

Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität verschiedener Titandioxide

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl. Chem. Matthias Scheller
geboren am 17. November 1965 in Neustadt

2001

Referent: Prof. Dr. D. Hesse

Korreferent: Dr. B. Hitzmann

Tag der Promotion: 12. Februar 2001

Veröffentlichung: März 2001

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover unter Leitung von Herrn Prof. Dr. D. Hesse angefertigt. Ihm möchte ich für die mir gebotenen Arbeitsmöglichkeiten, die zahlreichen Diskussionen im Zusammenhang mit dieser Arbeit und die Betreuung danken.

Herrn Dr. B. Hitzmann danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Herrn Prof. Dr. D. Hesse danke ich für das freundliche Arbeitsklima und die in alle Belangen gute Zusammenarbeit.

Martina Kösters und Niels Bredemeyer, die mit mir in der Photokatalyse-Gruppe über Jahre zusammen gearbeitet haben, gilt mein besonderer Dank für die konstruktiven Gespräche um die gemeinsamen Probleme.

Bei der Volkswagen AG möchte ich mich für die anfängliche Finanzierung dieses Forschungsprojektes und für die Anfertigung des Plattenreaktors bedanken.

Der Degussa-Huels AG danke ich für die Folgefinanzierung und die zahlreichen Materialproben, ohne die diese Arbeit nicht in diesem Rahmen hätte angefertigt werden können.

Den Institutswerkstätten danke ich für die von ihnen angefertigten Arbeiten. Insbesondere der feinmechanischen Werkstatt mit Herrn Behnsen und Herrn Stempel danke ich für die jahrelange Zusammenarbeit und Diskussionsbereitschaft.

Abstract

Investigations of photocatalytic activity of various titanium dioxides

The influences of the photocatalytic activity of various titanium dioxides were studied in a plate reactor using different gas mixtures. The reduction of NO in oxygen rich atmospheres is of particular interest.

Hydrocarbons increases the reaction rate of the NO reduction. The oxidation of NO to NO₂ is suppressed in favour of the reduction to N₂, respectively N₂O. It is shown, that the selectivity of the NO reaction depends on the kind of hydrocarbon used and its concentration. A further influence occupy the photocatalytic material, exemplary the ratio of anatase / rutil and the doping material.

A positive influence of doping was not observed, but if titanium dioxide is doped with metal ions, which can change the valence, the selectivity depends on the oxidation number. Metals with a corresponding state to titanium dioxide result the lowest deviation.

Water in the reaction gas decreases the conversion rate of NO_x by a factor of two, the conversion rate of propene is decreased by 10 %.

The main component in the NO reduction process is oxygen. Without oxygen there is no reaction possible, in the presence of oxygen NO_x conversions of 10% were obtained. With a gas mixture containing propene, the NO_x conversion decreases linear with the oxygen concentration and stagnate from 8 to 10% oxygen.

Keywords: titanium dioxide, photocatalyst, NO reduction, dope

Abstract

Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität verschiedener Titandioxide

Im Rahmen dieser Arbeit wurden an einem Modellgasmessplatz Messungen zur Ermittlung der Einflussgrößen auf die photokatalytische Aktivität verschiedener, modifizierter Titandioxide an einem Plattenreaktor durchgeführt. Besonderer Augenmerk wurde dabei auf die NO-Reduktion in Gegenwart von Sauerstoff gelegt. Kohlenwasserstoffe fördern die NO-Reduktion. Durch sie wird die mit Sauerstoff erfolgende Oxidation zu NO_2 , zugunsten von der Reduktion zu N_2 , bzw. N_2O zurückgedrängt. Wie groß die jeweiligen Selektivitäten sind, hängt neben dem eingesetzten Kohlenwasserstoff und dessen Konzentration auch vom photokatalytischen Material ab. Neben dem Anatas/Rutil-Verhältnis des Titandioxides beeinflussen Dotierungen mit Metalloxiden die Materialeigenschaften.

Eine Steigerung der Katalysatoraktivität konnte durch Dotierungen bei den verwendeten Materialien nicht gefunden werden. Es ist aber zu erkennen, dass Dotierungen mit Metallionen, die in verschiedenen Wertigkeitsstufen vorliegen können, die Selektivität beeinflussen. Metallionen, die wie das Titan in vierwertigem Zustand vorliegen, beeinträchtigen die Katalysatoraktivität am geringsten, dreiwertige am stärksten.

Wasser im Reaktionsgas senkt die NO_x -Konversion um etwa den Faktor zwei, der Propenumsatz wird um etwa 10% gesenkt.

Sauerstoff ist eine Schlüsselkomponente in der NO-Reduktion. Ohne Sauerstoff ist keine Reaktion zu erkennen. In sauerstoffhaltigen Modellgasen ohne Kohlenwasserstoffe beträgt der NO_x -Umsatz etwa 10%, bei Zugabe von Propan steigt der NO_x -Umsatz linear mit dem Sauerstoffgehalt an und stagniert ab etwa 8 bis 10% O_2 .

