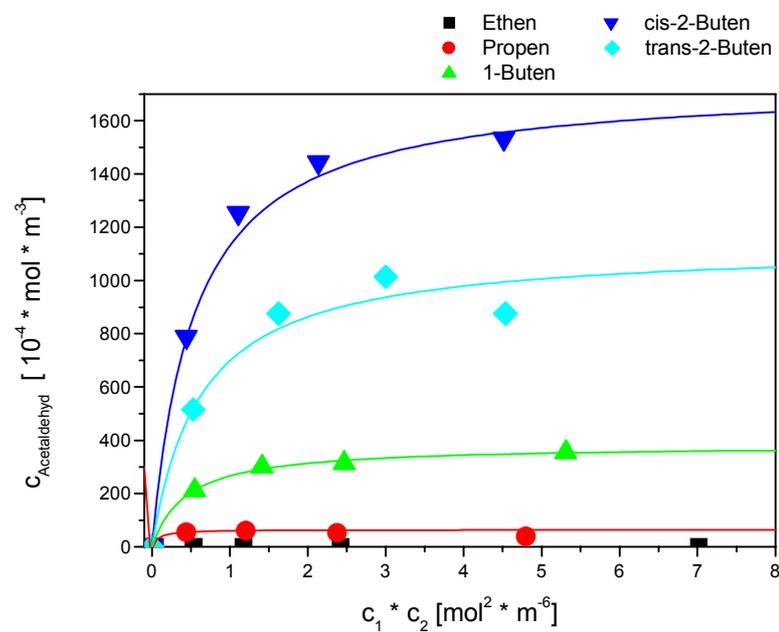


Abb. 4.19: Abhängigkeit der Partialoxidationsprodukt-Konzentration $c_{\text{Acetaldehyd}}$ in kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen vom Produkt $c_1 \cdot c_2$ bei verschiedenen Alkenen (Temp.: 48°C)

Bei der Betrachtung der zuletzt dargestellten Grafiken (Abb. 4.18 und 4.19) ist auffällig, dass die Menge an gebildetem Acetaldehyd in der Reihenfolge 1-Buten < trans-2-Buten < cis-2-Buten deutlich zunimmt. Bedenkt man jedoch, dass die Geschwindigkeiten der Totaloxidation dieser Isomere im untersuchten Konzentrationsbereich nahezu identisch sind, so kann man daraus folgern, dass es keinen sterischen Einfluss auf die Verbrennung gibt, sondern der Reaktionsmechanismus unterschiedlich sein muss. Die Kondensationsenthalpien der Butene, die als Maß für die Physisorptionsstärke herangezogen werden können, unterscheiden sich auch nicht wesentlich [13]. Anders formuliert heißt das, sie werden unabhängig ihrer Molekülstruktur gleich stark physisorbiert. So kann man davon ausgehen, dass diese Substanzen auch auf identische Weise chemisorbiert werden. Betrachtet man den aufgestellten Reaktionsmechanismus der Alkene (s. Abb. 4.4) so sollte man nun erwarten, dass bei allen Butenen die gleiche Menge an Acetaldehyd im ersten Reaktionsschritt gebildet wird. Da die Acetaldehydmengen sich jedoch deutlich unterscheiden, kann man daraus schließen, dass der weitere Reaktionsablauf verschieden ist. Eine möglicher Grund kann in der Geometrie der Isomere liegen. Hierfür können beispielsweise Folgereaktionen verantwortlich sein, bei denen die auf der Oberfläche zurückgebliebenen Ethyl- und Sauerstoffradikale mit anderen Butenen reagieren und so weiteres Acetaldehyd bilden.

4.5.2 Kinetik der Alkan-Oxidation

Im vorherigen Kapitel 4.5.1 wurde der Einfluss der Sauerstoff- und Alkenkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation homologer Alkene (C_2 bis C_4) erörtert und das kinetische Modell für diese Substanzklasse erweitert. Hier stellt sich nun die Frage, wie sich homologe, länger-kettige Alkane verhalten. Analog zu den Alkenen sollten auch hier länger-kettige, sterisch gehinderte Alkane zu geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten führen. Bedingt durch ihre verstärkte Physisorption sollten sie die Adsorption des nur schwach physisorbierten Sauerstoffs auf der Katalysatoroberfläche behindern. Damit müsste die schon bei der Oxidation des Propens festgestellte Hysterese zwischen sauerstoff- und kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen auch bei der Verbrennung von Propan deutlich erkennbar sein.

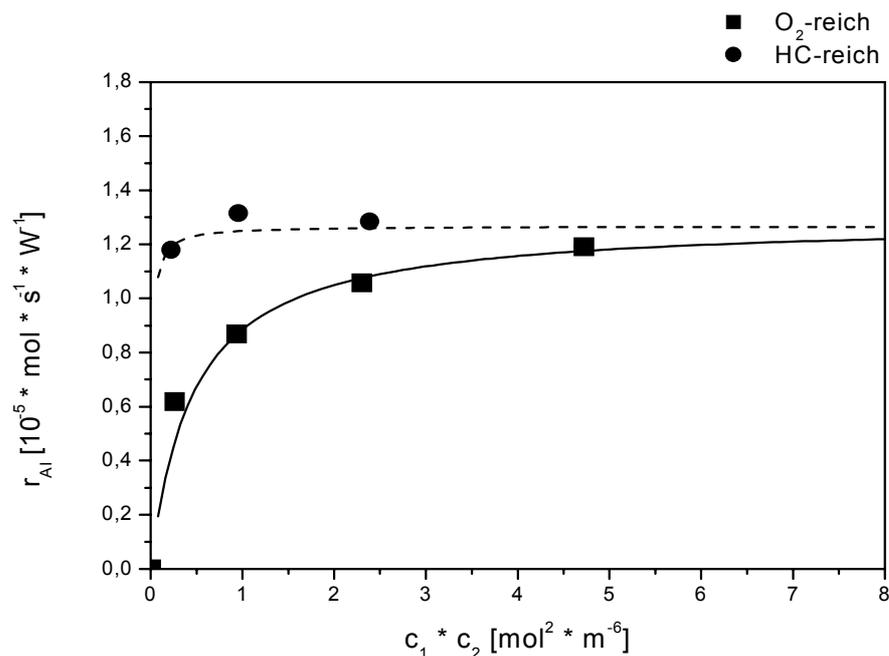


Abb. 4.20: Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Totaloxidation von Propan von dem Produkt $c_1 \cdot c_2$ (Temp.: 40 °C)

In der Tat wird diese Vermutung, wie in Abbildung 4.20 ersichtlich, bestätigt. Bei der Oxidation der Alkene zeigte sich, dass sich der Einsatz von hohen Sauerstoffkonzentrationen förderlich auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirkt,

wohingegen hohe Alkenkonzentrationen die Reaktion behindern. Abbildung 4.20 zeigt deutlich, dass man bei der Propanoxidation einen umgekehrten Effekt beobachtet. Bei alkanreichen Gasgemischen erzielt man schon bei kleinen Sauerstoffkonzentrationen hohe Geschwindigkeiten der Verbrennung. Ein erhöhter Sauerstoffanteil im Reaktionsgas führt jedoch zu verminderten Umsätzen. Diese inverse Hysterese lässt sich auf die in Kapitel 4.2 und 4.3 postulierten Reaktionsmechanismen zurückführen. Der entscheidende Unterschied dieser Mechanismen liegt in der Aktivierung der beiden Reaktionspartner. Im Fall der Alkenoxidation wird im ersten Reaktionsschritt sowohl der Sauerstoff als auch das Alken chemisorbiert und so aktiviert. Bei der Oxidation der Alkane hingegen wird nur der Sauerstoff chemisorbiert und das Alkan ist während des gesamten Reaktionsablaufs nur an der Oberfläche physisorbiert. Untersuchungen von Bredemeyer [13] zur Physisorption und Photoadsorption von Sauerstoff und verschiedenen Kohlenwasserstoffen an Titandioxid zeigen, dass Alkane nicht photoadsorbiert werden. Sauerstoff hingegen zeigt unter Belichtung eine um den Faktor drei erhöhte Adsorptionsmenge. Demnach muss der chemisorbierte Sauerstoff unter Belichtung das nur physisorbierte Propan von der Oberfläche verdrängen. Das bedeutet, dass erst bei einem hinreichend hohem Partialdruck des Propans im Eduktgasstrom (kohlenwasserstoffreiche Gasgemische) genügend physisorbiertes Propan auf der Halbleiteroberfläche für die Reaktion zur Verfügung steht. Aufbauend auf diesen Überlegungen muss die Chemisorption der Reaktanden im Bedeckungsgrad des Kohlenwasserstoffs und des Sauerstoffs bei der Kinetik der Propanoxidation mitberücksichtigt werden. In Anlehnung an Gleichung 4.15 folgt daher:

$$\theta_1 = \frac{b_1 \cdot c_1}{(1 + b_1 \cdot c_1 + b_2 \cdot c_2 + b_1^* \cdot c_1 + b_2^* \cdot c_2)} \quad (4.25)$$

und

$$\theta_2 = \frac{b_2 \cdot c_2}{(1 + b_1 \cdot c_1 + b_2 \cdot c_2 + b_1^* \cdot c_1 + b_2^* \cdot c_2)} \quad (4.26)$$

Hierbei bezeichnet b_i die Physisorptionskoeffizienten und b_i^* die Koeffizienten der Chemisorption der Komponente i .

So folgt für die Anzahl der aktivierten Zweierpaare nach Gleichung 4.13:

$$N_{12} = A^* \cdot I_{eff} \cdot \frac{\chi \cdot \frac{b_1 \cdot b_2 \cdot c_1 \cdot c_2}{(1 + b_1 \cdot c_1 + b_2 \cdot c_2 + b_1^* \cdot c_1 + b_2^* \cdot c_2)^2}}{A \cdot I_{eff} + \chi \cdot \frac{b_1 \cdot b_2 \cdot c_1 \cdot c_2}{(1 + b_1 \cdot c_1 + b_2 \cdot c_2 + b_1^* \cdot c_1 + b_2^* \cdot c_2)^2}} \quad (4.27)$$

Da das Propan nicht chemisorbiert wird und der Sauerstoff bei Raumtemperatur nur gering am Titandioxid physisorbiert wird, gilt

$$b_1^* = 0 \quad (4.28)$$

als auch

$$b_2 \cdot c_2 \ll 1 + b_1 \cdot c_1 + b_2^* \cdot c_2 \quad (4.29)$$

Daher ist:

$$N_{12} = A^* \cdot I_{eff} \cdot \frac{B \cdot \frac{c_1 \cdot c_2}{(1 + b_1 \cdot c_1 + b_1^* \cdot c_2)^2}}{A \cdot I_{eff} + B \cdot \frac{c_1 \cdot c_2}{(1 + b_1 \cdot c_1 + b_1^* \cdot c_2)^2}} \quad (4.30)$$

An dieser Stelle muss, wie bei der Herleitung der Kinetik der Alkenoxidation, eine Fallunterscheidung für sauerstoff- und kohlenwasserstoffreiche Gasmische vorgenommen werden.

Wählt man Reaktionsbedingungen, bei denen der Propanpartialdruck im Verhältnis zum Sauerstoffgehalt groß ist, so gilt:

$$b_1 \cdot c_1 \gg 1 + b_2^* \cdot c_2 \quad (4.31)$$

In Anlehnung an Gleichung 4.5 folgt dann für die auf die absorbierte Lichtleistung bezogene Reaktionsgeschwindigkeit der Propanoxidation in kohlenwasserstoffreichen Gasmischen:

$$r_{AI} = k \cdot \frac{A^*}{N_A} \cdot \frac{B^* \cdot \frac{c_2}{c_1}}{\left(A \cdot I_{eff} + B^* \cdot \frac{c_2}{c_1} \right)} \quad (4.32)$$

Man erhält schließlich ein der Propenoxidation in kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen analoges Geschwindigkeitsgesetz, dessen Brauchbarkeit sich durch die Auftragung von $c_2/(c_1 \cdot r_{AI})$ als Funktion von c_2/c_1 überprüfen lässt. Dabei sollten sämtliche Messpunkte auf einer Geraden liegen, wie in Abbildung 4.21 tatsächlich ersichtlich ist.

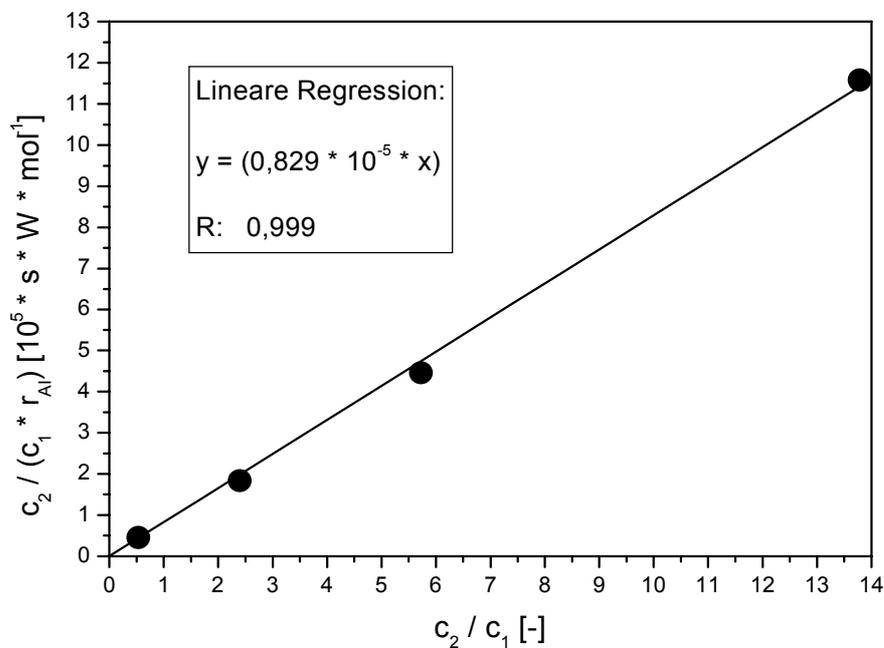


Abb. 4.21: Auftragung $c_2/(c_1 \cdot r_{AI})$ als Funktion von c_2/c_1 für kohlenwasserstoffreiche Gasgemische

Erniedrigt man nun den Propanpartialdruck und erhöht den des Sauerstoffs, so dass durch die hohe Oberflächenbedeckung des chemisorbierten Sauerstoffs der Kohlenwasserstoff von der Oberfläche verdrängt wird, so dass gilt:

$$1 + b_1 \cdot c_1 \ll b_2^* \cdot c_2 \quad (4.33)$$

So ergibt sich folgendes Zeitgesetz für die Totaloxidation von Propan in sauerstoffreichen Gasgemischen

$$r_{Al} = k \cdot \frac{A^*}{N_A} \cdot \frac{\tilde{B} \cdot \frac{c_1}{c_2}}{\left(A \cdot I_{eff} + \tilde{B} \cdot \frac{c_1}{c_2} \right)} \quad (4.34)$$

wobei die Abkürzung

$$\tilde{B} = \frac{B}{(b_2^*)^2} \quad (4.35)$$

verwendet wurde.

Die Auftragung von $c_1/(c_2 \cdot r_{Al})$ als Funktion von c_1/c_2 zeigt (s. Abb. 4.22), dass das entwickelte Zeitgesetz brauchbar ist.

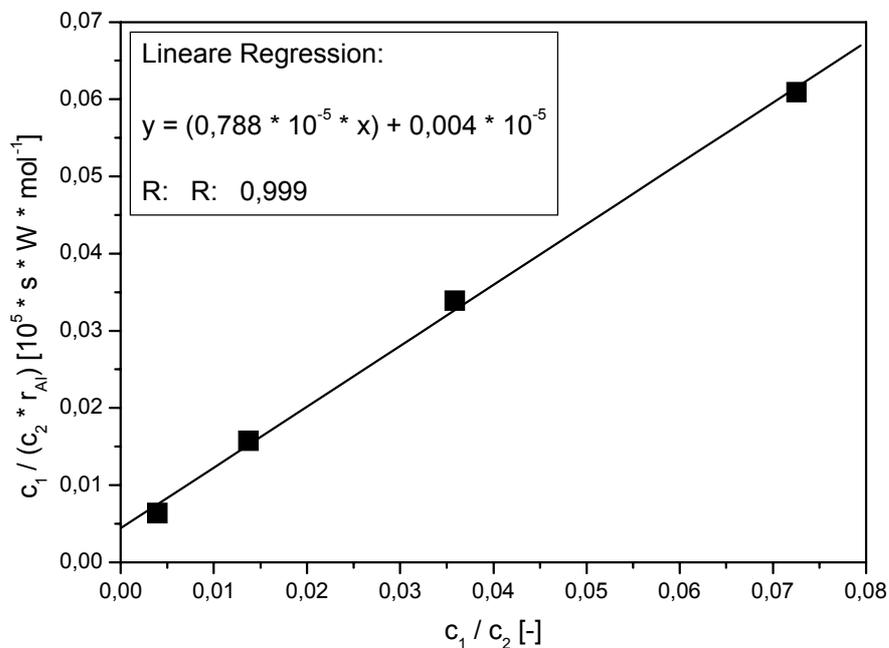


Abb. 4.22: Auftragung $c_1/(c_2 \cdot r_{Al})$ als Funktion von c_1/c_2 für sauerstoffreiche Gasgemische

Im weiteren sollen nun die zuvor hergeleiteten Geschwindigkeitsgesetze für die Oxidation von Propan in kohlenwasserstoff- und sauerstoffreichen Gasgemischen für die Alkane Methan, Ethan und iso-Butan auf ihre allgemeine Gültigkeit hin untersucht werden. In der folgenden Abbildung 4.23 sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Alkane gegen das Produkt von $c_1 \cdot c_2$ für den Fall sauerstoffreicher Reaktionsgemische aufgetragen.

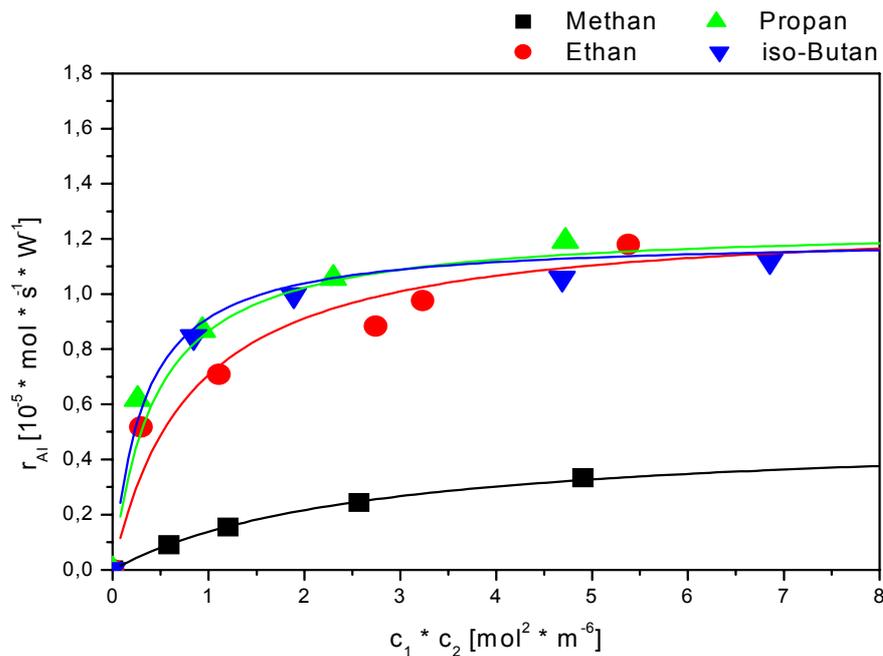


Abb. 4.23: Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Totaloxidation verschiedener Alkane von dem Produkt $c_1 \cdot c_2$ bei sauerstoffreichen Gasgemischen (Temp.: 40 °C)

Aus den Messungen geht hervor, dass die maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten der Alkane Ethan, Propan und iso-Butan nahezu identisch sind, und dass Methan eine um den Faktor 3 geringe Reaktionsgeschwindigkeit aufweist. Die Auftragung von $c_1/(c_2 \cdot r_{Al})$ als Funktion von c_1/c_2 zeigt (s. Abb. 4.24), dass das vorgeschlagene Zeitgesetz für alle untersuchten Alkane Gültigkeit hat.

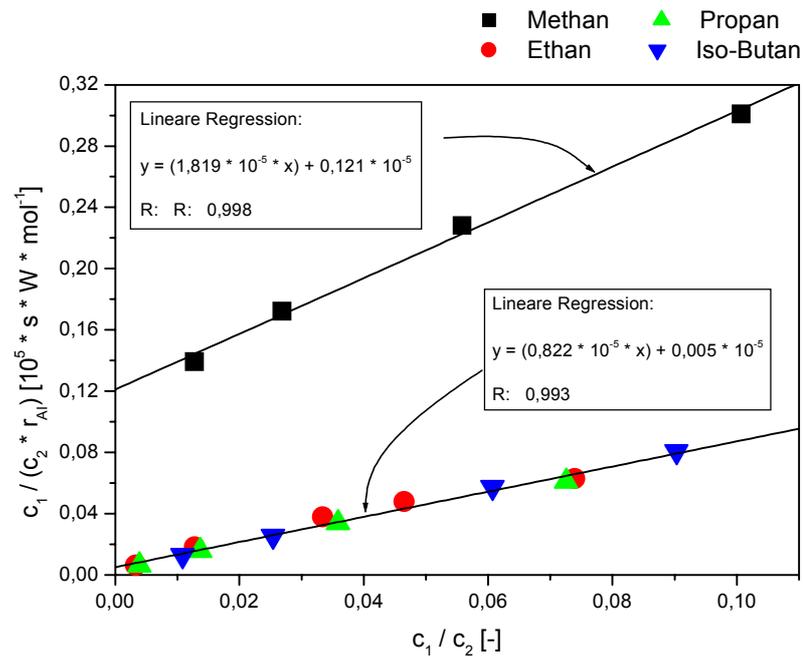


Abb. 4.24: Auftragung $c_1/(c_2 \cdot r_{Al})$ als Funktion von c_1/c_2 für sauerstoffreiche Gasgemische

Wählt man Reaktionsbedingungen, bei denen der Alkangehalt im Gasgemisch hoch ist, so sollte man aufgrund der beim Propan gewonnen Erkenntnissen erwarten, dass auch die homologen Alkane bei der Auftragung des Produkts $c_1 \cdot c_2$ gegen die Reaktionsgeschwindigkeit bereits bei geringen Sauerstoffkonzentrationen maximale Reaktionsgeschwindigkeiten aufweisen. Abbildung 4.25 demonstriert, dass dieser Zusammenhang für alle untersuchten Substanzen zutrifft.