Stichworte: Titandioxid, Photokatalysator, NO-Reduktion, Dotierung

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	4
2	ABGASNACHBEHANDLUNGSKONZEPTE	8
3	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	12
3.1	Titandioxid	12
3.1.1	Modifikationen	14
3.1.2	Phasendiagramm Ti-O	16
3.1.3	Defektstrukturen des Titandioxid	17
3.1.4	Adsorption an Titandioxid	18
3.2	Halbleiter	21
3.2.1	Einfluss von Dotierungen	24
3.2.2	Einfluss von Material-Kombinationen	26
3.2.3	Der Halbleiter Titandioxid	27
3.2.4	Photoreaktion am Titandioxid	31
4	EXPERIMENTELLER AUFBAU	34
4.1	Der Modellgasmessplatz	34
4.2	Der Photoreaktor	35
4.3	Beleuchtung der Materialien	37
4.4	Das Lichtfeld	40
4.5	Die Probenvorbereitung	42
4.6	Analytik	43
4.6.1	Massenspektrometer	43
4.6.2	FTIR-Spektrometer	43
4.7	Adsorptionsmessungen.	44
4.8	Absorptionsmessungen	45
5	VORUNTERSUCHUNGEN	47
5.1	Gas-Adsorption an Titandioxid	48
5.1.1	Adsorptionsmessungen an beschichteten Stäben	50
5.1.2	Adsorptionsmessungen an beschichteten Platten	53
5.1.3	Adsorptionsmessungen im instationären System	60
5.1.4	Auswertung der Ergebnisse	61

6	BESTIMMUNG DES MATERIALEINFLUSSES AUF DIE KATALYSATORAKTIVITÄT	62
6.1	Einfluss der Probenvorbereitung	62
6.2	Einfluss des Dispersionsgrades	63
6.3	Einfluss der spezifischen Oberfläche	66
6.4	Einfluss von Dotierungen	67
6.4.1	Aluminium-dotierte Titandioxide	67
6.4.2	Eisen-dotierte Titandioxide	68
6.4.3	Silicium-dotierte Titandioxide	68
6.4.4	Zirkonium-dotierte Titandioxide	69
6.4.5	Alkalimetall-dotierte Titandioxide	70
6.4.6	Erdalkalimetall-dotierte Titandioxide	70
6.4.7	Metall-dotierte Titandioxide	71
7	BESTIMMUNG DER WELLENLÄNGENABHÄNGIGKEIT DER KATALYSATORAKTIVITÄT	73
8	EINFLUSS VON PLATIN AUF DIE KATALYSATORAKTIVITÄT	81
9	EINFLUSS DES VOLUMENSTROMS AUF DIE KATALYSATORAKTIVITÄT	84
9.1	Der Plattenreaktor als Strömungsrohr	84
9.2	Änderung des Volumenstroms	89
9.2.1	Titandioxid (90 m ² /g)	89
9.2.2	Zirkonium dotiertes Titandioxid (100 m ² /g)	90
9.2.3	Platin imprägniertes Titandioxid (68 m ² /g)	91
9.3	Zusammenfassung der Ergebnisse für den Plattenreaktor	93
10	EINFLUSS VON KOHLENWASSERSTOFFEN AUF DIE KATALYSATORAKTIVITÄT	94
10.1	Einfluss der Propenkonzentration bei verschiedenen Volumenströmen	94
10.2	Einfluss von Propen bei verschiedener Materialien	96
10.3	Einfluss von Propen auf verschieden Titandioxide	99
10.4	Einfluss verschiedener Kohlenwasserstoffe auf die Katalysatoraktivität	101
10.5	Einfluss der Dotierung bei verschiedenen Kohlenwasserstoffe	104
11	EINFLUSS VON ZUSCHLAGSTOFFEN AUF DIE KATALYSATORAKTIVITÄT	107
11.1	Vergleich verschiedener Zeolith-Zuschläge auf die Katalysatoraktivität	109

11.2	Langzeitstabilität der Katalysatoraktivität (Zeolith 3 / F582)	111
11.3	Adsorptionsverhalten der Zeolithe 1 und 3	113
11.3.1	Adsorptionsisothermen des Zeolith 1	113
11.3.2	Adsorptionsisothermen des Zeolith 3	114
11.3.3	Einfluss von Butan auf die Katalysatoraktivität (Zeolith 3 / TiO ₂)	116
12	EINFLUSS DER BESCHICHTUNGSMENGE AUF DIE KATALYSATORAKTIVITÄT	117
13	EINFLUSS DES SAUERSTOFFGEHALTES AUF DIE KATALYSATORAKTIVITÄT	119
13.1	Einfluss von Sauerstoff bei hohen Beleuchtungsstärken	121
14	EINFLUSS VON WASSER AUF DIE KATALYSATORAKTIVITÄT	124
14.1	Einfluss von Wasser auf die Katalysatoraktivität bei verschiedenen Temperaturen	126
14.2	Einfluss von Wasser auf die Katalysatoraktivität bei verschiedenen Kohlenwasserstoffkonzentrationen	128
15	ZUSAMMENFASSUNG	130
	LITERATUR	133
A	ANHANG	140

1 Einleitung

Von den gesamten in der Bundesrepublik Deutschland in die Umwelt gebrachten Luftschadstoffen stammen (1992) bei Kohlenmonoxid ca. 58%, bei Schwefeldioxid ca. 2%, bei Stickstoffoxiden ca. 57%, bei Kohlenwasserstoffen ca. 40% und bei Stäuben ca. 7% aus Quellen des Kraftfahrzeugverkehrs. Die übrigen Anteile werden von Kraftwerken, von Industrieanlagen, Haushaltsfeuerungen u.a. abgegeben.

Diese Prozentsätze sagen jedoch wenig über das tatsächliche Gefährdungspotential durch den Kraftfahrzeugverkehr aus, da Kraftfahrzeugabgase im Gegensatz zu Industrie- und Haushaltsabgasen in Atemhöhe in die Umwelt gelangen.

Aber auch an den großräumig auftretenden Luftproblemen ist der Kfz-Verkehr maßgeblich beteiligt. So sind die vom Kfz-Verkehr ausgehenden Luftverunreinigungen für die überall in Mitteleuropa auftretenden Waldschäden mitverantwortlich. In diesem Zusammenhang ist auf die überhöhte Aufnahme von Stickstoff durch die Bäume, die pflanzenschädigende Wirkung der aus Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden gebildeten Oxidantien und auf den Beitrag der Salpetersäure (Folgeprodukt der Stickoxide) zur Übersäuerung der Niederschläge zu verweisen. Stickstoffoxide tragen in der Atmosphäre zur Bildung von Ozon und anderen Photooxidantien und damit auch zur Ausbildung des photochemischen Smogs (Los Angeles Smog) bei. Kohlendioxid, als eines der sogenannten „Treibhausgase“, ist mit schuld an der globale Erwärmung und den einhergehenden Klimaveränderungen [5].

Beim Betrieb von Verbrennungskraftmaschinen mit fossilen Brennstoffen entstehen neben den Reaktionsprodukten Kohlendioxid und Wasser vornehmlich die drei Hauptschadstoffkomponenten :

- Kohlenmonoxid (CO), durch unvollständige Verbrennung
- flüchtige Kohlenwasserstoffe (HC), hauptsächlich unverbrannte Kraftstoffanteile
- Stickoxide (NO_x), als Summe Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂)

Die Emission dieser Abgaskomponenten sind durch den Gesetzgeber reglementiert worden (Tabelle 1.1). Dabei sollen die Emissionen von 1992 (EURO I) bis 2005 (EURO IV) stufenweise abgesenkt werden. So ist der Ausstoß von Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden, von 1,13 g/km HC + NO_x auf 0,08 g/km HC und 0,07 g/km NO_x bei Ottomotoren und 0,30 g/km HC + NO_x bei Dieselmotoren, zu mindern. Die EURO III und IV beinhaltet neben Grenzwerten und realistischeren Testbedingungen auch Anforderun-

Einleitung

gen an die Kraftstoffqualität. Hier ist insbesondere eine deutliche Absenkung des Benzol- und Aromatengehalts gefordert worden. Schwefelarmer Treibstoff, der nur noch geringe Schwefeldioxidemissionen bedingt, ist mittlerweile erhältlich.

	EURO I		EURO II	
	1. Stufe ab 1992/1993		2. Stufe ab 1996/1997	
	Benzin	Diesel	Benzin	Diesel
CO	3,16 g/km	3,16 g/km	2,20 g/km	1,00 g/km
HC + NOx	1,13 g/km	1,13 g/km	0,50 g/km	0,70 g/km
Partikel	-	0,18 g/km	-	0,08 g/km

	EURO III		EURO IV	
	ab 2000		ab 2005	
	Benzin	Diesel	Benzin	Diesel
CO	1,50 g/km	0,60 g/km	0,70 g/km	0,47 g/km
HC	0,17 g/km		0,08 g/km	
NOx	0,14 g/km	0,50 g/km	0,07 g/km	0,25 g/km
HC + NOx		0,56 g/km		0,30 g/km
Partikel		0,05 g/km		0,025 g/km

Tabelle 1.1: Abgasgrenzwerte (EURO-Normen)