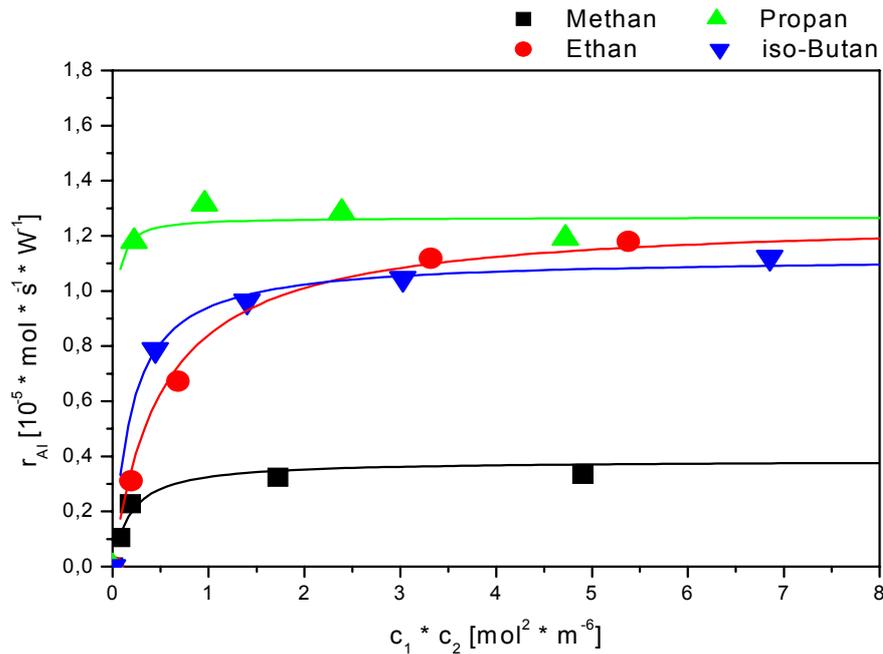


Abb. 4.25: Abhängigkeit der Geschwindigkeit r_{AI} der Alkan-Oxidation vom Produkt $c_1 \cdot c_2$ bei kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen (Temp.: 40°C)

Dementsprechend sollten bei einer Auftragung von $c_2/(c_1 \cdot r_{AI})$ als Funktion von c_2/c_1 die Messwerte auf parallelen Geraden mit unterschiedlichen Ordinatenabschnitten ergeben. Aus der Abbildung 4.26 ist ersichtlich, dass die Änderung des Achsenabschnitts für die Substanzen Ethan, Propan und iso-Butan bei der gewählten Darstellung nicht mehr festzustellen ist. Lediglich die Messkurve für das Methan weicht deutlich - auch mit einer steileren Neigung - von diesen Geraden ab.

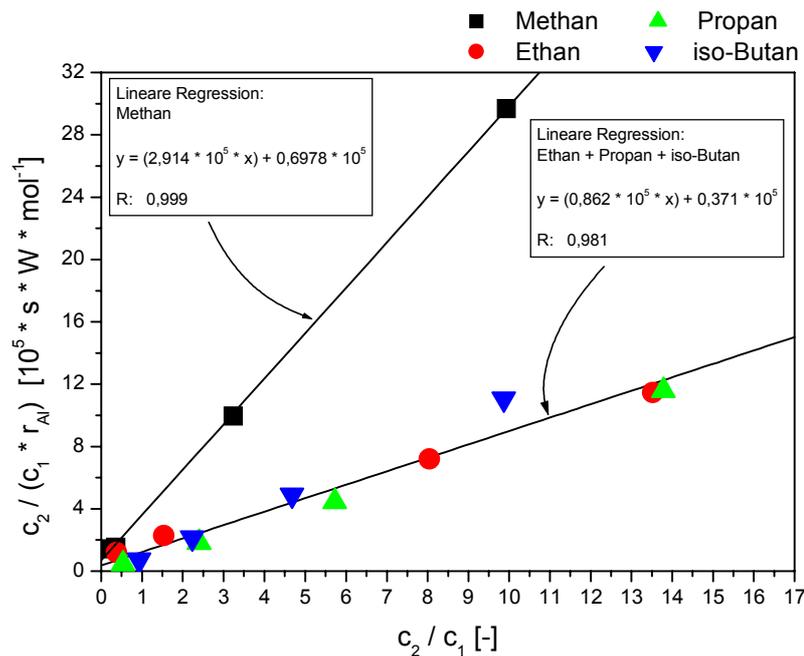


Abb. 4.26: Auftragung $c_2 / (c_1 \cdot r_{AI})$ als Funktion von c_2 / c_1 bei kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen

Sowohl bei sauerstoff- als auch bei kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen zeigt das Methan im Verhältnis zu seinen Homologen deutlich geringere Reaktionsgeschwindigkeiten. Der Unterschied ist aufgrund seiner hohen Dissoziationsenthalpie von $453 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ nicht überraschend. Auf Grundlage des aufgestellten Reaktionsmechanismus (s. Kap. 4.2), bei dem die Alkane radikalisch umgesetzt werden, würde man erwarten, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten in der Reihenfolge Methan < Ethan < Propan < iso-Butan zunehmen, da in dieser Reihenfolge die Radikale durch Hyperkonjugation besser stabilisiert werden können. Auf Grundlage des Zweierplatz-Modells, basierend auf der Kophysisorption der Reaktanden, sollte die in dieser Reihenfolge auch zunehmenden Physisorptionsstärken [13] und Kondensationsenthalpien dieser Substanzen zu einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit führen. Besonders im Fall der kohlenwasserstoffreichen Gasgemische zeigt sich jedoch, dass diese Tendenz für die Alkane Methan < Ethan < Propan gegeben ist. Das iso-Butan erreicht jedoch nur Werte für die Geschwindigkeit wie das Ethan. Demnach macht sich die sterische Behinderung des iso-Butan bei dem Reaktionsablauf bemerkbar. Um diesen Zusammenhang

besser zu verstehen, sind weitere Untersuchungen mit länger-kettigen und stärker verzweigten Alkanen hilfreich.

In Anlehnung an den aufgestellten Reaktionsmechanismus zur photoassistierten Oxidation von Alkanen sollte man bei den oben beschriebenen Untersuchungen Ketone als Partialoxidationsprodukte im Abgas finden. In Analogie zu den Alkenen müsste der Anteil an partiell oxidierten Produkten auch bei denjenigen Alkanen mit der längsten Kohlenwasserstoffkette besonders groß sein. Wie die Abbildungen 4.27 und 4.28 zeigen, findet man selektiv bei den untersuchten Alkanen immer Aceton als einziges Partialoxidationsprodukt. Methan und Ethan können aufgrund ihrer Kohlenstoffkettenlänge keine Ketone bilden. Man findet aber auch keine anderen Carbonylverbindungen im Abgas. Wie bei den Alkenen bildet der C₄-Kohlenwasserstoff (iso-Butan) die größte Menge an Aceton.

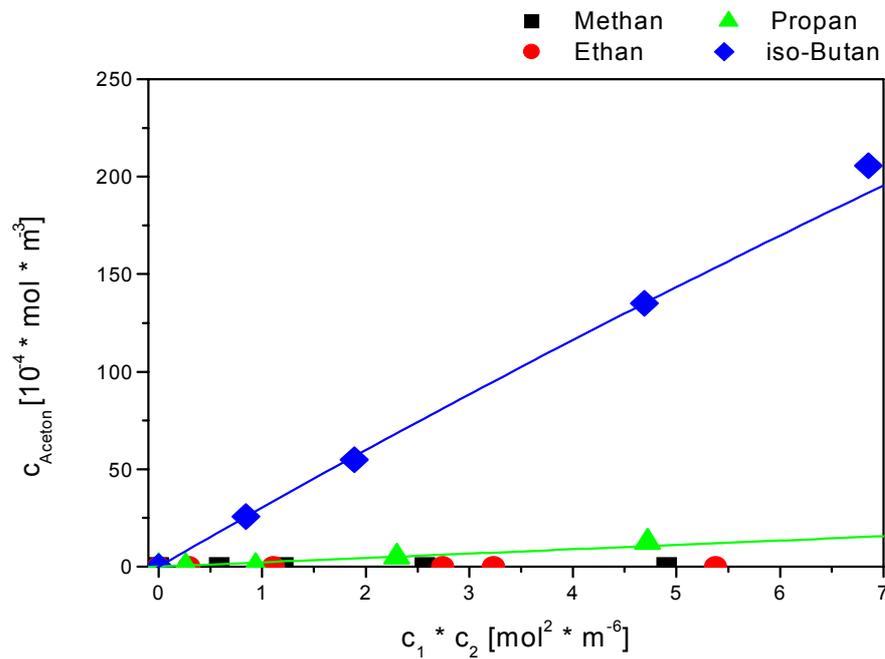


Abb. 4.27: Abhängigkeit der Partialoxidationsprodukt-Konzentration c_{Aceton} in sauerstoffreichen Gasgemischen vom Produkt $c_1 \cdot c_2$ bei verschiedenen Alkanen (Temp.: 48°C)

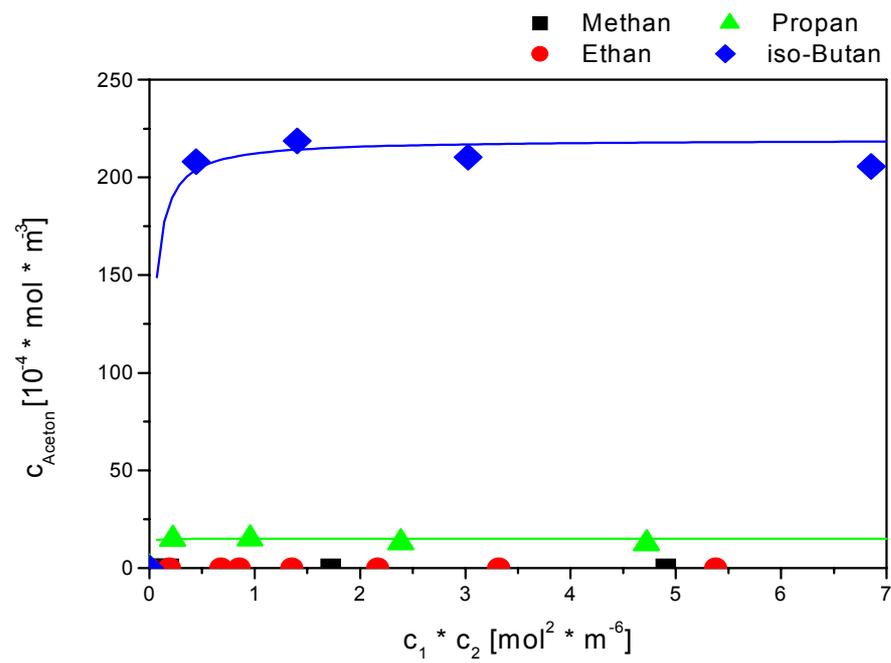


Abb. 4.28: Abhängigkeit der Partialoxidationsprodukt-Konzentration c_{Aceton} in kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen vom Produkt $c_1 \cdot c_2$ bei verschiedenen Alkanen (Temp.: 48°C)

4.5.3 Zusammenfassung der kinetischen Untersuchungen

Mit denen in den vorhergegangenen Kapiteln 4.5.1 bis 4.5.2 hergeleiteten Zeitgesetzen für die photoassistierte Oxidation von Alkenen und Alkanen mit Sauerstoff an belichtetem Titandioxid im Plattenreaktor lassen sich die Reaktionsabläufe an der Halbleiteroberfläche hinreichend gut beschreiben.

Mit der hergeleiteten Gleichung 4.27 die die photoassistierte Koadsorption von Kohlenwasserstoffen (Alkanen / Alkenen) und Sauerstoff bei sauerstoff- und kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen beschreibt, lässt sich nun ein allgemeingültiges Geschwindigkeitsgesetz formulieren:

$$r_A = k \cdot A^* \cdot I_{eff} \cdot \frac{\chi \cdot \frac{b_1 \cdot b_2 \cdot c_1 \cdot c_2}{(1 + b_1 \cdot c_1 + b_2 \cdot c_2 + b_1^* \cdot c_1 + b_2^* \cdot c_2)^2}}{A \cdot I_{eff} + \chi \cdot \frac{b_1 \cdot b_2 \cdot c_1 \cdot c_2}{(1 + b_1 \cdot c_1 + b_2 \cdot c_2 + b_1^* \cdot c_1 + b_2^* \cdot c_2)^2}} \quad (4.36)$$

Bei diesem Zeitgesetz wird sowohl die Physisorption als auch die Photoadsorption der Reaktanden berücksichtigt. Durch geeignete Vereinfachungen für die jeweiligen Bedingungen an der Katalysatoroberfläche können nun Zeitgesetze für die Geschwindigkeiten der Reaktionen ermittelt werden.

Für die vier Grenzfälle ergeben sich Geschwindigkeitsgesetze, die in der nachfolgenden Tabelle 4.3 zusammengefasst sind.

Alkene			Alkane	
R.B.	Geschwindigkeitsgesetz	Gl.	Geschwindigkeitsgesetz	Gl.
O₂-reich:	$r_{AI} = k \cdot \frac{A^*}{N_A} \cdot \frac{A_1 \cdot c_1 \cdot c_2}{(A \cdot I_{eff} + A_1 \cdot c_1 \cdot c_2)}$	(4.37)	$r_{AI} = k \cdot \frac{A^*}{N_A} \cdot \frac{A_2 \cdot \frac{c_1}{c_2}}{\left(A \cdot I_{eff} + A_2 \cdot \frac{c_1}{c_2} \right)}$	(4.39)
	mit $A_1 = b_1 \cdot b_2 \cdot \chi$	(4.38)	mit $A_2 = \frac{b_1 \cdot b_2}{(b_2^*)^2} \cdot \chi$	(4.40)
KW-reich:	$r_{AI} = k \cdot \frac{A^*}{N_A} \cdot \frac{A_3 \cdot \frac{c_2}{c_1}}{\left(A \cdot I_{eff} + A_3 \cdot \frac{c_2}{c_1} \right)}$	(4.41)	$r_{AI} = k \cdot \frac{A^*}{N_A} \cdot \frac{A_4 \cdot \frac{c_2}{c_1}}{\left(A \cdot I_{eff} + A_4 \cdot \frac{c_2}{c_1} \right)}$	(4.43)
	mit $A_3 = \frac{b_1 \cdot b_2}{b_1^*} \cdot \chi$	(4.42)	mit $A_4 = \frac{b_2}{b_1} \cdot \chi$	(4.44)

Tab. 4.3: Geschwindigkeitsgesetze für kohlenwasserstoff- und sauerstoffreiche Gasgemische für Alkane und Alkene

Das vorgeschlagene Zweierplatz-Modell geht davon aus, dass die generierten Elektron/Loch-Paare als gebundene Ladungsträger auf der Halbleiteroberfläche vorliegen. Wie in den postulierten Reaktionsmechanismen aufgezeigt wurde, können nur solche Moleküle miteinander reagieren, die zuvor durch die generierten Ladungen aktiviert wurden. Damit jedoch zwei aktivierte Reaktanden miteinander in Wechselwirkung treten können, müssen sie sich in unmittelbarer Nähe zueinander befinden. Betrachtet man nun ein generiertes Elektron und ein daraus resultierendes Loch als ein aneinander gebundenes Paar, so ist diese geometrische Konstellation für zwei Reaktionspartner förderlich. Zudem birgt dieses Konzept den Vorteil, dass stets die Elektroneutralität des Halbleiters gewährleistet ist.

Eine weitere Möglichkeit, das Konzept des Zweierpaares zu belegen, ist die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Lichtintensität. So sollten hohe Intensitäten die Reaktion beschleunigen, da mehr Zweierplätze für die Reaktanden geschaffen werden.

Die Energie der eingestrahelten Photonen sollte außerdem einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit zeigen. Ladungsträger, die aus Photonen mit einer Energie, die größer ist als die Bandlückenenergie, generiert wurden, müssten relativ

schnell auseinander diffundieren, da die überschüssige Energie zu einer erhöhten kinetischen Energie der Ladungsträger führt. So erhält man freie Elektronen und Löcher. Demzufolge sollte die maximale Reaktionsgeschwindigkeit bei Lichtwellenlängen bandlückenäquivalenter Energie erzielt werden, da dann die Anzahl an Zweierpaaren entsprechend hoch ausfällt.

In den Kapiteln 4.6 und 4.7 werden die Abhängigkeiten zur Lichtintensität und Lichtwellenlänge näher diskutiert.

4.6. Einfluss der Intensität des eingestrahlten Lichtes auf die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Oxidation von Propen und Propan

Um den Einfluss der Intensität des eingestrahlten Lichtes auf die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Oxidation von Propen und Propan zu ermitteln, wurde durch Variation des Lampenabstands zur Katalysatorplatte die Lichtintensität verändert. In der folgenden Grafik (Abb. 4.29) ist schematisch der Versuchsaufbau für die Intensitätsmessungen skizziert. Wie zuvor bei den Untersuchungen zum Einfluss der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation wurde die Lampe HPA 400 s der Fa. Philips mit einem handelsüblichen Reflektor verwendet. Auf dem Reaktoroberteil wurde senkrecht ein Aluminiumgestell als Laufschiene befestigt. Der Reflektor mit Lampe wurde auf einem Aluminium-Rahmen montiert. Der Abstand zur Katalysatorplatte wurde durch Verschieben des Reflektors auf den Laufschiene variiert werden. Mit Hilfe von vier Arretierungsschrauben konnte der Aluminium-Rahmen auf der gewünschten Position fixiert werden. Der Abstand der Lichtquelle von der Katalysatoroberfläche ließ sich direkt an der Skalierung der Laufschiene ablesen.

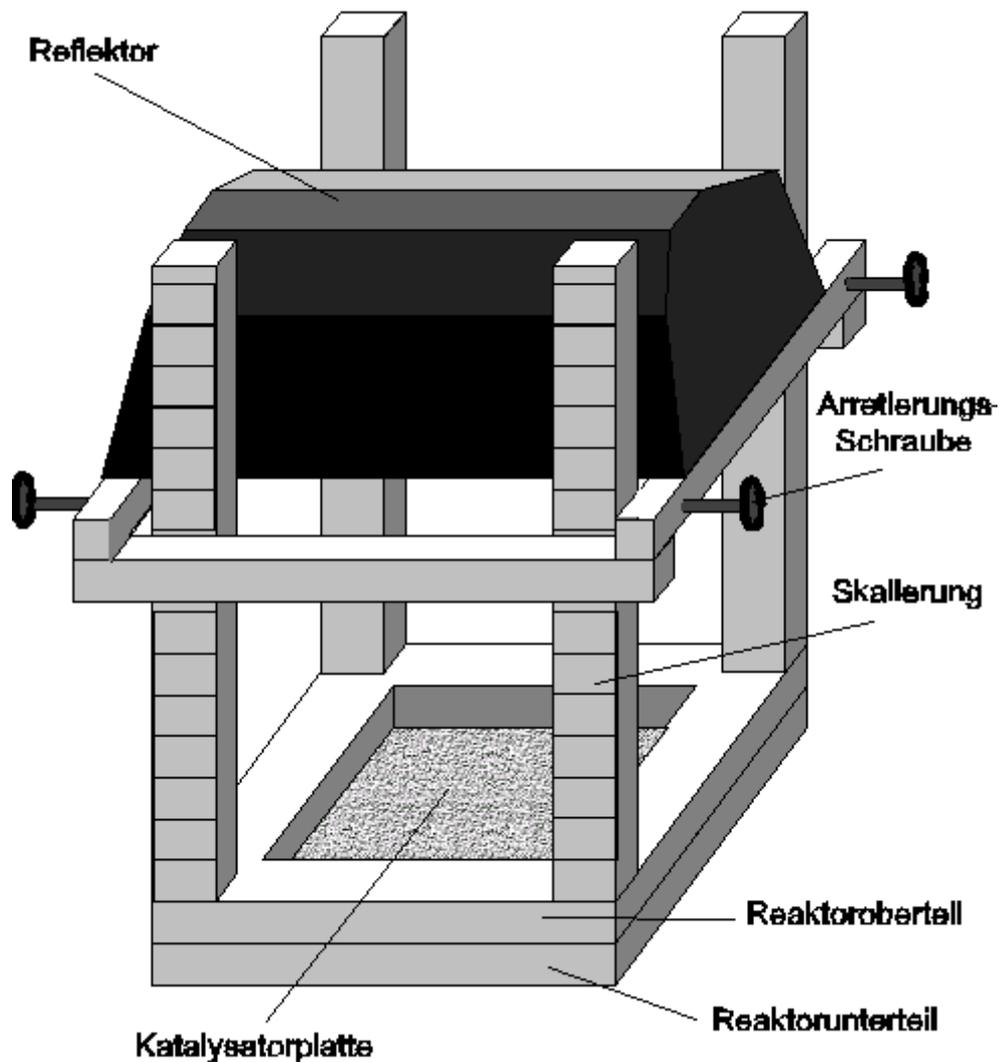


Abb. 4.29: Schema des Messplatzes zur Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lichtintensität

Das photometrische Abstandsgesetz des Lichtes besagt, dass die Lichtintensität mit dem Quadrat der Entfernung abnimmt [14],

$$I = \frac{E \cdot \cos \alpha}{d^2} \quad (4.45)$$

wobei E die Lichtstärke der Strahlungsquelle bezeichnet und α der Winkel zwischen der Strahlungsrichtung und der Flächennormalen ist. Die Variable d steht für die Entfernung von der Lichtquelle.

In der Abb. 4.30 ist zu sehen, dass dieses Gesetz bei der Lampe HPA 400 s unter den gewählten Versuchsbedingungen ab einem Abstand von 25,2 cm gültig ist.