Nach Erkenntnissen des Umweltbundesamtes können durch sinnvolle Kombinationen von Bauteilen und anderen Maßnahmen Emissionsminderungen von 70 bis 80% erreicht werden. Dieses bedeutet, dass erst 50 Pkw mit den entsprechenden Technologien die Luft ebenso belasten, wie ein Pkw ohne Katalysator. Von der verbesserten Abgasreinigungstechnik ist insbesondere eine Verbesserung der Belastungssituation in Innenstädten zu erwarten, da die Kaltstartemissionen drastisch verringert werden. Diese sind bei den heutigen Pkw mit geregelterm Drei-Wege-Katalysator für einen Großteil der Emissionen verantwortlich. Entsprechende Reduktionen werden bei den verschiedenen Technologien u.a. durch eine Beheizung des Katalysators erzielt, so dass dieser schneller seine Betriebstemperatur erreichen kann. Da das Klimagas Kohlendioxid durch keinen Filter oder Katalysator gemindert werden kann, ist hier eine Verringerung nur durch Begrenzung der Fahrleistungen und eine deutliche Reduktion des Kraftstoffverbrauchs möglich. Neben verbesserten Technologien tritt dabei der Dieselmotor in den Vordergrund. Durch eine höhere Kraftstoffeffizienz ist er dem Ottomotor überlegen. Der Nutzwirkungsgrad (Nutzleistung pro zu im Kraftstoff zugeführter Wärmeleistung) beträgt für den Ottomotor

0,25 - 0,30, für den Dieselmotor 0,30 - 0,45. Der spezifische Kraftstoffverbrauch liegt für den Ottomotor zwischen 285 und 345 g/kWh, für den Dieselmotor zwischen 190 und 285 g/kWh [6].

Maßnahmen zur Verringerung der Schadstoffemission sind motorseitig (Primärmaßnahmen) oder abgasseitig (Sekundärmaßnahmen) möglich. Je nach Motortyp ist in diesen Maßnahmen zu unterscheiden. Bei stöchiometrischen Luftmengenverhältnisse ($\lambda = 1$), wie sie bei Ottomotoren vorliegen, ist der Dreiwege-Katalysator (für CO, HC und NO_x) Stand der Technik. Dabei ist in einem Trägermaterial, dem „Washcoat“, das katalytisch aktive Material, meist Metalle der Platingruppe, aufgebracht. Ihren Wirkungsgrad von etwa 90%, bezogen auf NO_x, erreichen Dreiwege-Katalysatoren ab etwa 300°C Abgastemperatur.

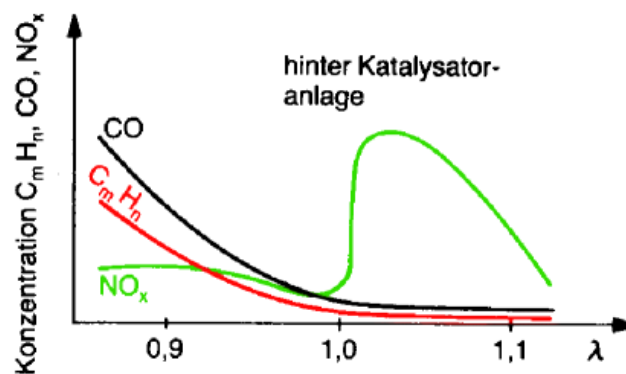


Abbildung 1.1: Abhängigkeit der Schadstoffkonzentration von dem Luftmengenverhältnis λ

Wie in der Abbildung 1.1 wiedergegeben ist, hängt der Grad der Umsetzung der Schadkomponenten erheblich vom Luftmengenverhältnis λ ab. Da gleichzeitig Reduktion und Oxidation ablaufen ist $\lambda = 1$ am günstigsten. Oxidationsprozesse finden am Katalysator vornehmlich am Platin, Reduktionsprozesse vornehmlich am Rhodium ab.

Dieselmotoren, als auch die sogenannten Magermixmotoren, arbeiten bei einem erhöhten Luftmengenanteil. Durch den höheren Sauerstoffgehalt sind die Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffemissionen gegenüber einem Ottomotor erniedrigt. Die höhere Luftmenge bedingt auch niedrigere Abgastemperaturen, die sich negativ auf die Wirksamkeit eines Katalysators auswirken kann. So werden bei Dieselmotoren im Leerlauf Abgas-

Einleitung

temperaturen zwischen 100 und 200°C, im Vollastbereich von etwa 500°C erreicht (Otomotor 550 – 750°C, bzw. ca. 900°C).

Durch die Oxidationskatalysatoren, die bei sauerstoffreichen Abgasen eingesetzt werden, ist keine Entstickung möglich. Im folgenden Abschnitt soll deswegen auf Abgasreinigungskonzepte eingegangen werden, die auch unter diesen Bedingungen eine Reduzierung der Stickoxide ermöglichen.

2 Abgasnachbehandlungskonzepte

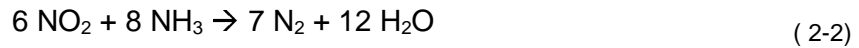
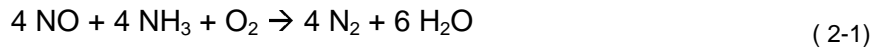
Ein aktuelles Abgasnachbehandlungskonzept beruht darauf, gezielt im Abgas vorhandene, bzw. zugesetzte Kohlenwasserstoffe zur Reduktion der Stickoxide einzusetzen. Vielfach wurden hier Untersuchungen an ionenausgetauschten Zeolithen durchgeführt. Nachteilig ist im allgemeinen, dass nur ein Temperaturfenster von etwa 100°C für eine maximale NO_x-Konversion zugänglich ist. Bei Cu- oder Co-ZSM5-Katalysatoren liegt dieses Temperaturfenster zwischen 300 – 400°C. Durch edelmetallhaltige Katalysatoren oder geeignete Trägersubstrate kann die Temperatur gesenkt werden. So zeigt Pt/Al₂O₃ eine maximale NO_x-Konversion um 250°C, Rh/Al₂O₃ um 300°C.

Ein Nachteil des Systems liegt in der hohen Selektivität von etwa 60 – 90% bezüglich Distickstoffmonoxid (N₂O). Dieses Gas, das für den Menschen zwar toxikologisch weitestgehend unbedenklich ist, ist mit zu den Treibstoffgasen zu zählen und trägt über eine Reaktion mit Sauerstoff in der Stratosphäre zur Anreicherung von NO bei. Diskutiert werden zwei Mechanismen zur NO_x-Reduktion an Platin bei Sauerstoffüberschuss. Dabei sind die Übergänge zwischen beiden Mechanismen fließend. Beim Dissoziationsmechanismus wird angenommen, das NO dissoziativ an Platin zu N und O gespalten wird. Nach Rekombination zweier N-Atome kann Stickstoff (N₂) desorbieren. Der Kohlenwasserstoff dient dazu, in einem Oxidationsschritt den adsorbierten atomaren Sauerstoff von der Oberfläche zu entfernen und die Adsorptionsplätze wieder freizugeben. An Platin partiell oxidierte Kohlenwasserstoffe sind gemäß dem Reduktionsmechanismus für die Reduktion der Stickoxide verantwortlich.

Bei NO_x-Speichersystemen werden die Stickoxide an einem Adsorbiermaterial wie beispielsweise Bariumsalzen als Nitrat gebunden. Im Motorbetrieb wird das normalerweise mager eingeregelt Kraftstoffgemisch kurzzeitig überfettet. Durch die höhere Temperatur des Abgasstromes werden die Stickoxide wieder aus dem Nitrat freigesetzt und in der sauerstoffarmen Atmosphäre durch Kohlenwasserstoffe an einem Edelmetallkatalysator zu N₂ und N₂O reduziert. Dieses System stellt erhebliche Ansprüche an das Motormanagement und ist empfindlich gegenüber Schwefelverbindungen.

Die selektive katalytische Reduktion (SCR-Verfahren) verwendet Ammoniak, um die Stickoxide zu reduzieren. Bereits seit Anfang der 70er Jahre wird dieses Verfahren

zur industriellen Rauchgasentstickung eingesetzt. Die Stickoxide werden dabei an einem V_2O_5/TiO_2 -Kontakt bei Temperaturen ab 300°C zu Stickstoff reduziert.



Problematisch ist bei diesem Verfahren, dass die Ammoniakzugabe genau auf stöchiometrische Verhältnisse geregelt werden muss, damit kein Ammoniaküberschuss emittiert wird. Ersatzweise gelangen als NH_3 -Lieferanten auch Harnstoff oder Hydrazin zum Einsatz. Durch den zusätzlichen Tank für die NH_3 -Komponente ist dieses Verfahren momentan auf stationäre Anlagen oder LKW beschränkt.

Um die strengen Abgasnormen nach EURO IV zu erfüllen, sind diese Verfahren aber kaum ausreichend. Durch die Weiterentwicklung der Motoren sinken die Abgastemperaturen immer weiter, so dass der Katalysator, um Betriebstemperatur zu erreichen, zusätzlich beheizt werden muss. Die benötigte Energiebereitstellung geht dabei zu Kosten des Kraftstoffverbrauches.

Es ist also sinnvoll, neue Verfahren zum Einsatz zu bringen, die die Schadstoffreduzierung auch bei niedrigen Temperaturen ($100 - 200^\circ\text{C}$) ermöglichen.

Ein Verfahren, das stark diskutiert wird, ist der Einsatz der Plasmatechnologie zur Abgasreinigung. Hierbei wird im allgemeinen ein nicht-thermisches Plasma (non-thermal plasma „NTP“) unter atmosphärischen Bedingungen angewandt [7]. Im Gegensatz zum normalen thermischen Plasma, das bei Temperaturen oberhalb 10000°C existent ist, ist ein NTP bei Raumtemperatur einsetzbar. Durch elektrische Entladungen werden Elektronen energetisch angeregt, üblicherweise zwischen 1 und 10 eV. Es werden so „heiße“ Elektronen generiert, während das Gas kalt bleibt.