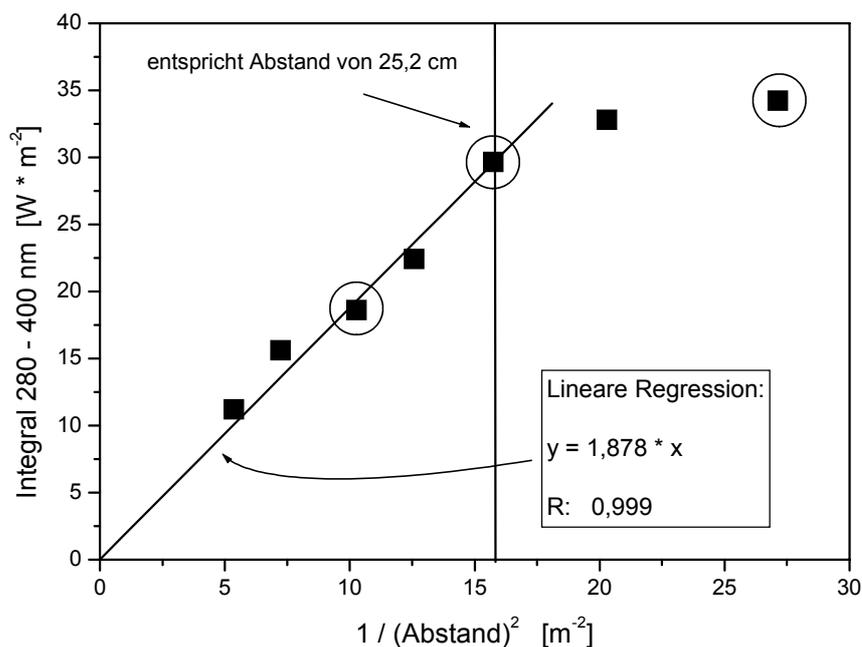


Abb. 4.30: Summe aus UVA- und UVB-Integral (280 – 400 nm) der Lampe HPA 400 s als Funktion des Abstands

Die effektiven Lichtintensitäten wurden wie in Kapitel 3.8 beschrieben für die jeweiligen Abstände ermittelt.

Die Untersuchungen zum Einfluss der Lichtintensität wurden bei drei verschiedenen Abständen (19,2; 25,2; und 31,2 cm in obiger Abb. 4.30 mit einem Kreis markiert) durchgeführt. Voruntersuchungen bei Abständen von mehr als 31,2 cm zeigten, dass die eingestrahelte Lichtintensität zu gering ist, um hinreichend große Umsätze zu erzielen. Daher wurde, obwohl bei einem Abstand von 19,2 cm die Linearität des Abstandsgesetzes nicht mehr erfüllt ist, dieser Abstand für die Messungen herangezogen. Da für die Auswertung nicht der Abstand, sondern die effektiven Intensitäten herangezogen wurden, ist dies ohne Belang.

Um den Einfluss der Lichtintensität auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Alkanen und Alkenen zu studieren, wurde stellvertretend für die Alkene Propen und für die Alkane Propan ausgewählt.

Aus den vorangegangenen Untersuchungen zum Einfluss der Edukt-Konzentrationen auf die Reaktionsgeschwindigkeit geht hervor, dass es notwendig ist, für die Auswertung eine Fallunterscheidung zwischen sauerstoff- und kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen bei der Oxidation von Alkanen und Alkenen durchzuführen.

Bei sämtlichen Untersuchungen in diesem Kapitel betrug die Reaktionstemperatur 48 °C, und es wurde ein Volumenstrom von $\dot{V} = 200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ eingestellt.

Für die Auswertung der Messungen wurden die in Kapitel 4.5.3 hergeleiteten Geschwindigkeitsgesetze für die Totaloxidation von Alkanen und Alkenen herangezogen. Diese Zeitgesetze beziehen sich auf die pro Fläche absorbierte Lichtleistung. Da im folgenden jedoch r_A als Funktion von I_{eff} betrachtet werden soll, müssen die Zeitgesetze mit der Lichtleistung multipliziert werden. Für den Fall sauerstoffreicher Gasgemische gelten für das Propen und für das Propan die Geschwindigkeitsgesetze

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{r_A} = \frac{N_A \cdot A}{k \cdot A^* \cdot A_1} + \frac{N_A}{k \cdot A^*} \cdot \frac{c_1 \cdot c_2}{I_{eff}} \quad (4.37.1)$$

und

$$\frac{c_1}{r_A \cdot c_2} = \frac{N_A \cdot A}{k \cdot A^* \cdot A_2} + \frac{N_A}{k \cdot A^*} \cdot \frac{c_1}{c_2 \cdot I_{eff}} \quad (4.39.1)$$

Wie man anhand der Gleichung 4.37.1 und 4.39.1 erkennt, ist die Neigung der jeweiligen Geraden umgekehrt proportional der absorbierten Lichtleistung. Um die Brauchbarkeit dieser Aussage zu prüfen, wurde die Geschwindigkeit der Propen- und die der Propan-Oxidation als Funktion des Produkts $c_1 \cdot c_2$ bei unterschiedlichen Beleuchtungsstärken aufgenommen (s. Abb. 4.31 und 4.32).

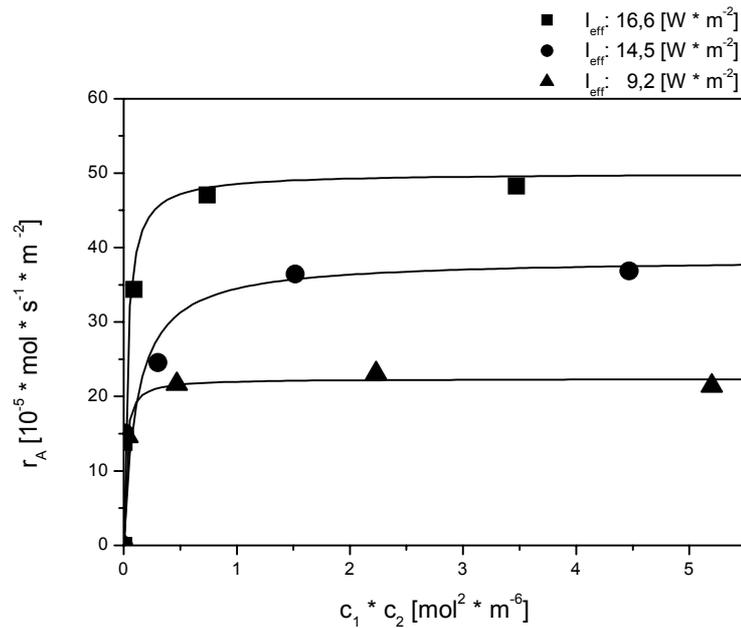


Abb. 4.31: Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Propen-Oxidation bei sauerstoffreichen Gasmischungen vom Produkt von $c_1 \cdot c_2$ bei unterschiedlichen Beleuchtungsstärken (Temp.: 48°C)

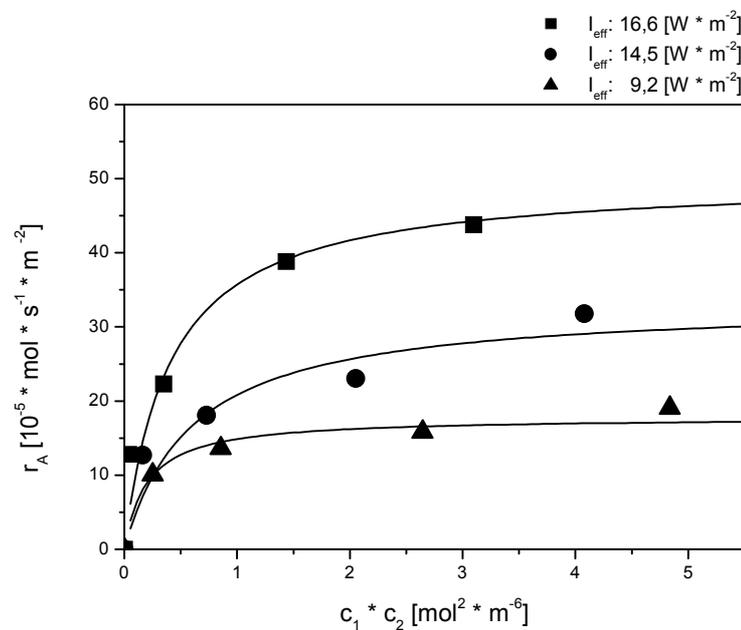


Abb. 4.32: Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Propan-Oxidation bei sauerstoffreichen Gasmischungen vom Produkt von $c_1 \cdot c_2$ bei unterschiedlichen Beleuchtungsstärken (Temp.: 48°C)

Aus den Darstellungen geht hervor, dass die Erhöhung der Lichtintensität um den Faktor 1,8, sowohl bei der Propen- als auch bei der Propan-Oxidation zu einer Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation führt.

Um die Gültigkeit der Zeitgesetze (s. Gl. 4.37.1 und 4.39.1) zu überprüfen, wertet man die Messwerte aus, indem man für den Fall des Propens $c_1 \cdot c_2 / r_A$ gegen $c_1 \cdot c_2 / I_{eff}$ und für Propan $c_1 / (r_A \cdot c_2)$ gegen $c_1 / (c_2 \cdot I_{eff})$ aufträgt. In beiden Fällen sollte man eine Gerade erwarten, auf der sämtliche Messpunkte liegen. Die Abbildung 4.33 und 4.34 zeigen, dass diese Forderungen für die Oxidation von Propan und Propen sehr gut erfüllt werden.

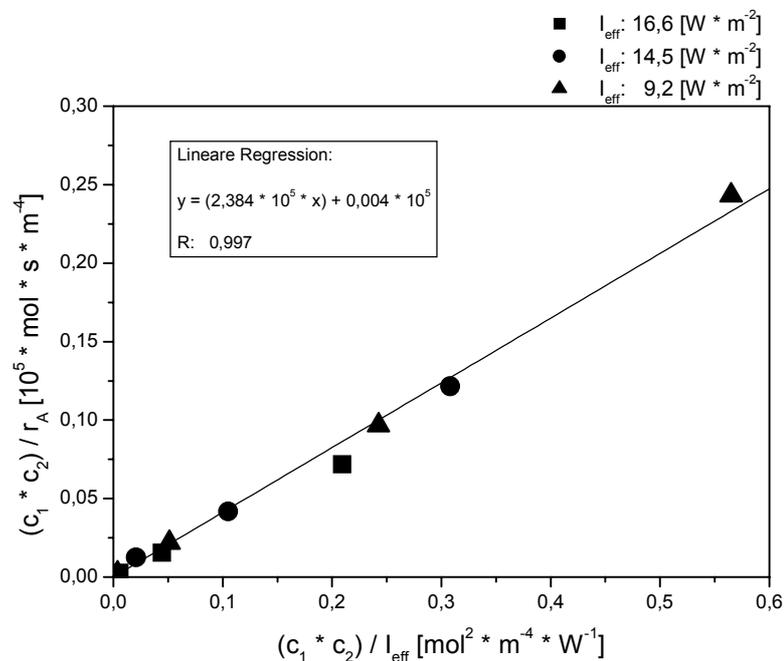


Abb. 4.33: Auftragung $c_1 \cdot c_2 / r_A$ als Funktion von $c_1 \cdot c_2 / I_{eff}$ bei der Propen-Oxidation in sauerstoffreichen Gasmischungen

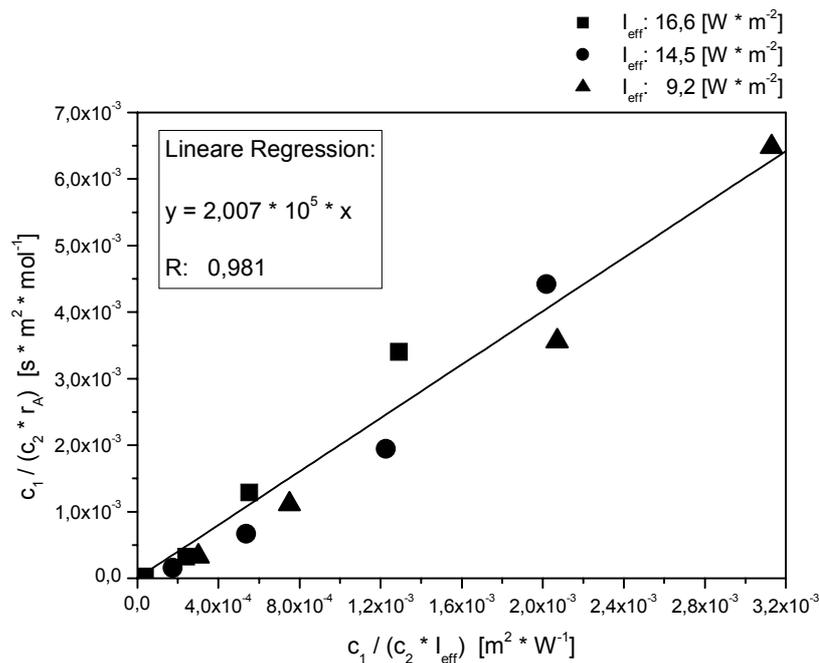


Abb. 4.34: Auftragung $c_1 / (r_A \cdot c_2)$ als Funktion $c_1 / (c_2 \cdot I_{\text{eff}})$ bei der Propan-Oxidation in sauerstoffreichen Gasgemischen

Nach dem postulierten Modell für die photoassistierte Oxidation von Alkanen und Alkenen mit Sauerstoff an belichtetem Titandioxid ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Anzahl der aktivierten Zweierpaare. Jedes vom Titandioxid absorbierte Photon generiert ein Elektron/Loch-Paar. Das positiv geladene Loch wird vom nucleophilen Kohlenwasserstoff und das Elektron vom elektrophilen Sauerstoff stabilisiert. Das bedeutet, je größer die Anzahl der absorbierten Photonen ist, desto größer wird die Anzahl der Zweierpaare und somit die Größe der Reaktionsgeschwindigkeit. Das gilt aber nur für den Fall, dass hinreichend viele Reaktionspartner auf der Halbleiteroberfläche zur Verfügung stehen, um sämtliche Elektron/Loch-Paare zu stabilisieren. Ist die Oberflächenbedeckung an Reaktanden zu gering, rekombinieren die generierten Elektron/Loch-Paare, ohne dass eine Reaktion stattgefunden hat.

Nach den in Kapitel 4.2 und 4.3 postulierten Reaktionsmechanismen ist das erste in der Reaktionskette entstehende Partialoxidationsprodukt bei den Alkenen Acetaldehyd und bei den Alkanen Aceton. D.h. die Anzahl der gebildeten Acetaldehyd- bzw. Acetonmoleküle ist proportional der Anzahl der aktivierten

Zweierpaare. Man sollte nun erwarten, dass eine Auftragung der Menge an gebildetem Acetaldehyd, bzw. Aceton gegen das Produkt $c_1 \cdot c_2$ einen Kurvenverlauf analog der Reaktionsgeschwindigkeit für die Totaloxidation aufweist (vgl. Abb. 4.31 und 4.32). Allerdings wirkt sich diese Änderung der Beleuchtungsstärke nicht auf die Ausbeute des ersten Zwischenprodukts weder bei der Propen- noch bei der Propan-Oxidation aus (s. Abb. 4.35 und 4.36).

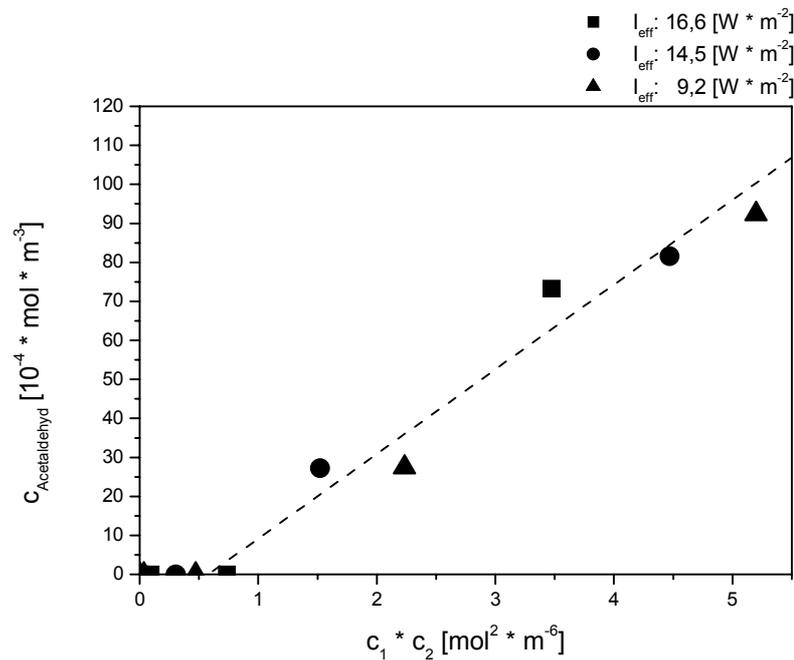


Abb. 4.35: Abhängigkeit der Partialoxidationsprodukt-Konzentration $c_{\text{Acetaldehyd}}$ im System Propen / Sauerstoff bei sauerstoffreichen Gasgemischen vom Produkt $c_1 \cdot c_2$ bei unterschiedlichen Beleuchtungsstärken (Temp.: 48°C)

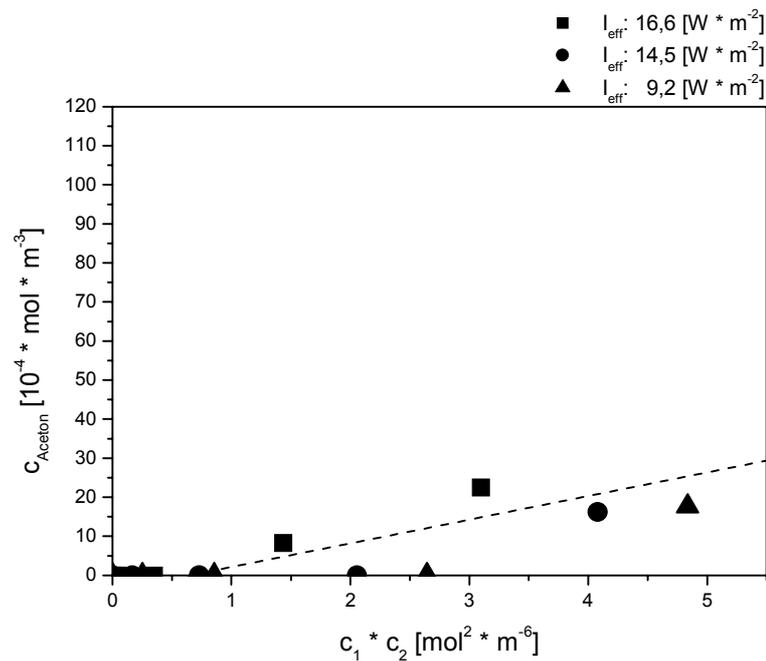


Abb.4.36: Abhängigkeit der Partialoxidationsprodukt-Konzentration c_{Aceton} im System Propan / Sauerstoff bei sauerstoffreichen Gasgemischen vom Produkt $c_1 \cdot c_2$ bei unterschiedlichen Beleuchtungsstärken (Temp.: 48°C)

Allem Anschein nach wird die Bildung des Zwischenprodukts durch eine Erhöhung der Beleuchtungsstärke ebenso gesteigert wie deren Abbau durch Weiteroxidation. D.h. durch die Erhöhung der Lichtintensität wird auch die Photooxidation der Partialoxidationsprodukte gefördert. Da man keine Konzentrationserhöhung der Zwischenprodukte in der Gasphase feststellen kann, muss die Folgereaktion zu den Endprodukten CO_2 und Wasser sehr schnell ablaufen.

Des weiteren soll nun der Einfluss der Lichtintensität auf die Reaktionsgeschwindigkeit und Partialoxidation in kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen untersucht werden. Hierfür werden für die Auswertung die Geschwindigkeitsgesetze 4.41 und 4.43 verwendet. Es gilt:

$$\frac{c_2}{r_A \cdot c_1} = \frac{N_A \cdot A}{k \cdot A^* \cdot A_3} + \frac{N_A}{k \cdot A^*} \cdot \frac{c_2}{c_1 \cdot I_{eff}} \quad (4.41.1)$$

und

$$\frac{c_2}{r_A \cdot c_1} = \frac{N_A \cdot A}{k \cdot A^* \cdot A_4} + \frac{N_A}{k \cdot A^*} \cdot \frac{c_2}{c_1 \cdot I_{eff}} \quad (4.43.1)$$

Auch in diesem Fall sollte die Neigung der jeweiligen Geraden umgekehrt proportional zur absorbierten Lichtleistung I_{eff} sein. In den nachfolgenden Grafiken (s. Abb. 4.37 und 4.38) ist die Geschwindigkeit der Propen- bzw. Propan-Oxidation als Funktion des Produkts $c_1 \cdot c_2$ bei unterschiedlichen Beleuchtungsstärken aufgetragen.

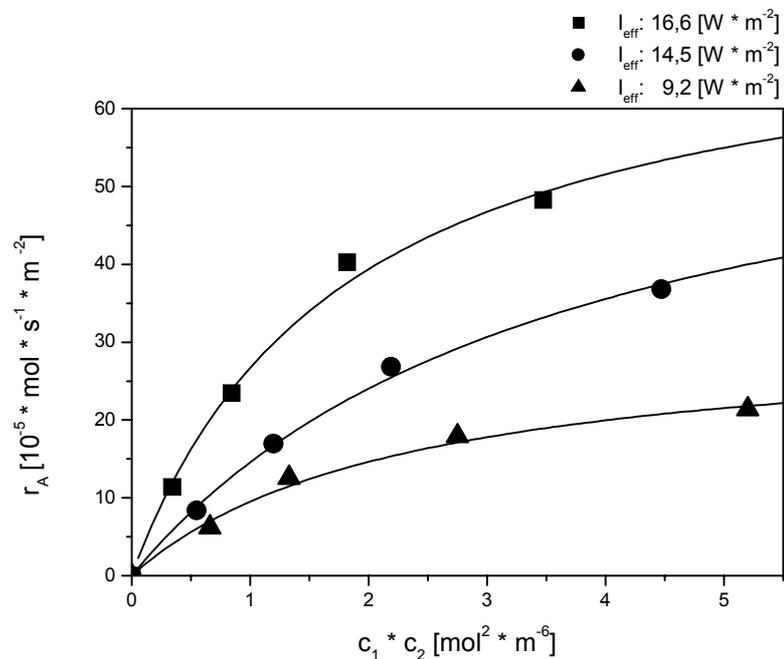


Abb. 4.37: Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Propen-Oxidation bei kohlenwasserstoffreichen Gasmischungen vom Produkt von $c_1 \cdot c_2$ bei unterschiedlichen Beleuchtungsstärken (Temp.: 48°C)

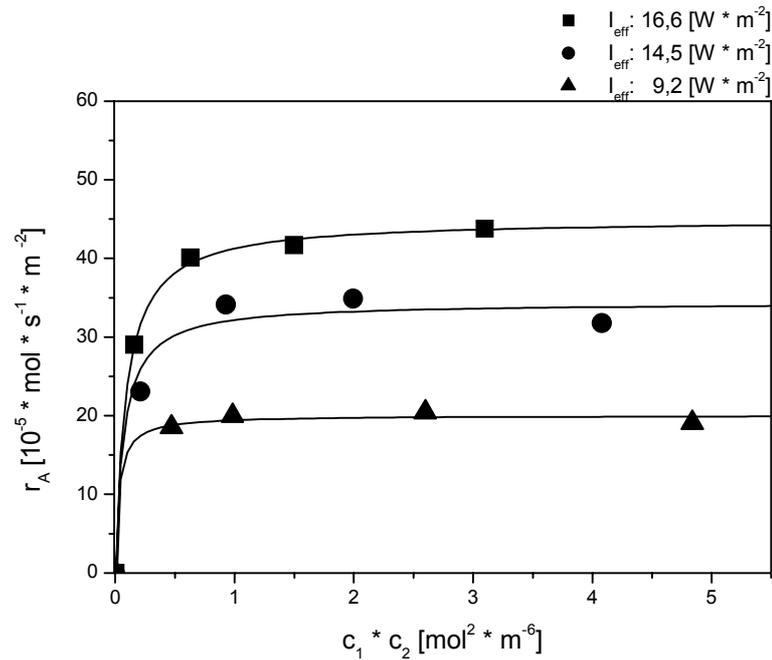


Abb. 4.38: Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Propan-Oxidation bei kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen vom Produkt von $c_1 \cdot c_2$ bei unterschiedlichen Beleuchtungsstärken (Temp.: 48°C)

Analog den Messungen in sauerstoffreichen Gasgemischen führt auch die Erhöhung der Beleuchtungsstärke um den Faktor 1,8 zu einer Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei der photokatalytischen Propen- und Propanoxidation in kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen.