Ein möglicher Prozess zur Erzeugung des NTP ist die stille Entladung oder auch Barriereentladung (silent discharge plasma „SDP“ [9]). Die Elektroden sind dabei durch ein Dielektrikum, z.B. Glas, vom Reaktionsgas getrennt. Als zweite Variante werden Glimmentladungen im Reaktionsraum genutzt (corona discharge plasma „CDP“). Die benötigte Spannung liegt bei etwa 10 bis 30 kV, der Einsatz von Gleichstrom oder Wechselstrom als auch eine gepulste Stromversorgung sind möglich. Neben der üblichen Pulszeit von etwa 100ns kann auch eine Mikrowellenentladung eingesetzt werden, die Pulsdauer beträgt hier 10 ps [8]. Des Weiteren werden ebenfalls Versuche mit Elektronenstrahlen unternommen [11].

Die Wirkungsweise der NTP-Anlagen beruht neben den „Plasma-Elektronen“ auf Spezies wie angeregten Sauerstoff- oder Stickstoff-Atomen, sowie Radikalen ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{CH}$). Außerdem kann Ozon bei niedrigen Temperaturen ebenfalls eine Rolle spielen.

Der energetische Aufwand für den Einsatz eines NTP zur Abgasreinigung in einem Fahrzeug beträgt momentan etwa 30 % der Motorleistung. Das ist das dreifache der benötigten Leistung bei einem konventionellen Katalysator. Nach Optimierung und Verkleinerung der Anlagen sollen Werte um 5% erreicht werden. [12].

Die Oxidation von organischen Komponenten ist bei der NTP fast vollständig möglich und die Umsetzung der im Dieselaabgas auftretenden Partikel ist zu etwa 90 % gewährleistet. Die NO_x Reduktion hingegen ist sehr stark von den Betriebsbedingungen abhängig. Sie wird unter anderem von der Sauerstoffkonzentration, vom Wassergehalt, von der Anwesenheit von Reduktionsmitteln sowie der Leistung des Plasmagenerators beeinflusst.

So wurde unter sauerstoffreichen Bedingungen (Gasfluss: 1 l/min, 25°C, 10 % O_2 , 2000 ppm H_2O , 1000 ppm NO) hauptsächlich eine Oxidation zu NO_2 festgestellt, bei Sauerstoffgehalten unter 5% und Wassergehalten unter 1000 ppm dagegen eine Reduktion (90%).

Eine photokatalytische Umsetzung der Schadkomponenten an einem Halbleitermaterial ist eine weitere mögliche Technologie. Der Einsatz zur Abgasreinigung von Verbrennungsgasen ist bisher noch nicht untersucht worden, wohl existieren aber etliche Studien über die Photoaktivität verschiedener Halbleiter gegenüber einzelnen Komponenten. Als geeignetstes Material hat sich Titandioxid herausgestellt. Insbesondere hinsichtlich der Mineralisierung von organischen Stoffen sind mit diesem Material die besten Ergebnisse erzielt worden.

Ein großer Vorteil dieser Methode gegenüber den thermischen Katalysatoren ist, dass schon bei Raumtemperatur Umsetzungen erfolgen.

Die Reaktionskinetik der NO_x -Reduktion in Gegenwart von Sauerstoff und Propen an Titandioxid ist von Lopp [13] und Kösters [14] untersucht worden. Trotzdem besteht z.B. noch nicht Klarheit über den Reaktionsmechanismus. Viele Einflussgrößen sind noch nicht erfasst, wie z.B. der Einfluss der Kohlenwasserstoffe oder Temperaturabhängigkeiten.

Für einen möglichen serienmäßigen Einsatz ist es natürlich wichtig, ein Material zu verwenden, das unter den Bedingungen eines realen Abgases eine hohe katalytische Aktivität zeigt. Es muss dabei unter verschiedenen Bedingungen, also verschiedenen Abgaszusammensetzungen, Temperaturen und Volumenströmen, eine optimale Aktivität zeigen. Wie zuvor angeführt, ist Titandioxid bisher am aussichtsreichsten. Es ist von besonderem Interesse, ob durch Modifizierung des Titandioxides, beispielsweise über Dotierungen, Mischung mit Metalloxiden oder Zuschlägen, die Materialeigenschaften gezielt beeinflusst werden können.

Die Brauchbarkeit solcher modifizierter Titandioxide beruhen auf mehreren Gründen, die anhand der in der Abbildung 2.1 gezeigten Modellvorstellung für die photokatalytische Umsetzung von NO erläutert werden sollen.

Kernschritt für den photokatalytischen NO-Zerfalls ist, dass, unter der Einwirkung von Licht, NO an der Oberfläche adsorbiert wird und hier die Reaktion stattfindet.

Es gilt also gezielt die Adsorptionseigenschaften des Materials oder die Faktoren, die den photokatalytischen Prozess mitbestimmen, zu beeinflussen.

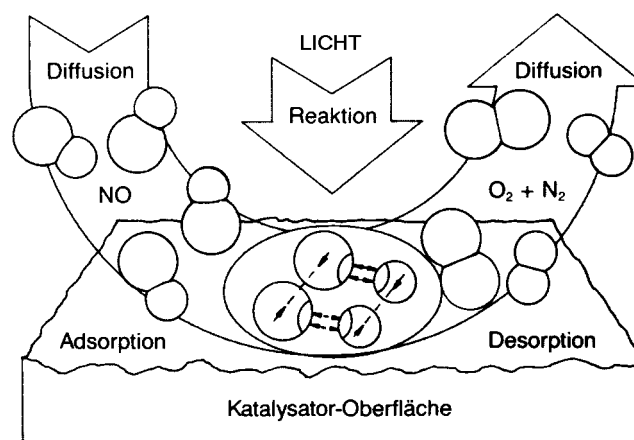


Abbildung 2.1: Modellvorstellung zum photokatalytischen Zerfall von NO an einer Katalysatoroberfläche

Durch Dotierung oder Zumischung von Metalloxiden beim Herstellungsprozess der Titandioxide lassen sich die Adsorptionseigenschaften ändern, sei es durch den Einbau von Fremdionen, die eine Verzerrung der Gitterstruktur hervorrufen können, oder Bildung von Mischkristallen, bzw. Ausbildung anderer Gittertypen. Genau wie Fehlstellen, Versetzungen oder ähnliche Defekte beeinflussen sie das Oberflächenpotential und damit die Adsorptionseigenschaften.

Obwohl die photokatalytische Reaktion sicher weitaus komplexer als oben beschrieben abläuft, ist der fundamentale Schritt die Generierung eines Elektron-Loch-Paares an der Oberfläche durch ein eingefallenes Photon. Es gilt damit die Konzentration der Elektron-Loch-Paare an der Oberfläche möglichst hoch zu halten. Hier lassen sich Änderungen durch Dotierungen über eine Einflussnahme auf die Lebensdauer der Ladungsträger erzielen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte an einem Modellgassystem untersucht werden, welchen Einfluss Materialmodifikationen auf die photokatalytische Aktivität von Titandioxid haben und welchen Einflussgrößen die Katalysatoraktivität mitbestimmen. Dazu wurde neben der Wirkung von Kohlenwasserstoffen der Einfluss von Sauerstoff und Wasser auf ausgewählte Materialien untersucht.

3 Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel soll näher auf diese Thematiken eingegangen werden. Neben den Materialeigenschaften von Titandioxid sind die Prozesse die zur Erzeugung, Stabilisierung und auch Zerstörung der Elektron-Loch-Paar beitragen, zu betrachten.

Es ist ferner zu überprüfen, welchen Einfluss die Dotierungen oder Zusätze auf die Produkt-Selektivität haben und wie sich Änderungen der Reaktionsbedingungen auswirken.

3.1 *Titandioxid*

Titandioxid ist ein Material, das vielfältig eingesetzt wird. Sei es als Trübungsmittel in Emaille, als Trägermaterial für Katalysatoren (Pt/TiO_2 oder $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$), als Katalysator selbst (Kjendahl-Methode) oder auf Grund seiner dielektrischen Eigenschaften als Kondensatormaterial in der Elektroindustrie. Es findet, da es nicht toxisch ist, Verwendung in der Kosmetik, bei Pharmazeutika und auch in der Lebensmittelindustrie. Bedingt durch den hohen Brechungsindex (Anatas 2,55; Rutil 2,75) besitzt Titandioxid

das höchste Aufhell- und Deckvermögen der Weißpigmente. TiO_2 -Weißpigmente hatten 1989 einen weltweiten Marktanteil von über 90%. Seit Anfang der 70er Jahre wird auch seine Verwendung in der Sensorik, als Sauerstoffsensoren für die Abgasreinigung (λ -Sonde) untersucht.

In der Abwassertechnik wird Titandioxid als Katalysator zur photokatalytischen Reinigung von organisch belasteten Abwässern eingesetzt. Es existieren auch Überlegungen Titandioxid als Zusatz für Keramikfliesen oder bei Straßenasphalt zur Luftreinigung einzusetzen.

Zur technischen Herstellung von Titandioxid finden zwei Verfahren Anwendung. Beim Sulfatverfahren wird Ilmenit (FeTiO_3) oder Titanschlacke mit konzentrierter Schwefelsäure bei 100 bis 180°C aufgeschlossen. Der so gewonnene Aufschlusskuchen wird in Wasser aufgelöst und das enthaltene Eisen(III) mit Eisenschrott zu Eisen(II) reduziert. Aus der Lösung gefällt Titandioxid-Hydrat wird dann im Drehrohr-Ofen bei 800 – 1000°C zu Titandioxid gebrannt.

Für das Chloridverfahren wird Ilmenit oder auch Rutil (TiO_2) mit Chlor und Koks in Titan-tetrachlorid (TiCl_4) überführt. Dieses wird durch Destillation aufgereinigt und mit Wasserdampf oder mit Sauerstoff bei 900 – 1000°C zu TiO_2 umgesetzt.