Die Auftragung von $c_2/(c_1 \cdot r_A)$ als Funktion von $c_2/(c_1 \cdot I_{eff})$ sollte nun sowohl bei der Propen- als auch bei der Propan-Oxidation eine Gerade ergeben. Die Abbildungen 4.39 und 4.40 zeigen, dass diese Forderung für Propen und Propan tatsächlich erfüllt wird. Somit ist die Brauchbarkeit der aufgestellten Geschwindigkeitsgesetze nachgewiesen.

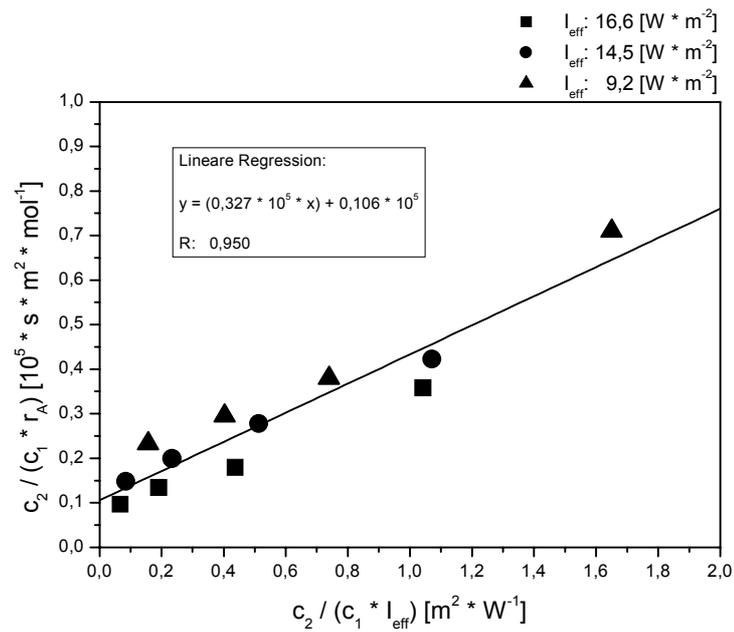


Abb. 4.39: Auftragung $c_2/(c_1 \cdot r_A)$ als Funktion von $c_2/(c_1 \cdot I_{\text{eff}})$ bei der Propen-Oxidation in kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen

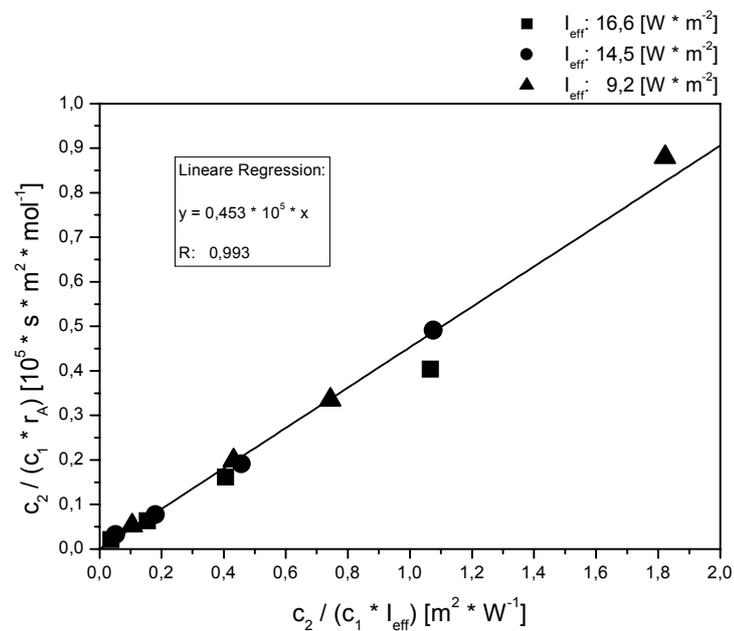


Abb. 4.40: Auftragung $c_2/(c_1 \cdot r_A)$ als Funktion von $c_2/(c_1 \cdot I_{\text{eff}})$ bei der Propan-Oxidation in kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen

Wie bereits bei den Untersuchungen zum Einfluss der Eduktkonzentrationen auf die Oxidation von Alkanen und Alkenen deutlich wurde (s. Kap. 4.4.1 und 4.4.2), sollte man bei kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen höhere Konzentrationen an Partialoxidationsprodukten erwarten als bei Gasgemischen mit hohen Sauerstoffgehalten. Wie aus der Auftragung der Acetaldehyd- und Aceton-Konzentration gegen das Produkt von $c_1 \cdot c_2$ ersichtlich ist, hat die Lichtintensität keinen Einfluss auf die Menge an gebildetem Zwischenprodukt (s. Abb. 4.41 und 4.42). Jedoch erreicht man schon bei kleinen Werten von $c_1 \cdot c_2$ maximale Acetaldehyd- bzw. Aceton-Konzentrationen. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen könnte darin liegen, dass bei kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen durch die hohe Oberflächenbedeckung mit Edukt-Kohlenwasserstoffen die Desorption der Partialoxidationsprodukte gefördert wird.

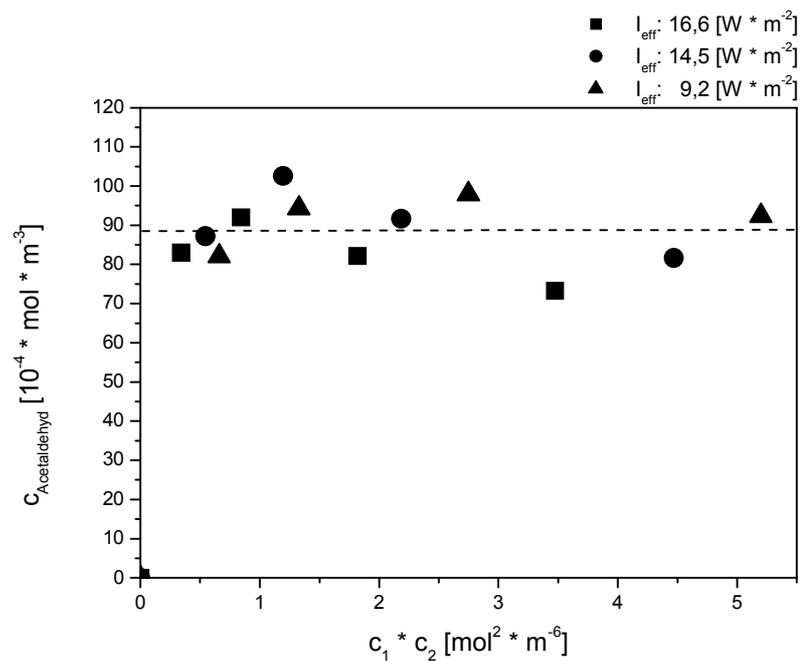


Abb. 4.41: Abhängigkeit der Partialoxidationsprodukt-Konzentration $c_{\text{Acetaldehyd}}$ im System Propen / Sauerstoff bei kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen vom Produkt $c_1 \cdot c_2$ bei unterschiedlichen Beleuchtungsstärken (Temp.: 48°C)

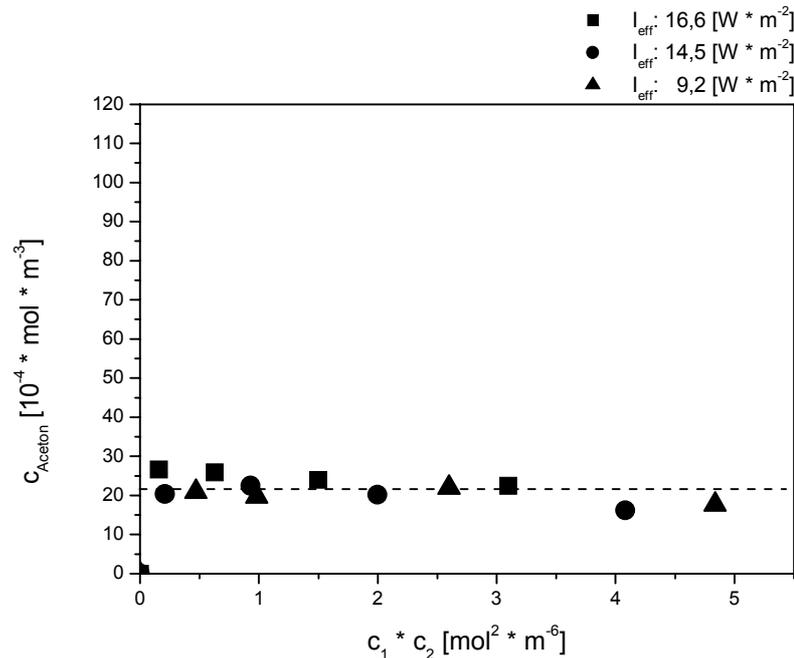


Abb. 4.42: Abhängigkeit der Partialoxidationsprodukt-Konzentration c_{Aceton} im System Propan / Sauerstoff bei kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen vom Produkt $c_1 \cdot c_2$ bei unterschiedlichen Beleuchtungsstärken (Temp.: 48°C)

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass der Einfluss der Eduktkonzentrationen und der Lichtintensität recht zufriedenstellend auf der Basis der in Kapitel 4.2 und 4.3 beschriebenen Mechanismen zu deuten ist. Zudem konnte belegt werden, dass das Zweipaar-Modell das Reaktionsgeschehen hinreichend genau beschreiben kann.

Entsprechend den oben vorgestellten Untersuchungen zum Einfluss der Lichtintensität auf die Reaktionsgeschwindigkeit fand auch Völker [1] bei der photokatalytischen Oxidation von Ammoniak mit Sauerstoff in einem Plattenreaktor einen linearen Zusammenhang zwischen der Lichtintensität und der Reaktionsgeschwindigkeit. Ebenfalls konnten Formenti et al [17] bei der Oxidation von iso-Butan mit Sauerstoff an belichtetem Titandioxid einen linearen Zusammenhang zwischen der Bildung an Aceton und der eingestrahlichten Lichtintensität nachweisen. Bei der Verwendung von Licht der Wellenlängen 270 bis 300 nm wurde pro eingestrahlttem Photon ein Aceton-Molekül gebildet.

Auch Pichat et al. [16, 19] konnten sowohl bei der photokatalytischen Oxidation von Ammoniak mit Sauerstoff als auch bei der Photooxidation von Propen mit Sauerstoff an Titandioxid eine lineare Abhängigkeit der Konvertierung von der Lichtintensität nachweisen. Des Weiteren geht aus Untersuchungen zur Totaloxidation von 300 ppm Propen an belichtetem Titandioxid in einem Rohrreaktor, durchgeführt von Kaviratna et al [20], hervor, dass die Propen-Konvertierung linear mit einer Neigung von 0,8 ansteigt.

Eine weitere Möglichkeit, eine Bestätigung für das Zweierpaar-Modell zu erbringen, ist die Untersuchung des Einflusses der Wellenlänge auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Untersuchungen werden im nachfolgendem Kapitel 4.7 diskutiert.

4.7 Einfluss der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes auf die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Oxidation von Propen und Propan

Ein anderer Weg, die Brauchbarkeit des vorgestellten Zweierpaar-Modells zu belegen, ist die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Lichtwellenlänge. Wie zuvor aufgezeigt werden konnte, ist die Anzahl der für die Reaktion notwendigen aktivierten Zweierpaare N_{12} , und somit die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von Zahl der absorbierten Photonen. Da jedoch nur solche Photonen ein Elektron/Loch-Paar generieren können, die vom Halbleiter absorbiert werden, hat das Absorptionsverhalten des Halbleiters einen maßgeblichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit photokatalytischer Prozesse.

Wie in Kapitel 2.1.3 dargelegt wurde, wird das Absorptionsverhalten des Photokatalysators von der Bandlückenenergie, sowie von der Partikelgröße des Halbleiters mitbestimmt.

Die Wellenlänge und damit die Energie der Photonen kann einen Einfluss auf den Energieinhalt der entstehenden Ladungsträger und somit auf die der Generierung eines Elektron/Loch-Paares nachfolgenden Reaktionsschritte der photokatalytischen Oxidation ausüben (s. Kap. 2.1.3).

Um den Einfluss der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes auf die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Oxidation von Propen und Propan im Plattenreaktor zu ermitteln, wurde die Versuchsanordnung, die zuvor bei der Ermittlung des Einflusses der Lichtintensität benutzt wurde (s. Kap. 4.6), modifiziert. In einem Abstand von 16,7 cm von der Katalysatorplatte wurde eine Blende eingesetzt, in deren Mittelpunkt Langpassfilter der Fa. Schott (5 cm x 5 cm) plaziert werden konnten. Um hinreichend hohe Lichtintensitäten auf der Katalysatorplatte zu erzielen, wurde für diese Versuchsreihe eine 1000 Watt UV-Lampe des Typs HPA 1000 / 20 der Fa. Philips eingesetzt. Sie zeigt ein vergleichbares Strahlungsspektrum wie die Lampe HPA 400 s. Für weitere Angaben zu dieser Lampe siehe Tab. 3.3. Die Lampe wurde in einem Abstand von 28 cm von der Katalysatorplatte installiert. Somit war es möglich, die thermisch instabilen Langpassfilter vor der starken Infrarotstrahlung der Lampe zu schützen. Die

Geometrie der Lampe erlaubte es, den größten Teil der 10 cm x 15 cm großen Katalysatorplatte auszuleuchten.

Die eingesetzten Langpassfilter lassen nur Licht längerer Wellenlänge als der Nennwellenlänge passieren. Diese Filter sind durch die sog. Grenzwellenlänge $T_{50\%}$ gekennzeichnet, bei der sie nur noch 50 % Transmission aufweisen. Beispielsweise lässt ein Filter mit der Nennwellenlänge von 400 nm alles Licht der Wellenlänge größer oder gleich 400 nm passieren. Dabei erstreckt sich der Übergangsbereich dieser Filter zwischen der Transmission und der Totalabsorption des eingestrahnten Lichts über einen Wellenlängenbereich von 30 bis 50 nm. Für die folgenden Untersuchungen wurden Filter mit den Grenzwellenlängen 320 nm, 345 nm, 360 nm, 385 nm, 400 nm und 420 nm eingesetzt. Für die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit bei 300 nm wurde kein Filter benutzt, sondern das Transmissionsverhalten der Duran-Glasscheibe im Reaktor ausgenutzt. Nach dem in Kapitel 3.8 zur Bestimmung der effektiven Lichtintensität erläuterten Auswertverfahren wurde auch hier die Lichtintensität und Lichtverteilung auf der Katalysatorplatte ermittelt (s. Kap. 3.8). Im Unterschied zu dem dort vorgestellten Auswertverfahren, wurde hier die gemittelten Spektren im Wellenlängenintervall von 280 bis 420 nm integriert. Subtrahiert man nun zwei aufeinanderfolgende Spektren voneinander, so erhält man Bandspektren. Aus der Abbildung 4.43 wird deutlich, dass diese Bandspektren nicht sehr scharf sind. Da man diesen Bändern keinen definierten Wellenlängenbereich zuordnen kann, wurde für die weitere Auswertung die $T_{50\%}$ Nenngrenzwellen des Herstellers herangezogen. Aus der Mittelung der $T_{50\%}$ Nenngrenzwellen zweier benachbarter Filter ergibt sich so ein Richtwert für die berechneten Bandspektren. Somit wurden dann Reaktionsgeschwindigkeiten für die Wellenlängen 310 nm, 332.5 nm, 352.5 nm, 372.5 nm, 392.5 nm und 410 nm bestimmt. Die diesen Wellenlängen zugeordneten Bandpassfilter sind in der nachfolgenden Grafik (Abb. 4.43) zu sehen.

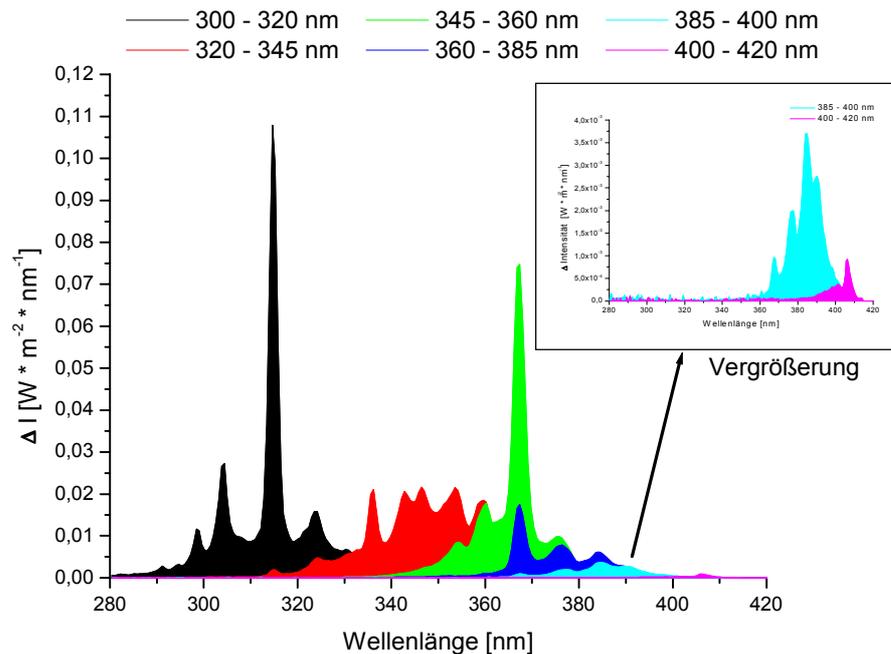


Abb. 4.43: *Ermittelte Bandspektren als Auftragung von ΔI gegen die Lichtwellenlänge*

Das vorgestellte Auswertverfahren ist mit einer Unsicherheit behaftet, so dass lediglich eine qualitative Aussage bezüglich des Einflusses der Lichtwellenlänge auf die Reaktionsgeschwindigkeit dargelegt werden konnte.

Um die Brauchbarkeit des Zweierpaar-Modells weiter zu untermauern, wurde schließlich die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der eingestrahlten Lichtwellenlänge bei der Oxidation von Propan und Propen in sauerstoffreichen Gemischen auf dem Plateau der Funktion $r_{AI} = r_{AI}(c_1 \cdot c_2)$ untersucht. Um den berechneten Bandpassfiltern die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit zuzuordnen zu können, werden die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten zweier benachbarter Langpassfilter voneinander subtrahiert.

Da die Lichtintensitäten trotz der Verwendung der leistungsstarken 1000 Watt Lampe nur sehr gering sind, wurden die Messungen bei einer Temperatur von 79 °C durchgeführt, um so hinreichend große Umsätze zu erzielen.

Wie die in Kapitel 4.6 beschriebenen Messungen zur Abhängigkeit von der Lichtintensität zeigen, wird die Plateau-Höhe von der Lichtintensität, d.h. der Zahl der

absorbierten Photonen pro Katalysatoroberfläche, festgelegt. Dem Mechanismus entsprechend sollte die Höhe allerdings auch von der Energie der Photonen, d.h. der Lichtwellenlänge, abhängen. Es ist zu erwarten, dass energiereiche Photonen für die Initiierung bzw. Beschleunigung der Oxidationsreaktionen deshalb weniger geeignet sind, weil sie sich sehr schnell um einige Gitterkonstanten vom Entstehungsort des Ladungspaars entfernen. Die für die Reaktion günstige Konstellation aus aktiviertem Sauerstoff, adsorbiertem Kohlenwasserstoff und dem zur Umsetzung erforderlichen Loch ist dann nicht optimal gegeben. Um es klassisch zu sagen: der Geometriefaktor ist ungünstig.

Trägt man die ermittelten Differenzreaktionsgeschwindigkeiten Δr_{AI} als Funktion der Wellenlänge auf, so ergeben sich für die Photooxidation von Propen und Propan folgende Messkurven (Abb. 4.44 und 4.45):

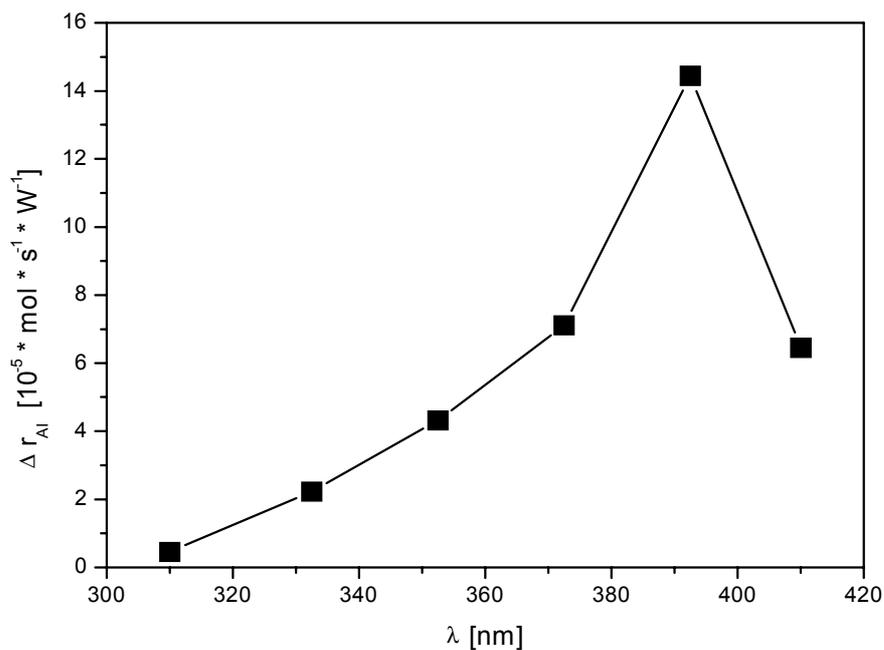


Abb. 4.44: Abhängigkeit von Δr_{AI} von der Wellenlänge λ (HPA 1000/20; Temp.: 79°C) bei der Propan-Oxidation

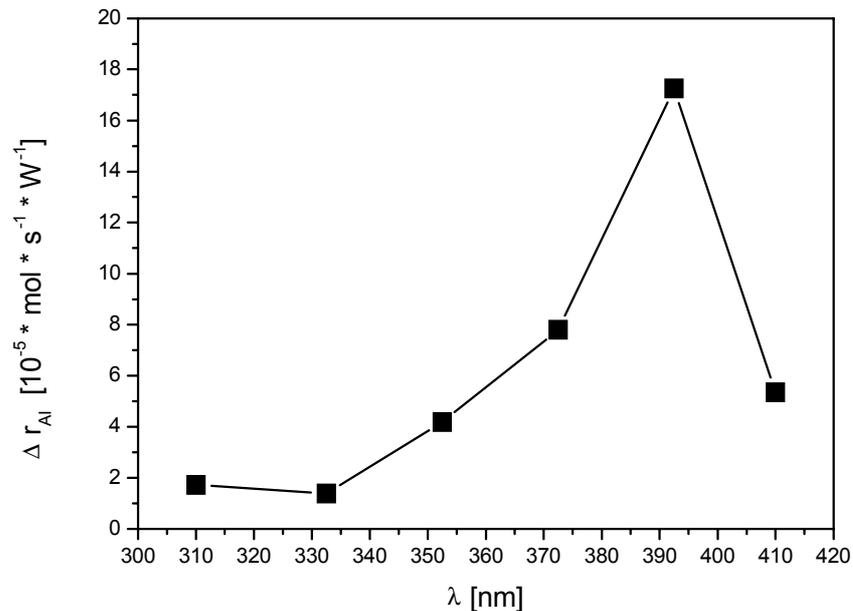


Abb. 4.45: *Abhängigkeit der Geschwindigkeit Δr_{AI} von der Wellenlänge λ (HPA 1000/20; Temp.: 79°C) bei der Propen-Oxidation*

Danach ist sowohl im Fall der Propan- wie auch der Propen-Oxidation Licht der Wellenlänge in der Nähe der Absorptionskante ($\lambda = 390$ nm) tatsächlich für die Reaktionen besonders effektiv. Somit kann mit diesem Auswertungsverfahren die Tendenz bestätigt werden, das Licht bandkantenäquivalenter Energie förderlich für die Photoreaktionen ist.

Mit ESR-Messungen konnten M. Formenti et al [18, 21, 22] bei der photokatalytischen Reaktion von iso-Butan mit Sauerstoff nachweisen, dass Sauerstoff, der an der Oberfläche adsorbiert ist, die Leitungsbandelektronen als O^{2-} -Spezies stabilisiert. Bei diesem Experiment wurde der Einfluss der Lichtwellenlänge im Bereich von 290 bis 575 nm auf die Menge an chemisorbierten O^{2-} -Spezies ermittelt (s. Abb. 4.46). Es wird deutlich, dass die Menge an dieser Sauerstoff-Spezies bei einer Wellenlänge von 390 nm maximal ist.

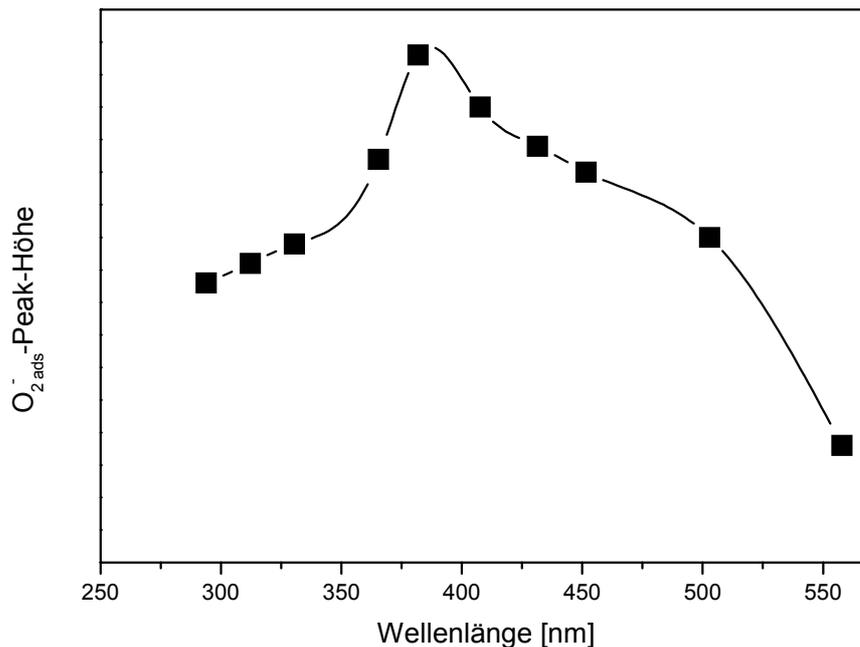


Abb. 4.46: $O_{2 ads}^-$ -Konzentration am Anatas nach 1h Belichtung (O_2 -Druck $10^{-4} \cdot N \cdot m^{-2}$) ermittelt als Funktion der Wellenlänge [18]

Auch oberhalb von 420 nm wird noch immer O_2^- -Spezies detektiert, jedoch konnte in diesem Wellenlängenbereich keine Reaktion des iso-Butans mit Sauerstoff mehr nachgewiesen werden. Der Autor führt die Bildung der O_2^- -Spezies bei einer Lichtenergie, die größer als die Bandkantenenergie (> 390 nm) ist, auf Donor-Verunreinigungen im Halbleitermaterial zurück, von denen aus Elektronen in das Leitungsband generiert werden. Jedoch fehlen so die für die Reaktion notwendigen Defektelektronen im Valenzband. Folglich ist dann keine Reaktion mehr mit dem iso-Butan möglich.

Auch diese Messungen bestätigen das Zweierplatz-Modell. Zusammenfassend kann man festhalten, dass die postulierten Reaktionsmechanismen und die damit hergeleiteten Kinetiken der Alkan- und Alken-Oxidation die durchgeführten Messungen zufriedenstellend beschreiben.

Eine weitere Möglichkeit das Zweierplatz-Konzept zu untermauern, ist die Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Geschwindigkeit der photokatalytischer Reaktionen. Siehe hierzu Kapitel 4.8.

4.8 Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Oxidation von Propen und Propan

Um den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Oxidation von Propen und Propan zu untersuchen, wurde die Reaktortemperatur bei sauerstoff- und kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen im Temperaturintervall von 36 – 114 °C variiert. Tiefere und höhere Temperaturen waren dabei aus apparativen Gründen nicht einstellbar.

Bei der klassischen heterogenen Gas-Feststoff-Katalyse gilt nach der von van't Hoff aufgestellten Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel (RGT-Regel), dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung von 10 K verdoppelt. Wendet man diese Regel auf die hier durchgeführten Messungen an, so sollte demnach eine Temperaturerhöhung von 36 auf 100 °C eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit um ca. den Faktor 100 bewirken. In den beiden folgenden Grafiken 4.47 und 4.48 ist die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Produkts $c_1 \cdot c_2$ bei der Photooxidation von Propan und Propen in sauerstoffreichen Gasgemischen für die Temperaturen 36, 71, 98 und 114 °C aufgetragen.

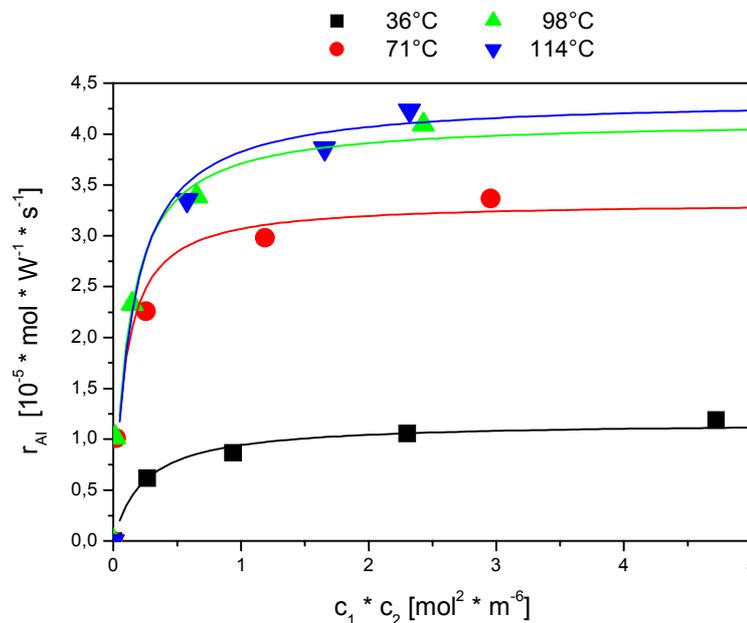


Abb. 4.47: Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Propan-Oxidation in sauerstoffreichen Gasgemischen vom Produkt von $c_1 \cdot c_2$ bei verschiedenen Temperaturen

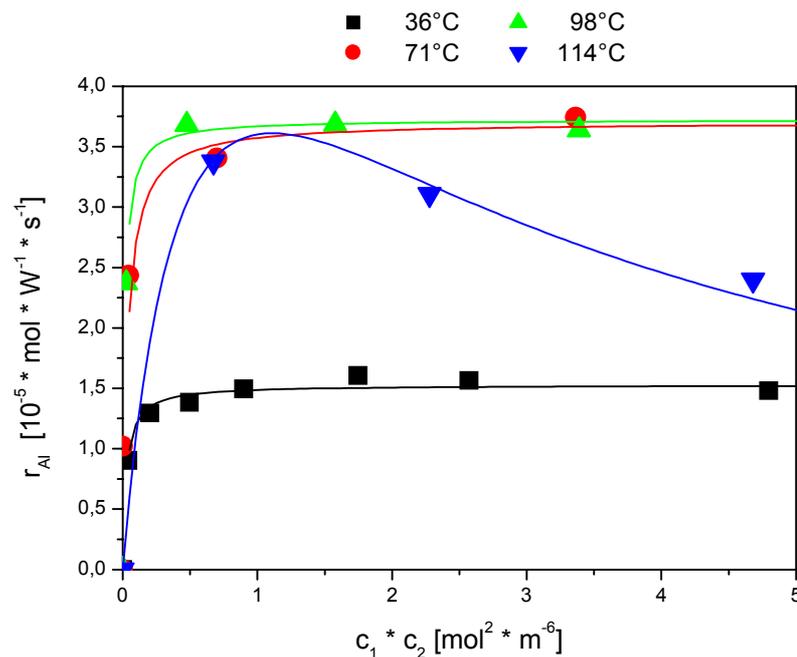


Abb. 4.48: Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Propen-Oxidation in sauerstoffreichen Gasgemischen vom Produkt von $c_1 \cdot c_2$ bei verschiedenen Temperaturen

Aus diesen Darstellungen geht hervor, dass die Geschwindigkeit der Propenoxidation bei einer Temperaturerhöhung von 36 auf 98 °C nur um den Faktor 2,5 und bei der Propanoxidation nur um den Faktor 3,9 zunimmt. Das bedeutet, dass der verwendete Photokatalysator (TiO_2) in dem betrachteten Temperaturintervall nicht thermisch aktiviert werden kann. Viel mehr hindert eine weitere Erhöhung der Temperatur sogar die Reaktion, so dass ab einer Temperatur von 114 °C die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch eine weitere Erhöhung der Temperatur gesteigert werden kann (s. Abb. 4.47 und 4.48). Insbesondere bei der Propenoxidation ist auffällig, dass die Messkurve bei dieser hohen Temperatur bei zunehmenden Kohlenwasserstoffkonzentrationen ein Maximum durchläuft.

In den folgenden Untersuchungen wird bei Temperaturen von 36 bis 114 °C der Kohlenwasserstoffgehalt (Propen und Propan) im Zulauf des Reaktors konstant gehalten und der Sauerstoffpartialdruck variiert. Die beiden folgenden Darstellungen 4.49 und 4.50 zeigen die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion des Produkts $c_1 \cdot c_2$.

Betrachtet man zunächst die Propanoxidation, so wird aus der nachfolgenden Grafik (vgl. Abb. 4.49) deutlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Temperatur bis auf 98 °C zunächst zunimmt. Eine weitere Steigerung der Temperatur führt zu keiner weiteren Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Auffällig bei der Darstellung dieser Ergebnisse ist, dass sich mit zunehmender Temperatur der Kurvenverlauf ändert. Bis zu einer Temperatur von 71 °C zeigen die Messkurven den typischen Verlauf einer Sättigungsfunktion. Bei höheren Temperaturen weisen die Messkurven einen immer stärker ausgebildeten sigmuiden Kurvenverlauf auf.

Diese Tendenz ist im Fall der Propenoxidation in kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen noch deutlicher erkennbar. Allem Anschein nach ist ein hinreichend

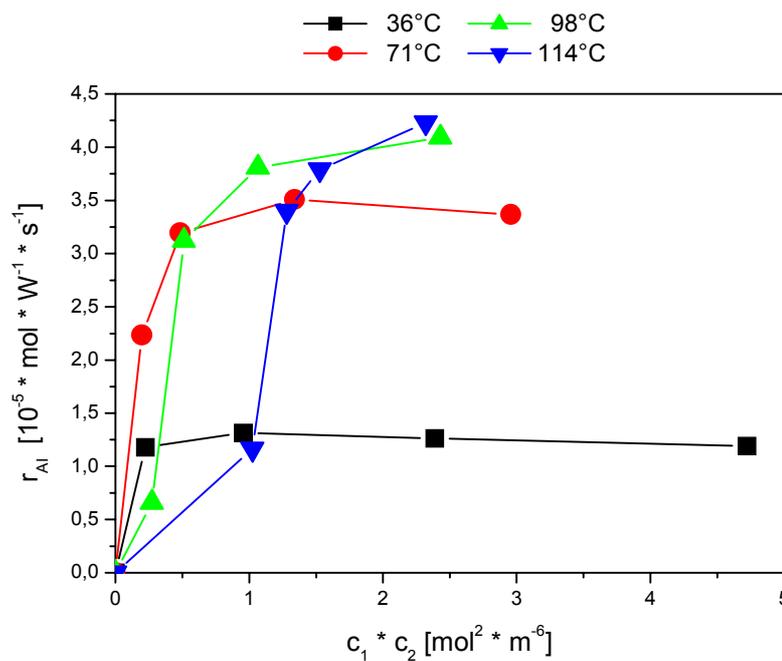


Abb. 4.49: Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Propan-Oxidation in kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen vom Produkt von $c_1 \cdot c_2$ bei verschiedenen Temperaturen

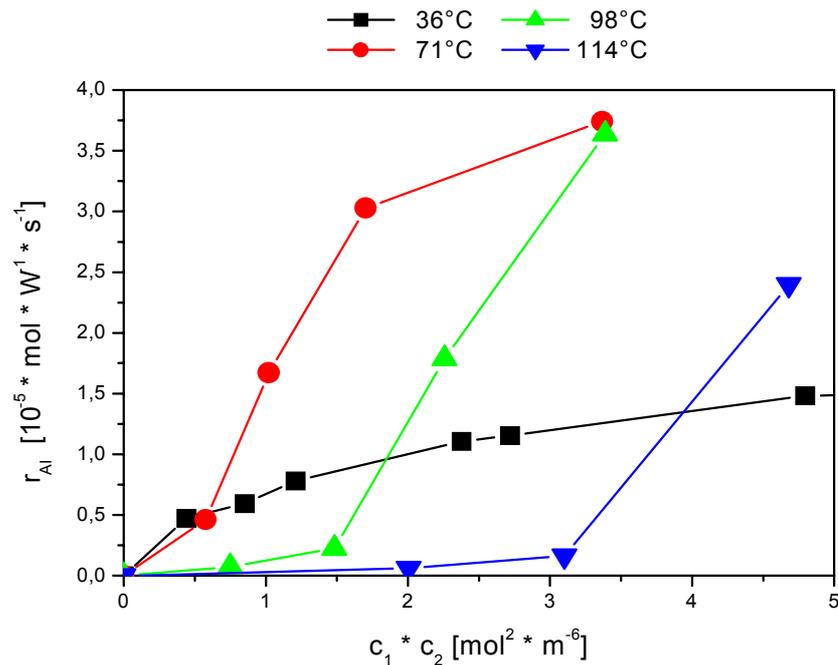


Abb. 4.50: Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Propen-Oxidation in kohlenwasserstoffreichen Gasmischen vom Produkt von $c_1 \cdot c_2$ bei verschiedenen Temperaturen

hoher Sauerstoffpartialdruck notwendig, um den Oxidationsprozess zu initiieren. Mit zunehmender Temperatur liegt immer weniger physisorbierter Sauerstoff auf der Halbleiteroberfläche vor, so dass sich die „Zündung“ der Reaktion zu höheren $c_1 \cdot c_2$ -Werten hin verschiebt. Bedenkt man, dass nach den hier vorgestellten Zeitgesetzen zur Photooxidation von Kohlenwasserstoffen sowohl die Geschwindigkeitskonstante k , die Physisorptions- und Photoadsorptionskoeffizienten b_i und b_i^* als auch die Parameter A , A^* und χ temperaturabhängig sind, so überrascht es nicht, dass die vorgestellten Messergebnisse nicht nach dem klassischen Arrhenius-Ansatz auszuwerten sind.

Um die Ausbeute von Partialoxidationsprodukten bei der Photooxidation von Propen und Propan zu erhöhen, liegt der Gedanke nahe, die Reaktionen bei höheren Temperaturen durchzuführen und damit die adsorbierte Menge an Zwischenprodukten zu reduzieren. Nachfolgend sind die Ergebnisse solcher Untersuchungen aufgeführt. In der Tat wird durch die Erhöhung der Reaktions-

temperatur die Ausbeute an Aceton und Acetaldehyd gesteigert. Jedoch wird auch an diesen Beispielen der komplexe Einfluss der Temperatur deutlich.

Allem Anschein nach werden die beim ersten Angriff des Sauerstoffs auf den Kohlenwasserstoff gebildeten Zwischenprodukte zu schnell verbrannt, um sich ins Adsorptionsgleichgewicht zu setzen. Der Gedanke liegt nahe, die Reaktionen bei höheren Temperaturen durchzuführen und damit die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts zu beschleunigen. In der Tat beobachtet man, dass die Ausbeute an Partialoxidationsprodukten bei der Photooxidation von Propan und Propen mit zunehmender Temperatur sowohl in sauerstoffreichen als auch in kohlenwasserstoffreichen Reaktionsgemischen zunimmt. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur wirkt sich aber bei der Oxidation von Propan und Propen verschieden aus. Trägt man die Acetaldehydkonzentration bei verschiedenen Temperaturen gegen das Produkt $c_1 \cdot c_2$ auf, so beobachtet man bei der Propenoxidation bei Sauerstoffüberschuss, dass die Menge an gebildetem Acetaldehyd bei einer Temperaturerhöhung von 36 auf 71 °C zunimmt. Eine weitere Temperatursteigerung auf 114 °C bewirkt jedoch keine weitere Steigerung der Ausbeute (s. Abb. 4.51).

Im Falle der Propanoxidation findet man eine vergleichbare Zunahme der Bildung an Aceton bei einer Temperaturerhöhung von 36 auf 98 °C. Bei einer Reaktionstemperatur von 114 °C kann jedoch kein Aceton mehr detektiert werden (s. Abb. 4.52). Sowohl bei der Propen- als auch bei Propanoxidation mit Sauerstoffüberschuss verlaufen die Messkurven mit zunehmender Kohlenwasserstoffkonzentration linear.

Da die Ausbeute an Partialoxidationsprodukten bei Temperaturerhöhung limitiert ist, deutet darauf hin, dass zwar zunächst die Desorption der polaren Produkte gefördert, gleichzeitig aber auch die Weiterreaktion der Zwischenprodukte zu CO₂ und Wasser gesteigert wird.