Hochdisperse Titandioxide sind über Sol-Gel-Fällung und anschließende Trocknung zugänglich, oder auch über das von der Degussa-Huels AG angewendete Aerosil-Verfahren. Hier dient als Ausgangsstoff Titan-tetrachlorid, das in einer Knallgasflamme hydrolysiert wird. Das als Aerosol vorliegende Titandioxid wird aus der Gasphase abgetrennt und von anhaftenden Salzsäureresten befreit [87].

Durch geeignete Reaktionsbedingungen lassen sich bei beiden Verfahren gezielt die Produkteigenschaften variieren. Als Beispiel für das Sol-Gel-Verfahren seien die kommerziellen Materialien „Hombifine“ und „Hombikat“ der Fa. Sachtleben, als Aerosil das Degussa-Huels Material „P25“ genannt. Die Materialien bestehen größtenteils aus Agglomeraten von Primärpartikeln. So besitzt das Sachtlebenmaterial Hombikat-100 20 bis 25 μm große Sekundär-Partikel, die Einzelkristallite sind etwa zwischen 7 und 10 nm groß [88].

3.1.1 Modifikationen

Titandioxid kommt in der Natur in drei Modifikationen vor. Rutil, Anatas und Brookit. Die thermodynamische Stabilität nimmt dabei in der angegebenen Reihenfolge ab. Jedes Ti-Atom ist in allen drei Strukturen oktaedrisch von 6 O-Atomen umgeben. Jedes O-Atom gehört zu drei Koordinationsoktaedern. Unterschiedlich ist bei den drei Modifikationen die Verknüpfung der Koordinationsoktaeder. Beim Rutil sind sie über zwei, beim Brookit über drei und beim Anatas über vier gemeinsame Kanten mit Nachbaroktaedern verknüpft (Abbildung 3.1)

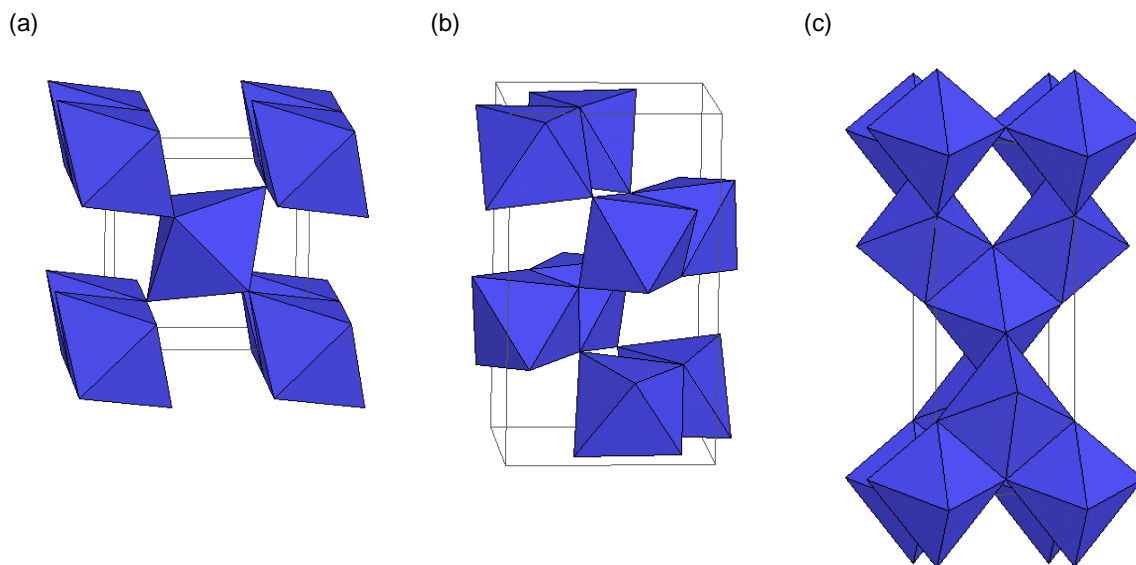


Abbildung 3.1: Koordinationsoktaeder von Rutil (a), Brookit (b) und Anatas (c)

Brookit und Anatas wandeln sich ab etwa 700 - 900°C monotrop in Rutil um. Die Rutil-Struktur (Raumgruppe $P 4_2/mnm$) kann als verzerrte hexagonal dichteste Packung von O-Atomen beschrieben werden, in der jede zweite Oktaederlücke durch Ti so besetzt ist, dass diese selbst eine raumzentrierte tetragonale Raumzelle bilden. Durch die Verknüpfung der Koordinationsoktaeder ergeben sich Ketten parallel zur c-Achse. Ebenfalls parallel zur c-Achse weist die Rutil-Struktur offene Kanäle auf, die parallel zur a- und b-Achse nicht zu finden sind. Dieser Aufbau des Rutil führt zu einer Anisotropie bezüglich einiger Eigenschaften, beispielsweise bei Diffusionsprozessen.

Je nach Herstellungsverfahren unterscheiden sich die Zusammensetzung und Gestalt der Oberflächen. Nach Untersuchungen von Eltzner [94], sowie Jones und Hockey [95] ist die $\langle 110 \rangle$