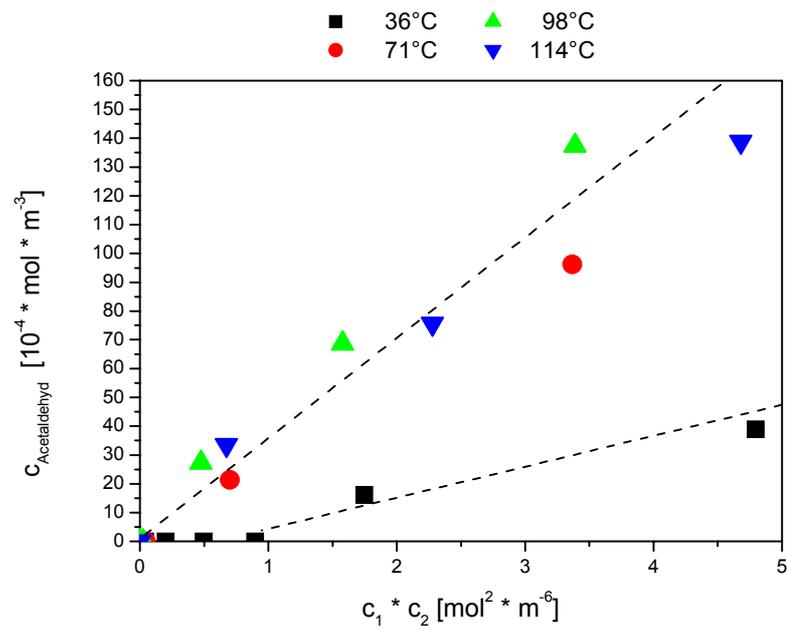


Abb. 4.51: Abhängigkeit der Partialoxidationsprodukt-Konzentration $c_{\text{Acetaldehyd}}$ im System Propen / Sauerstoff bei sauerstoffreichen Gasmischungen vom Produkt $c_1 \cdot c_2$ bei verschiedenen Temperaturen

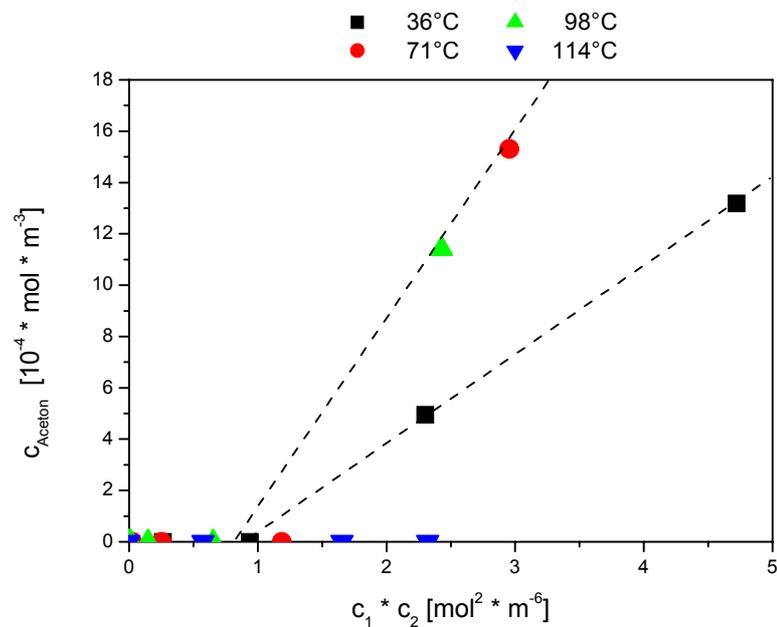


Abb. 4.52: Abhängigkeit der Partialoxidationsprodukt-Konzentration c_{Aceton} im System Propan / Sauerstoff bei sauerstoffreichen Gasmischungen vom Produkt $c_1 \cdot c_2$ bei verschiedenen Temperaturen

Analog den Messergebnissen zum Einfluss der Eduktkonzentrationen auf die Partialoxidationsprodukte sollte man größere Mengen an Acetaldehyd bzw. Aceton auch nur bei relativ geringen Sauerstoffgehalten im Reaktionsgas finden. Auch unter diesen Reaktionsbedingungen findet man ein unterschiedliches Verhalten für die Oxidation von Propen und Propan. Zwar wird im Fall der Propenoxidation die Menge an Acetaldehyd mit zunehmender Temperatur erhöht, jedoch zeigt sich bei der Auftragung der Acetaldehydkonzentration gegen das Produkt $c_1 \cdot c_2$ eine Änderung der Kurvenverläufe bei höherer Temperatur (s. Abb. 4.53). So findet man wie bei der Totaloxidation bei Temperaturen bis 71 °C die typischen Kurvenverlauf von Sättigungsfunktionen. Oberhalb dieser Temperatur beobachtet man jedoch einen sigmuiden Verlauf.

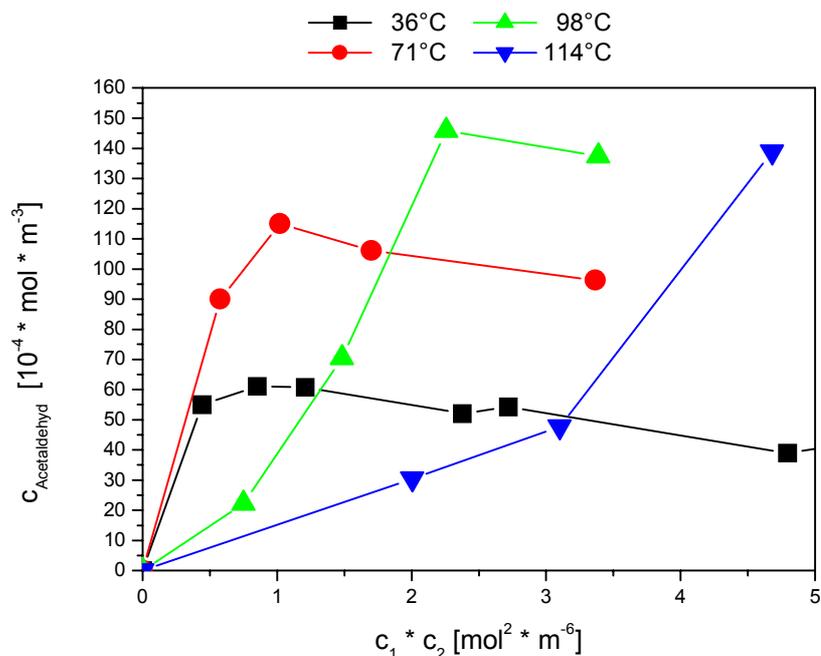


Abb. 4.53: Abhängigkeit der Partialoxidationsprodukt-Konzentration $c_{\text{Acetaldehyd}}$ im System Propen / Sauerstoff bei kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen vom Produkt $c_1 \cdot c_2$ bei verschiedenen Temperaturen

Betrachtet man die bei kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen erhaltenen Messkurven der Propanoxidation, so weist eine entsprechende Auftragung der Acetonkonzentration gegen das Produkt $c_1 \cdot c_2$ lediglich die beschriebenen Sättigungsfunktionen auf (s. Abb. 4.54). Auffällig hierbei ist jedoch, dass mit

zunehmender Temperatur die Ausbeute an Aceton abnimmt. Oberhalb von 98 °C kann kein Aceton mehr im Abgasstrom gefunden werden.

Dieses unterschiedliche Verhalten von Propen und Propan bestätigt die Annahme, dass hier unterschiedliche Reaktionsmechanismen die Ursache für die gefundenen Ergebnisse sind.

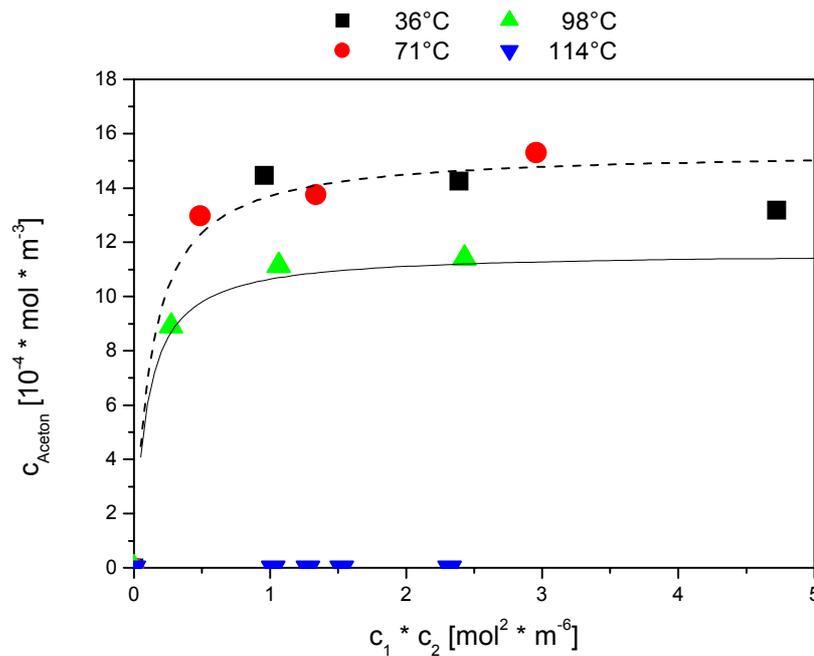


Abb. 4.54: Abhängigkeit der Partialoxidaionsprodukt-Konzentration c_{Aceton} im System Propan / Sauerstoff bei sauerstoffreichen Gasmischen vom Produkt $c_1 \cdot c_2$ bei verschiedenen Temperaturen

Zusammenfassend kann man an dieser Stelle festhalten, dass die Änderung der Temperatur sehr wohl einen Einfluss auf die Photooxidation von Alkenen und Alkanen hat. Jedoch wirkt sich die Temperaturänderung unterschiedlich auf die Total- und die Partialoxidation aus. Die gezeigten Messkurven belegen, dass der Temperatureinfluss sehr komplex und mit den bisherigen Untersuchungen nicht ohne weiteres zu klären ist.

Ein Möglichkeit genauere Aussagen über den Temperatureinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Oxidation von Alkanen und Alkenen zu erhalten, könnte das Studium der temperaturabhängigen Parameter (k , b_i , b_i^* , A , A^* und χ) mittels Computersimulation sein.

Bei der Photooxidation von Ammoniak mit Sauerstoff an belichtetem Anatas stellte Völker [1] fest, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich von 20 – 55 °C linear mit der Temperatur zunimmt und sich bei höheren Temperaturen einem Grenzwert nähert.

Formenti et al. [18] konnten bei Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Photooxidation von iso-Butan an belichtetem Titandioxid mittels ESR-Messungen feststellen, dass die Menge an der gebildeten reaktiven O^2 -Spezies im Temperaturintervall von 25 bis 110 °C konstant ist. Bei höheren Temperaturen konnte kein O^2 -Spezies mehr gefunden werden. Mit dem Fehlen des aktivierten Sauerstoffs nahm auch der Umsatz des iso-Butans bei 110 °C ab. Bei einer Temperatur von 150 °C erlag die Reaktion gänzlich. Auch Untersuchungen von Vorontsov et al. [46] zur photokatalytischen Acetonoxidation zeigen einen maximalen Umsatz bei etwa 90 °C. Oberhalb dieser Temperatur bricht der Acetonumsatz stark ein. Avila et al. [47] beobachteten einen maximalen Umsatz der Trichlorethylen- und Toluol-Oxidation an einem Monolithreaktor unter Belichtung erst bei einer Temperatur von 130 °C.

4.9 Einfluss der Eduktkonzentrationen auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der photokatalytischen Oxidation von Propen und Propan im Flugstaub-wolkenreaktor

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die photokatalytische Oxidation von Alkenen und Alkanen in einem Plattenreaktor studiert. Neben dem Einfluss der Eduktkonzentrationen wurde auch der der Temperatur, der Lichtwellenlänge und Intensität auf die Reaktionsgeschwindigkeit studiert und ein kinetisches Modell hergeleitet. Dieser Reaktor war für das Studium der Kinetik aufgrund seiner definierten Bedingungen besonders geeignet. Im weitesten Sinne kann der Plattenreaktor als „idealer Photoreaktor“ betrachtet werden.

Im weiteren soll nun überprüft werden, in wie weit sich das für den Plattenreaktor entwickelte kinetische Zweierplatz-Modell auf einen anderen Photoreaktor übertragen lässt. Daher wird im folgenden qualitativ der Einfluss der Eduktkonzentrationen auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Propen und Propanoxidation bei dem Betrieb einer zirkulierenden Wirbelschicht untersucht.

Dazu wurde der in Kapitel 3.1.2.2 beschriebene Flugstaubwolkenreaktor verwendet. Für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten wurde die Stoffbilanzgleichung eines idealen Rührkesselreaktors herangezogen.

Da es zweckmäßig ist, die Reaktionsgeschwindigkeiten auf die eingesetzte Katalysatormasse zu beziehen, werden die in Kapitel 4.5.3 ermittelten kinetischen Gleichungen durch die Einführung eines neuen Parameters M , der A^* ersetzt, modifiziert. So steht M im folgenden für

$$M = A^* \cdot m_K \quad (4.46)$$

wobei m_K die eingesetzte Katalysatormasse ist. Daraus folgen dem Plattenreaktor analoge Geschwindigkeitsgesetze für sauerstoff- und kohlenwasserstoffreiche Gasmische bei der Oxidation von Alkenen und Alkanen in der Wirbelschicht. Für die vier Grenzfälle ergeben sich somit Geschwindigkeitsgesetze, die in der nachfolgenden Tabelle 4.4 zusammengefasst sind.

Alkene			Alkane	
R.B.	Geschwindigkeitsgesetz	Gl.	Geschwindigkeitsgesetz	Gl.
O₂-reich:	$r_M = k \cdot \frac{M \cdot I_{eff}}{N_A} \cdot \frac{A_1 \cdot c_1 \cdot c_2}{(A \cdot I_{eff} + A_1 \cdot c_1 \cdot c_2)}$	(4.47)	$r_M = k \cdot \frac{M \cdot I_{eff}}{N_A} \cdot \frac{A_2 \cdot \frac{c_1}{c_2}}{\left(A \cdot I_{eff} + A_2 \cdot \frac{c_1}{c_2} \right)}$	(4.48)
KW-reich:	$r_M = k \cdot \frac{M \cdot I_{eff}}{N_A} \cdot \frac{A_3 \cdot \frac{c_2}{c_1}}{\left(A \cdot I_{eff} + A_3 \cdot \frac{c_2}{c_1} \right)}$	(4.49)	$r_M = k \cdot \frac{M \cdot I_{eff}}{N_A} \cdot \frac{A_4 \cdot \frac{c_2}{c_1}}{\left(A \cdot I_{eff} + A_4 \cdot \frac{c_2}{c_1} \right)}$	(4.50)

Tab. 4.4: Geschwindigkeitsgesetze für die Oxidation von kohlenwasserstoff- und sauerstoffreiche Gasgemische für Alkane und Alkene im Flugstaubwolkenreaktor

Um den Einfluss der Kohlenwasserstoffkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Propen- und Propan-Oxidation durch Sauerstoff zu ermitteln, wurde eine Messreihe durchgeführt, bei der Sauerstoff als Überschusskomponente im Zulauf ($c_1^0 = 8,9 \cdot 10^{-2} - 7,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $c_2^0 = 8,9 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$) des Reaktors eingesetzt wurde. Trägt man nun die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Produkts $c_1 \cdot c_2$ auf, so erhält man den Kurvenverlauf, der in Abbildung 4.55 zu sehen ist.

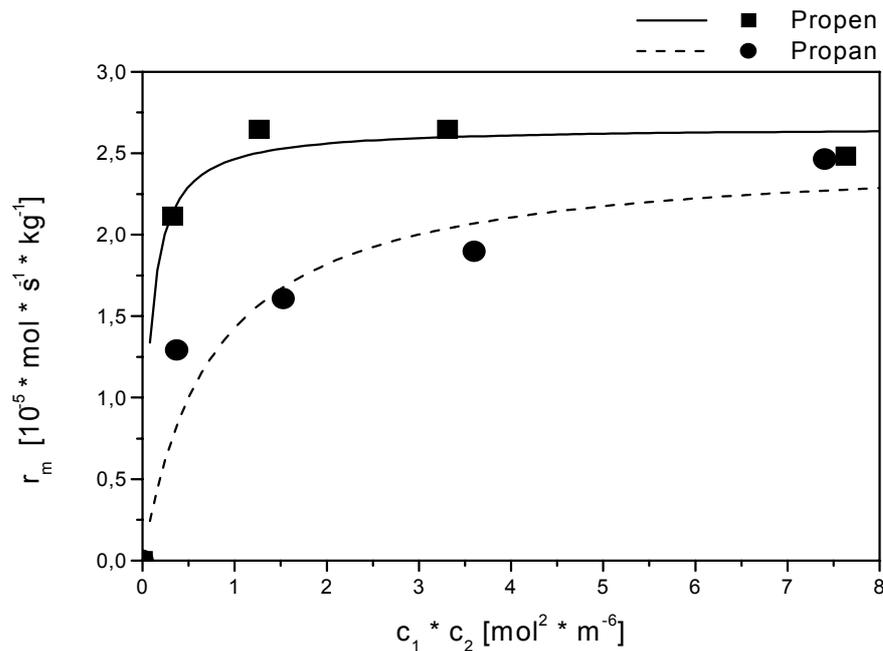


Abb. 4.55: Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Propen- und Propan-Oxidation in sauerstoffreichen Gasmischungen (Temp.: 63°C)

Analog den Ergebnissen bei der Oxidation von Propen und Propan bei sauerstoffreichen Gasmischungen im Plattenreaktor steigt die Reaktionsgeschwindigkeit bei geringen Konzentrationen von Propen stärker an als bei Propan. Dabei erreicht das Propen, wie im Plattenreaktor, eine um ca. 20 % höhere Reaktionsgeschwindigkeit als das Propan. Das bedeutet, dass sich bei Verbrennung dieser Kohlenwasserstoffe auch im Flugstaubwolkenreaktor der Einfluss der Doppelbindung des Propens bemerkbar macht und somit die zuvor aufgestellten Reaktionsmechanismen bestätigt werden.

Auf Grundlage dieser Reaktionsmechanismen wurden die oben aufgeführten Zeitgesetze hergeleitet. Um zu überprüfen, ob die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten diesen folgen, trägt man nun für den Fall der Propenoxidation $(c_1 \cdot c_2)/r_M$ gegen $c_1 \cdot c_2$ und im Fall der Propanoxidation $c_1/(c_2 \cdot r_M)$ gegen c_1/c_2 auf.

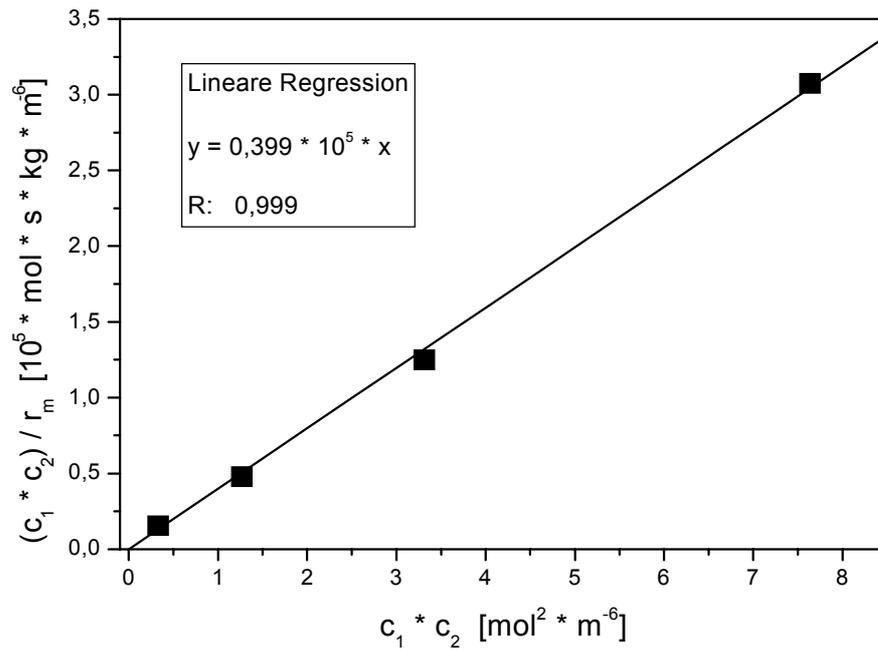


Abb. 4.56: Auftragung $(c_1 \cdot c_2) / r_M$ als Funktion von $c_1 \cdot c_2$ für die Oxidation von Propan in sauerstoffreichen Gasgemischen

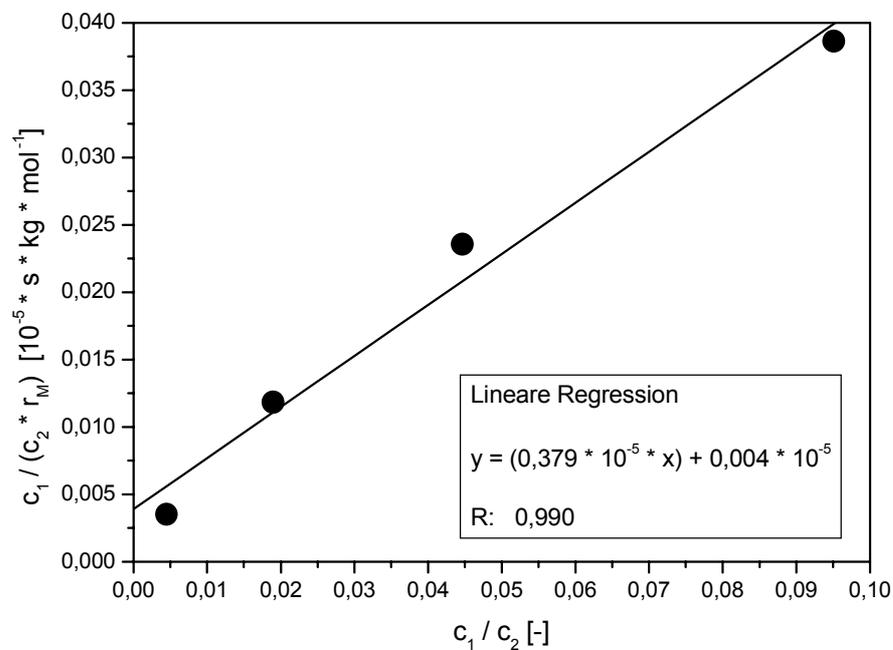


Abb. 4.57: Auftragung $c_1 / (c_2 \cdot r_M)$ als Funktion von c_1 / c_2 für die Oxidation von Propan in sauerstoffreichen Gasgemischen

Wie die Abbildungen 4.56 und 4.57 verdeutlichen, lässt sich die photokatalytische Oxidation von Propen und Propan durch Sauerstoff in einer zirkulierenden Wirbelschicht unter den genannten Reaktionsbedingungen mit Hilfe der Zeitgesetzgleichung 4.47 und 4.48 beschreiben.

Im weiteren werden Reaktionsbedingungen gewählt, bei denen der Kohlenwasserstoffgehalt im Gasgemisch hoch ist. Trägt man nun das Produkt $c_1 \cdot c_2$ gegen die Reaktionsgeschwindigkeit der untersuchten Substanzen auf, so sollte man aufgrund der beim Plattenreaktor gewonnenen Erfahrungen erwarten, dass im Fall des Propens die Kurve der Funktion $r_M = r_M(c_1 \cdot c_2)$ für geringe Sauerstoffkonzentrationen flacher verläuft als bei sauerstoffreichen Gasgemischen. Bei dem Einsatz von Propan hingegen sollte schon bei kleinen Werten von $c_1 \cdot c_2$ die maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden (s. Abb. 4.58).

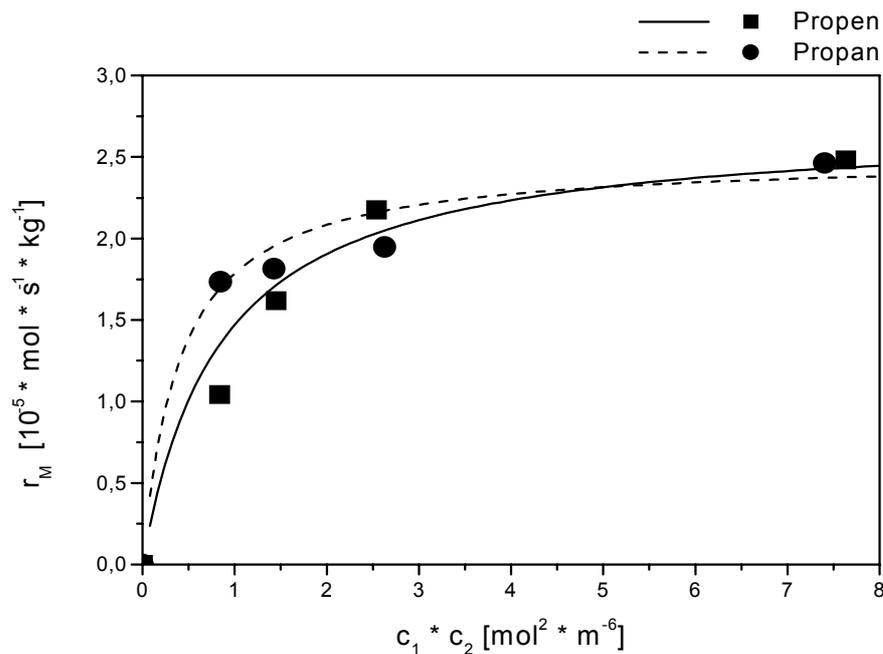


Abb. 4.58: Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Propen- und Propan-Oxidation in kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen (Temp.: 63°C)

Wie man der Abbildung 4.58 entnehmen kann, bestätigt sich der vorhergesagte Kurvenverlauf sowohl für das Propen als auch für das Propan.

Um nun eine Bestätigung für die aufgestellten Zeitgesetze bei kohlenwasserstoffreichen Gasmischen zu erhalten, sollte die Auftragung von $c_2/(c_1 \cdot r_M)$ gegen c_2/c_1 in beiden Fällen eine Gerade ergeben, auf der sämtliche Messpunkte liegen (s. Abb. 4.59).

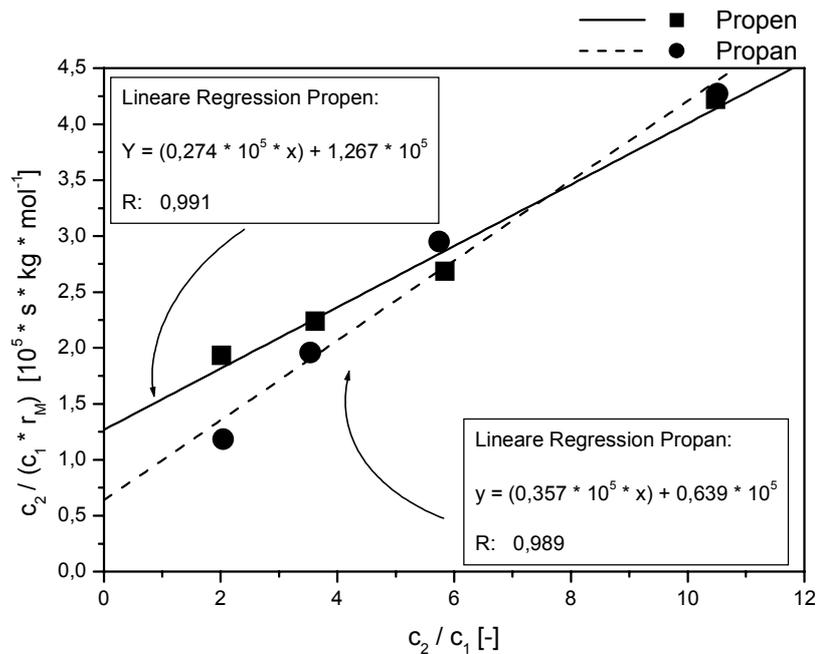


Abb.4.59: Auftragung $c_2/(c_1 \cdot r_M)$ als Funktion von c_2/c_1 für die Oxidation von Propen und Propan in kohlenwasserstoffreichen Gasmischen

Tatsächlich lässt sich durch die obige Auftragung (s. Abb. 4.59) die Brauchbarkeit der aufgestellten Geschwindigkeitsgesetze (s. Gl. 4.49 und 4.50) bestätigen.

Wie bei dem Einsatz des Plattenreaktors konnte als einziges Partialoxidationsprodukt bei der Propenoxidation Acetaldehyd und bei der Propanoxidation Aceton gefunden werden. In den Abbildungen 4.60 und 4.61 sind die ermittelten Acetaldehyd- und Acetonkonzentrationen als Funktion des Produkts $c_1 \cdot c_2$ abgetragen.

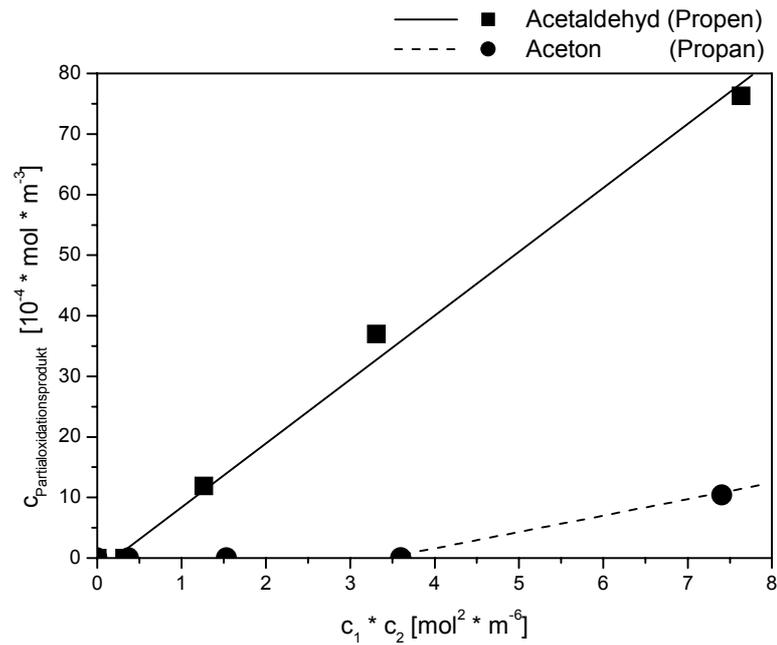


Abb. 4.60: Abhängigkeit der Partialoxidationsprodukt-Konzentrationen $c_{\text{Acetaldehyd}}$ und c_{Aceton} vom Produkt $c_1 \cdot c_2$ in sauerstoffreichen Gasgemischen (Temp.: 63°C)

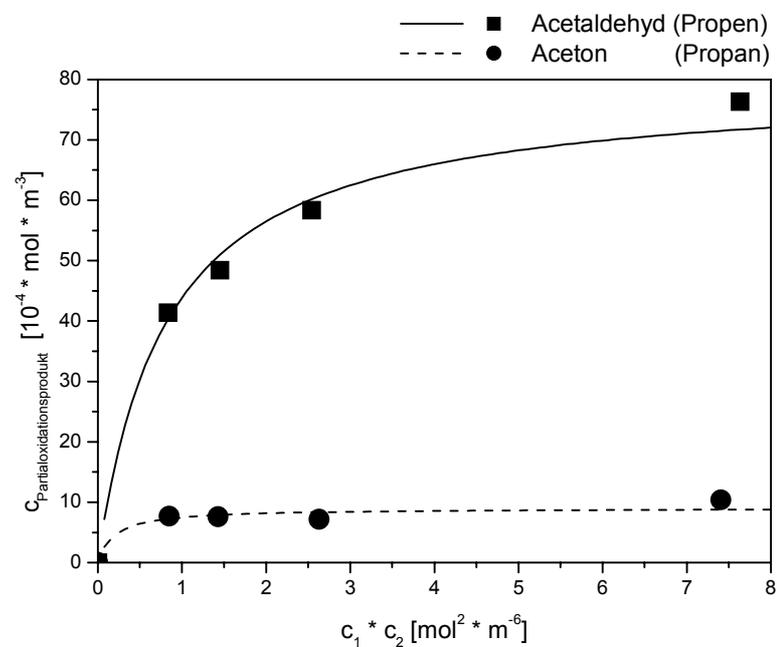


Abb. 4.61: Abhängigkeit der Partialoxidationsprodukt-Konzentrationen $c_{\text{Acetaldehyd}}$ und c_{Aceton} vom Produkt $c_1 \cdot c_2$ in kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen (Temp.: 63°C)

Wie man den beiden Grafiken (Abb. 4.60 und 4.61) entnehmen kann, findet man bei diesen Untersuchungen in Analogie zu den Ergebnissen beim Plattenreaktor, dass hohe Kohlenwasserstoffgehalte im Zulauf des Reaktors die Bildung von partiell oxidierten Produkten fördern.

Wollte man nun die beiden in dieser Arbeit verwendeten Photoreaktoren im Hinblick auf ihre Effizienz bei der photokatalytischen Oxidation von Alkenen und Alkanen miteinander vergleichen, so benötigt man hierfür Daten über die Größe der belichteten Katalysatoroberfläche und der dort absorbierten Lichtmenge. Wie Untersuchungen von Völker [1] zur photokatalytischen Oxidation von Ammoniak mit Sauerstoff in einem Wirbelschichtreaktor zeigen, ist die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von der Partikelgröße, der eingesetzten Katalysatormasse, dem Massenstrom der Katalysatorpartikel, dem daraus resultierenden Feststoffanteil im belichteten Riser, der Reaktortemperatur und der Lichtintensität. Besonders die Bestimmung der Lichtintensität erweist sich als äußerst schwierig, da die Lichtverteilung im Reaktor messtechnisch nicht zugänglich ist.

Es konnte mit den dargelegten Untersuchungen daher lediglich qualitativ aufgezeigt werden, dass die beim Plattenreaktor ermittelten Zusammenhänge bei der photokatalytischen Propen- und Propanoxidation für die Beschreibung des Reaktionsgeschehens in einem Flugstaubwolkenreaktor geeignet sind.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die photokatalytische Oxidation von kurzkettigen Alkenen und Alkanen mit Sauerstoff an belichtetem Titandioxid untersucht. Für die reaktionskinetischen Messungen eignete sich besonders ein Plattenreaktor mit gut definierter Belichtungsfläche, der als kontinuierlicher Rührkesselreaktor (CSTR) betrieben wurde. An diesem System wurde der Einfluss der Eduktkonzentrationen auf die Reaktionsgeschwindigkeit und auf die Ausbeute an partiell oxidierten Produkten bei der Photooxidation der Alkane Methan, Ethan, Propan und iso-Butan, sowie der Alkene Ethen, Propen, 1-Buten, cis-2-Buten und trans-2-Buten studiert. Am Beispiel der Propen- und Propanoxidation wurden weitergehende Untersuchungen in Hinblick auf den Einfluss der Intensität und Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes, sowie dem Einfluss der Temperatur auf die Total- und Partialoxidation durchgeführt.

Zur Beschreibung des Reaktionsablaufs auf der Halbleiteroberfläche wurden, basierend auf dem Zweierplatzmodell, Reaktionsmechanismen für die photoassistierte Oxidation von Alkenen und Alkanen aufgestellt. Auf Grundlage dieser Mechanismen und der experimentellen Ergebnisse wurde ein Geschwindigkeitsgesetz hergeleitet, mit dem es möglich ist, sowohl den Einfluss der Eduktkonzentrationen, als auch den der Lichtintensität auf den Reaktionsablauf sämtlicher hier vorgestellten Kohlenwasserstoffe hinreichend genau zu beschreiben. Der Unterschied der Mechanismen liegt in der Aktivierung der Reaktanden. So wird im Reaktionssystem Alkan/ O_2 nur der Sauerstoff aktiviert und im System Alken/ O_2 beide Komponenten. Es konnte so erklärt werden, dass Alkene höhere maximale Reaktionsgeschwindigkeiten erreichen als die unpolaren Alkane.

Aus den Untersuchungen zur Totaloxidation homologer Alkene geht hervor, dass Ethen und Propen nahezu identische Reaktionsgeschwindigkeiten erreichen und dass die untersuchten Butene weniger reaktiv sind. Zudem konnte bei den isomeren Butenen kein sterischer Einfluss festgestellt werden. Sie alle erreichen nahezu identische Reaktionsgeschwindigkeiten.

Von den untersuchten Alkanen bezieht das Methan aufgrund seiner hohen Dissoziationsenthalpie eine Sonderstellung und liefert daher nur sehr geringe Umsätze. Entsprechend der Stabilität der Radikale nimmt die Reaktions-

geschwindigkeit von Methan über Ethan zum Propan hin zu. Das nächst höhere Homologe, iso-Butan erreicht jedoch nur Werte für die Geschwindigkeit wie das Ethan. Demnach macht sich die sterische Behinderung des iso-Butan bei dem Reaktionsablauf bemerkbar.

Aus den Untersuchungen zum Einfluss der Lichtintensität auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Photooxidation von Propen und Propan geht hervor, dass in beiden Fällen eine direkte proportionale Abhängigkeit zwischen der Lichtintensität und der Reaktionsgeschwindigkeit bei den gewählten Reaktionsbedingungen besteht.

Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass sowohl im Fall der Propan- wie auch der Propenoxidation Licht mit bandkantenäquivalenter Energie ($\lambda = 390 \text{ nm}$) für die Reaktionen besonders effektiv ist.

Die Messungen zur Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Reaktionstemperatur ergaben, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Propenoxidation im Bereich von 36 bis 98°C zwar zunimmt, eine weitere Erhöhung der Temperatur jedoch keine weitere Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit sich bringt. Im Fall der Propanoxidation wird der Katalysator oberhalb von 98 °C sogar deaktiviert. Die aufgezeigten Messkurven belegen, dass der Temperatureinfluss sehr komplex, und mit den bisherigen Untersuchungen nicht ohne weiteres zu klären ist.

Im Hinblick auf die Partialoxidation der untersuchten Kohlenwasserstoffe kann festgehalten werden, dass man bei den Alkanen mit hoher Selektivität stets Aceton und bei den Alkenen Acetaldehyd im Abgas findet. Diese Ergebnisse bestätigen die aufgestellten Reaktionsmechanismen. Dabei ist die Ausbeute an den partiell oxidierten Produkten bei den Butenen und Butanen besonders groß.

Im Gegensatz zur Totaloxidation, bei der für die Butene 1-Buten, cis-2-Buten und trans-2-Buten kein Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten ausgemacht werden konnte, findet man bei der Partialoxidation dieser Substanzen einen deutlichen sterischen Einfluss. So nimmt die Ausbeute an Acetaldehyd in der Reihenfolge 1-Buten < trans-2-Buten < cis-2-Buten zu.

Die Untersuchungen zur Abhängigkeit der Lichtintensität auf die Ausbeute an Aceton und Acetaldehyd bei der Oxidation von Propan bzw. Propen zeigen, dass sich die Änderung der Beleuchtungsstärke nicht auf die Ausbeute an partiell oxidierten Produkten auswirkt. Allem Anschein nach wird die Bildung des Zwischenprodukts

durch eine Erhöhung der Beleuchtungsstärke ebenso gesteigert, wie deren Abbau durch Weiteroxidation.

Entsprechend den Ergebnissen zum Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Totaloxidation von Propen und Propan findet man auch bei den Partialoxidationsprodukten, dass durch eine Temperaturerhöhung die Ausbeute an Acetaldehyd und Aceton gefördert werden kann. Jedoch wird auch hier aus den Verläufen der Messkurven die Komplexität des Temperatureinflusses auf die photokatalytische Oxidation deutlich.

Nach Abschluss der reaktionskinetischen Messungen mit dem Platten-Reaktor wurde überprüft, in wie weit sich das für den Plattenreaktor entwickelte kinetische Zweierplatz-Modell auf einen anderen Photoreaktor übertragen lässt. Zu diesem Zweck wurde qualitativ der Einfluss der Eduktkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Propen- und Propanoxidation bei dem Betrieb eines zirkulierenden Wirbelschichtreaktors untersucht. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass das Zweierplatzmodell auch bei diesem Reaktor seine Gültigkeit hat und die daraus resultierende Kinetik das Reaktionsgeschehen auch in diesem Fall hinreichend gut beschreiben kann.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Völker, G.: Photokatalytisches Verfahren zur Reinigung NH₃- und NO-haltiger Abgase, Dissertation; Universität Hannover (2000)
- [2] Haeger, A.: Dissertation in Vorbereitung; Universität Hannover
- [3] Rabek, J. F.: Experimental methodes in photochemistry and photophysics; John Wiley & Sons; New York (1982)
- [4] Elenbaas, W.: Quecksilberdampfhochdrucklampen, Grundlagen und Anwendungen; Philips Technische Bibliothek (1966)
- [5] Herstellangaben de Fa. Philips (Lampen)
- [6] Römpp Chemie Lexikon; Georg Thieme Verlag; Stuttgart/New York (1995)
- [7] Krefft, H.; Zs. Techn. Phys. 19 (1938) 345
- [8] Bredemeyer, N. H.: Dissertation in Vorbereitung; Universität Hannover
- [9] Sauer, M.; Ollis, D. F.; J. Catal. 158 (1996) 570
- [10] Bredemeyer, N. H.; de Buhr, S.; Hesse, D.; Chem. Eng. Technol. 23 (2000) 527
- [11] Bredemeyer, N. H.; Hesse, D., Chem. Ing. Tech. 71, 3, 99 (1999) 238
- [12] Lopp, S.: Untersuchungen zur Katalysatorstabilität und –selektivität am Beispiel der photokatalytischen NO-Reduktion und der Propen-Oxidation an ausgewählten Halbleitern; Dissertation; Universität Hannover (1997)
- [13] Bredemeyer, N. H.: Untersuchungen zur Adsorption von verschiedenen Gasen an mit UV-Licht bestrahltem Titandioxid; Diplomarbeit; Universität Hannover (1997)

- [14] Stroppe, H.: Physik; 8. Auflage, VEB Fachbuchverlag Leipzig (1990)
- [15] Scheller, M.: Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität verschiedener Titandioxide; Dissertation; Universität Hannover (2000)
- [16] Pichat, P.; Herrmann, J. M.; Disdier, J.; Mozzanega, M. N.; J. Phy. Chem. 83, 24 (1979) 3122
- [17] Formenti, M.; Juillet, F.; Meriaudeau, P.; Teichner, S. J.; Chem. Tech. 681 November (1971)
- [18] Formenti, M.; Juillet, F.; Meriaudeau, P.; Teichner, S. J.; Chem. Technol. 1 November (1971) 680
- [19] Pichat, P.; Herrmann, J. M.; Courbon, H.; Disdier, J.; Mozzanega, M. N.; Can. J. Chem. Eng. 60 Februar(1982) 27
- [20] Kaviratna, P. D.; Peden, C. H. F.; Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation.; ACS Symposium Series 638, Chapter 32, 428
- [21] Formenti, M.; Juillet, F.; Meriaudeau, P.; Teichner, S. J.; C. R. Acad. Sci. Paris C270 (1970) 138
- [22] Courbon, H.; Formenti, M.; Juillet, F.; Lisachenko, A. A.; Martin, J.; Teichner, S. J.; Bull. Soc. Chim. 52 (1959) 84
- [23] Ruthven, D. M.: Principles of adsorption and adsorption processes; John Wiley & Sons (1984)
- [24] Holleman, A. F.; Wiberg, E.: Lehrbuch der anorganischen Chemie; Walter de Gruyter; Berlin/New York (1985)
- [25] Günther, M.; Ferch, H.; Degussa AG, Schriftreihe Pigmente, Grundlagen von AEROSIL, Nr. 11 5. Auflage (1991)
- [26] Degussa AG, Schriftreihe Pigmente, Aluminiumoxid C, Titandioxid P25 – zwei hochdisperse Metalloxide der Degussa nach dem Aerosil-Verfahren, Nr. 56 (1973)

- [27] Löser, C.: Sol-Gel-Sprühbeschichtungsverfahren zur Herstellung dünner SiO_2 -, TiO_2 -, antimondotierter SnO_2 - und zinndotierter In_2O_3 -Schichten; Dissertation; Universität Jena (2000)
- [28] Hadjiivanov, K. I.; Klissurski, D. G.; Chem. Soc. Rev. 1 (1996) 61
- [29] Osterried, K.: Katalytische Reaktionen an Titandioxid und mit Edelmetall belegtem Titandioxid; Dissertation; Universität München (1987)
- [30] Schaper, K.: Untersuchungen zur photokatalytischen Abgasreinigung; Dissertation; Universität Hannover (1995)
- [31] Hadjiivanov, K. I.; Klissurski, D. G.; Chem. Soc. Rev. 1 (1996) 61
- [32] Duonghong, D.; Borgarello, E.; Grätzel, M.; J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 4685
- [33] Aspnes, D. E.; Heller, A.; J. Phys. Chem. 87 (1983) 4919
- [34] Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T.; Chem. Rev. 95 (1995) 735
- [35] Suzuki, K.; Photocatalytic Air Purification on TiO_2 coated honeycomb support; Photocatalytic purification and treatment of water and air; ed. Ollis, Al-Ekabi (1993)
- [36] Pusch, A.: Hydrolytische und photochemische Reaktion an TiO_2 ; Dissertation; Universität München (1989)
- [37] Pauling, L.: Die Natur der chemischen Bindung; Verlag Chemie Weinheim (1968)
- [38] Burdett, J. K.; Hughbands, T.; Gordon, J. M.; Richardson, J. W.; Smith, J. V.; J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 3639
- [39] Hentschel, H. J.: Licht und Beleuchtung – Theorie und Praxis der Lichttechnik, 3. Auflage; Heidelberg; Hüthig (1987)

- [40] Lewerenz, H. J.; Jungblut, H.: Photovoltaik; Springer-Verlag; Berlin (1995)
- [41] Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; Chem. Rev. 95 (1995) 49
- [42] Henglein, A.; Weller, H.; Solare Photochemie: Kolloidale Halbleiter-Katalysatoren und modifizierte Halbleiterschichten; Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH; Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben: 0329033A (1995)
- [43] Weller, H.; Angew. Chem 105 (1993) 43
- [44] Fa. Kronos Titan
- [45] Memming, R.; Top. Curr. Chem. 143 (1988) 81
- [46] Vorontsov, A. V.; Savinov, E. N.; Barannik, G. B.; Troitsky, V. N.; Parmon, V. N., Catal. Tod. 39 (1997) 207
- [47] Avila. P.; Bahamonde, A.; Blanco, J.; Sanchez, B.; Cardona, A. I.; Romero, M.; App. Catal. B: Environ. 17 (1998) 75
- [48] Asahi, R.; Taga, Y.; Phys. Rev. B 61, 11 (2000) 7459
- [49] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Broschüre Nr. 11/2000, Sonderteil: Nationales Klimaschutzprogramm
- [50] Turchi, C. S.; Ollis, D. F.; J. Catal. 122 (1990) 1789
- [51] Draper, R. B.; Fox, A. M.; J. Phys. Chem. 94 (1990) 4628
- [52] Bickley, R. I.; Jayanty, R. K. M.; siehe Liman 175
- [53] Herrmann, J. M.; Disdier, J.; Pichtat, P.; J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 1, 77 (1981) 2815

- [54] Herrmann, J. M.; Disdier, J.; Mozzanega, M. N.; Pichat, P.; J. Catal. 60 (1979) 369
- [55] Völker, G.; Kleinschmidt, O.; Hesse, D.; Hung. J. Ind. Chem. 26 (1998) 315
- [56] Kösters, M.: Untersuchungen zur photokatalytischen NO-Reduktion in Gegenwart von Sauerstoff und Propen; Dissertation; Universität Hannover (1999)
- [57] Bickley, R. I.; Stone, F. S., J.Catal. 31 (1973) 389
- [58] Formenti, M.; Courbon, H.; Juillet, F.; Lissatchenko, A.; Martin, J. R.; Meriaudeau, P.; Teichner, S. J.; J. Vac. Sci. Tech. 9, 2 (1971) 947
- [59] Pichat, P.; ed. M. Schiavello, Photocatalysis und Environment (1988) Kluver Academic Publishers, 399
- [60] Courbon, H.; Formenti, M.; Pichat, P.; J. Phys. Chem. 81, 6 (1977) 550
- [61] Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N.: Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental techniques; John Wiley & Sons; New York, Chichester, Brisbane, Totonto, Singapore
- [62] Warren, B. K.; Oyama, S. T.: Heterogeneous hydrocarbon oxidation, ACS Symposium Series 638
- [63] Munuera, G.; Rives-Arnau, V.; Saucedo, A.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 75 (1979) 736
- [64] Anpo, M.; Yauta, M.; Kodama, S.; Kubokawa, Y.; Bull. Chem. Soc. Jpn. 59 (1986) 259

- [65] Gravelle, P.; Juillet, F.; Meriaudeau, P.; Teichner, S. J.; Faraday Discuss. Chem. Soc. 52 (1971) 140
- [66] Djeghri, N.; Teichner, S. J.; J. Catal. 62 (1980) 99
- [67] Djeghri, N.; Formenti, M.; Juillet, F.; Teichner, S. J., Faraday Discuss. Chem. Soc. 58 (1974) 185
- [68] Teichner, S. J.; Formenti, M.; ed. M. Schiavello, Reidel Publishing Company, Dordrecht (1985), 457
- [69] Formenti, M.; Juillet, F.; Teichner, M.; Bull. Soc. Chim. Franc. 7-8 (1976) 1031
- [70] Moro Oka, Y.; Ozaki, A. J. Catal., 12 291 (1968)
- [71] Yoshida, S.; Magatani, Y.; Noda, S.; Funabiki, T., J.C.S. Chem. Comm. (1981) 601
- [72] Lyashenko, L. V.; Gorokhovat-skii, Y. B.; Stepanenko, V. I. U.; Yampol'skaya, F. A.; Teor. Eksp. Khim. 10 (1974) 186
- [73] Takeuchi, K.; Yazawa, T.; Ibusuki, T.; Atm. Env., 17 (1983) 2253
- [74] Nosaka, Y.; Fox, A. M.; J. Phys. Chem. 92 (1988) 1893
- [75] Sykes, P.: Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie; 9. Auflage, VCH-Verlag; Weinheim (1988)

7 Symbolverzeichnis

α	Winkel zwischen Strahlungsrichtung und Flächennormale
$\alpha(\lambda)$	Transmissionsgrad
α^*	Proportionalitätsfaktor
α_{12}	Adsorptionskoeffizient der photoassistierten Adsorption
β	Quantenausbeute
β_{12}	Koeffizient der thermischen Desorption der Molekülpaare
γ_{12}	Koeffizient der photoinduzierten Desorption der Molekülpaare
χ	Parameter
λ	Lichtwellenlänge
ν	Frequenz
ν_i	stöchiometrischer Faktor der Komponente i
τ	Lebensdauer eines Ladungspaares
τ_h	hydrodynamische Verweilzeit
θ_i	Bedeckungsgrad der Komponente i
α	Proportionalitätskonstante
A	Parameter
A^*	Parameter
A_1	Parameter
A_2	Parameter
A_3	Parameter
A_4	Parameter
A_K	geometrische Oberfläche des Katalysators
b_i	Physisorptionskonstante der Komponente i
b_i^*	Photoadsorptionskonstante der Komponente i
B	Parameter
B^*	Parameter

\tilde{B}	Parameter
d	Abstand
b	Physisorptionskonstante
c	Lichtgeschwindigkeit
c_i	Konzentration der Komponente i im Ablauf des Reaktors
c_i^0	Konzentration der Komponente i im Zulauf des Reaktors
$c(t)$	Tracerkonzentration
E	Lichtstärke der Strahlungsquelle
E_F	Fermi-Energie
E_g	Bandlücke
E_L	Energie eines Elektrons im Leitungsband
E_{Photon}	Energie eines Photons
E_V	Energie eines Elektrons im Valenzband
$F(t)$	Verweilzeitsummenkurve
h_p	Planck-Konstante
i	Index
I_{eff}	effektive Lichtleistung
$I(\lambda)_i$	spezifische spektrale Leistungsdichte an der Ortskoordinate i
k	Boltzmann-Konstante
k	Geschwindigkeitskonstante
k^*	Adsorptionskoeffizient des Photohalbleiters
L_B	Leitungsband
m_K	eingesetzte Katalysatormasse
M	Parameter
N_{00}	Anzahl der Ladungspaare pro Katalysatorvolumen
N_{00}^*	Anzahl der Elektron/Loch-Paare pro Flächeneinheit
\tilde{N}_{00}^*	Anzahl der freien Elektron/Loch-Paare pro Flächeneinheit
N_{12}	Anzahl der Zweierplätze
N_A	Loschmidt-Zahl

N_L	Zustandsdichte der Ladungsträger im Leitungsband
N_V	Zustandsdichte der Ladungsträger im Valenzband
r_A	Reaktionsgeschwindigkeit pro geometrischer Katalysatoroberfläche
r_{AI}	Reaktionsgeschwindigkeit pro geometrischer Katalysatoroberfläche und pro effektive absorbierte Lichtleistung
r_M	Reaktionsgeschwindigkeit pro eingesetzte Katalysatormasse
R	Regressionskoeffizient
T	Reaktionstemperatur
\dot{V}	Volumenstrom
V_B	Valenzband
x_i^0	Molenbruch der Komponente i im Zulauf des Reaktors

Indizes:

1	Kohlenwasserstoff
2	Sauerstoff

Anhang

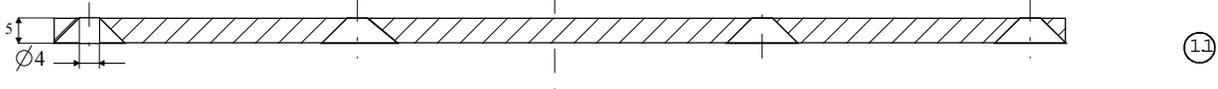
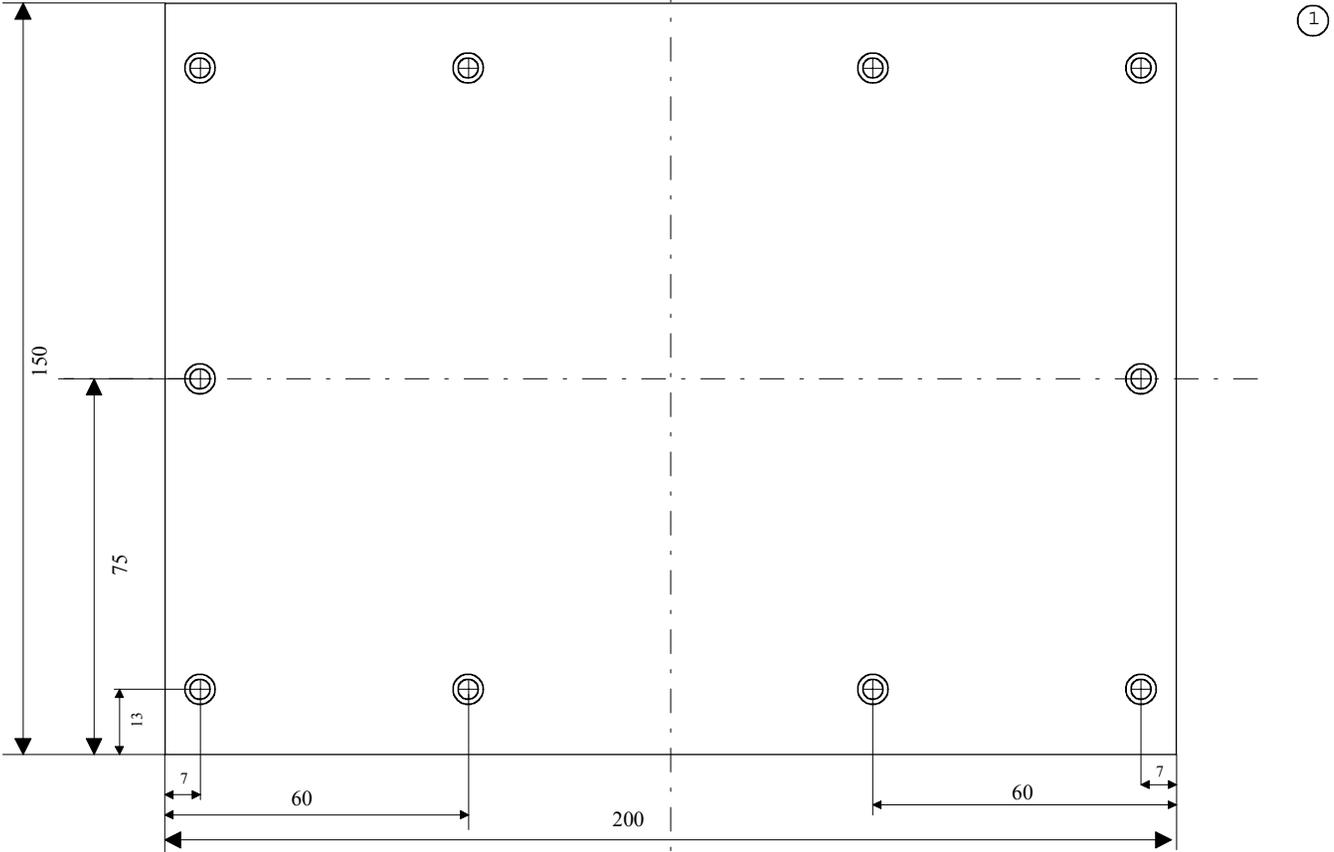
A Verwendete Gase

Gase	Reinheit	Kohlenwasserstoff- Verunreinigungen C _n H _m [ppm]
Stickstoff	5.0	≤ 0,2
Methan	3.5	≤ 200
Ethan	3.5	≤ 450
Ethen	3.5	≤ 450
Propan	3.5	≤ 500
Propen	2.8	≤ 1000
1-Buten	2.3	≤ 5000
cis-2-Buten	2.3	≤ 0,2
trans-2-Buten	2.3	≤ 0,2
iso-Butan	3.5	≤ 500
syn. Luft KW-frei	5.0	≤ 0,1
1 Vol.-% Kohlendioxid in Stickstoff	5.0	-

B Konstruktionsskizzen des Plattenphotoreaktors

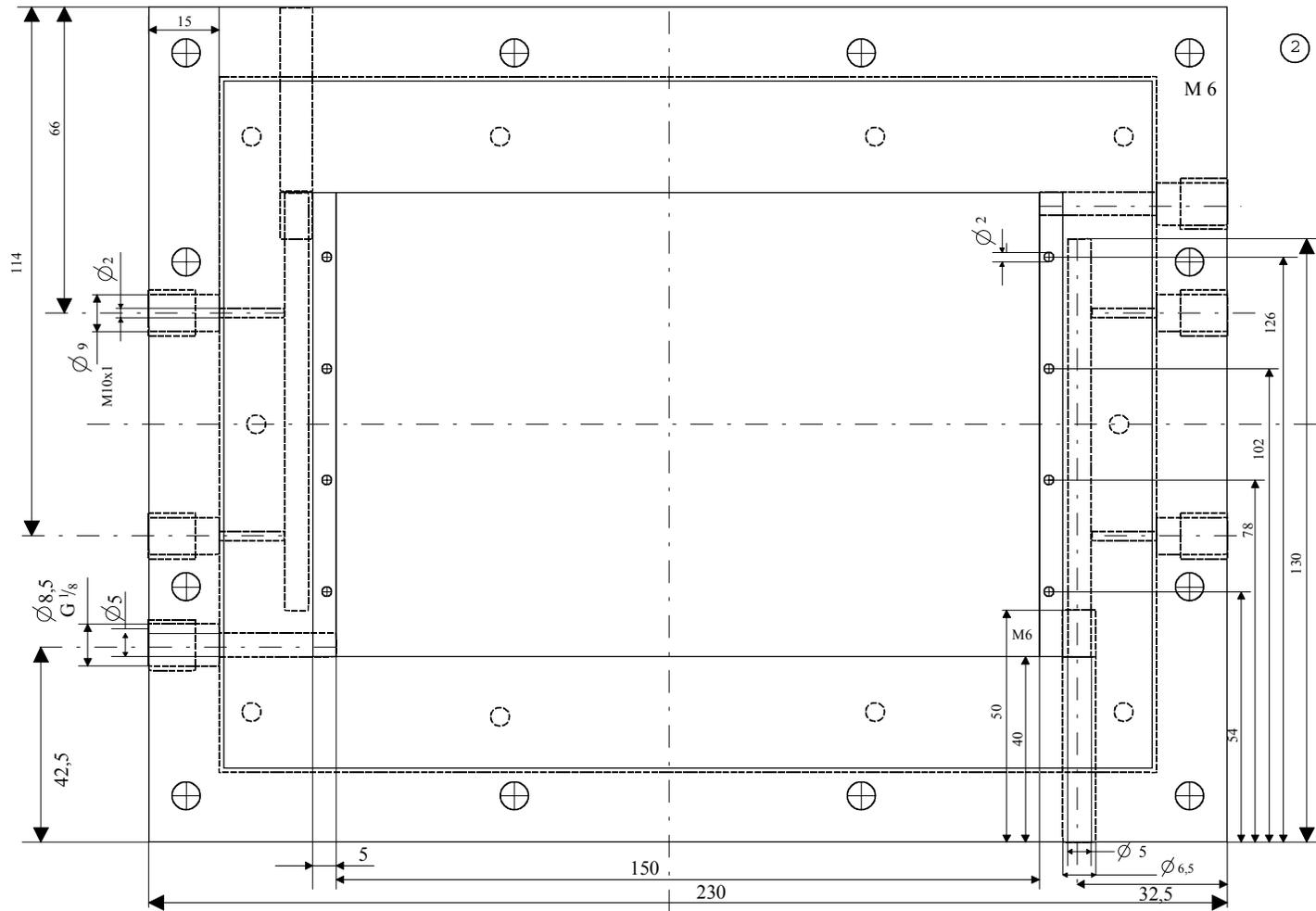
Im folgenden sind Konstruktionsskizzen des verwendeten Plattenphotoreaktors aufgezeigt. Alle Maßangaben sind Millimetern angegeben. Der Reaktor besteht aus V2-A-Stahl.

Bodenplatte
(Aufsicht)

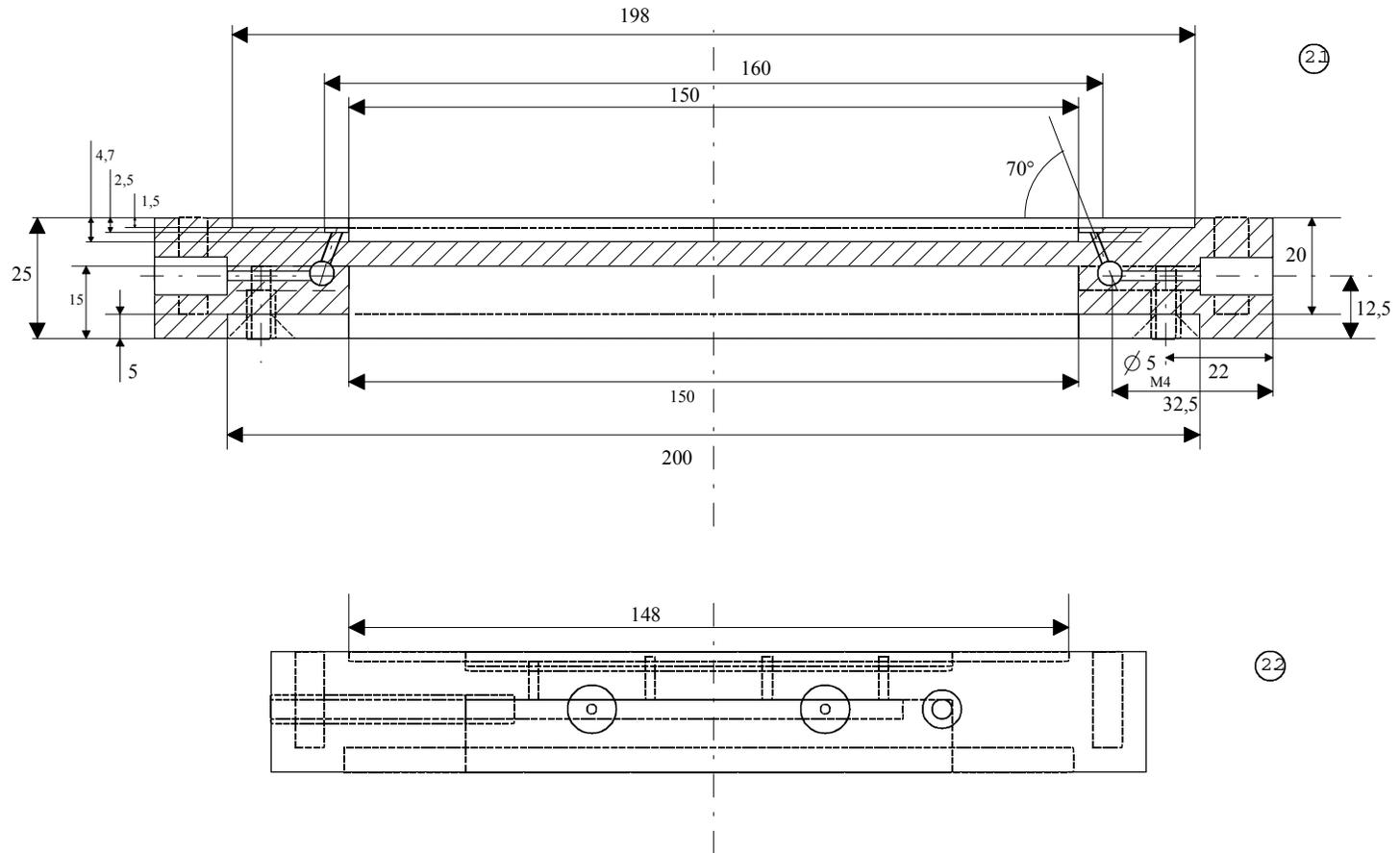


(Seitenansicht)

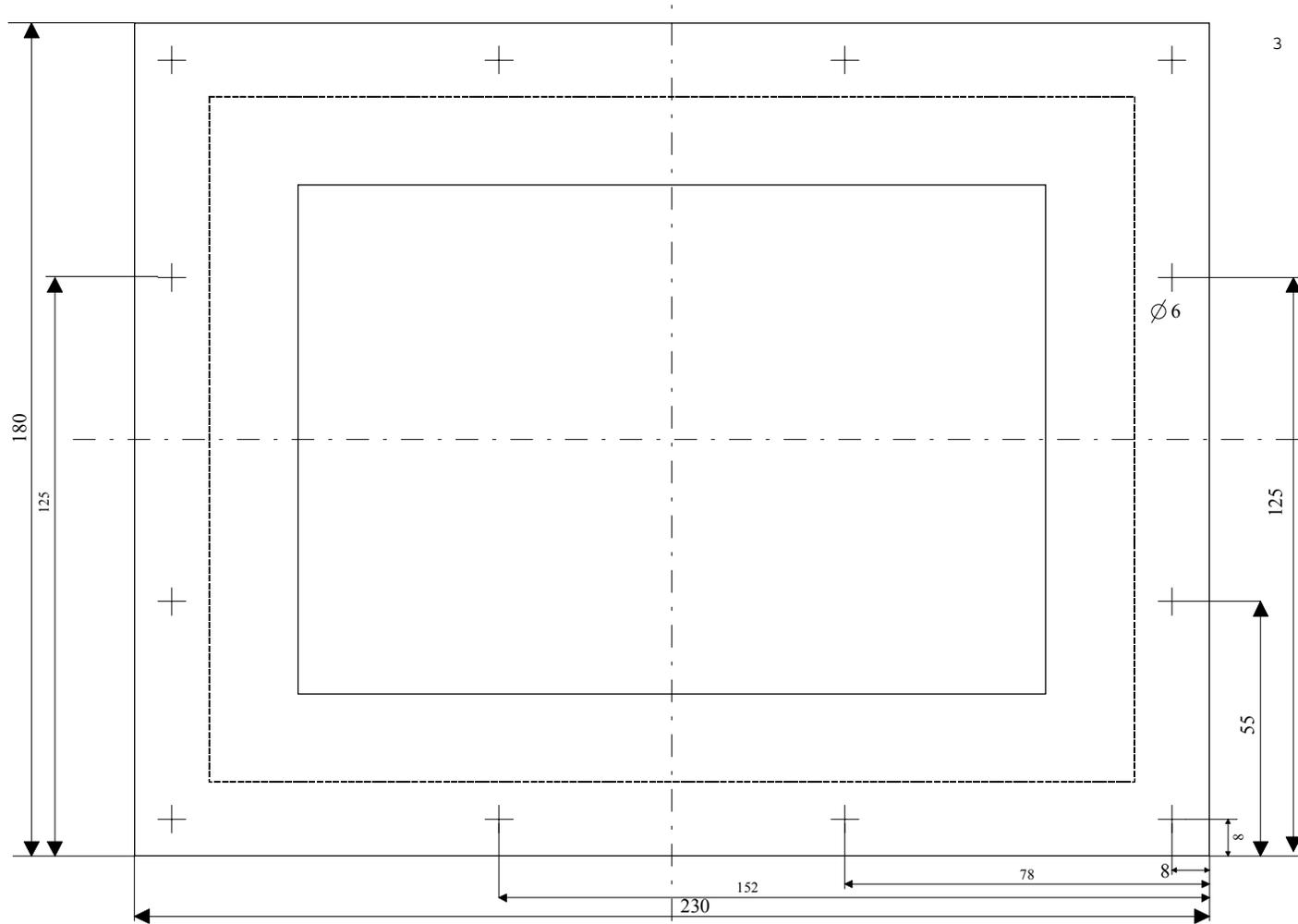
Reaktorunterteil (Aufsicht)



Reaktorunterteil (Seitenansichten)



Reaktoroberteil
(Aufsicht)



Reaktoroberteil
(Seitenansichten)

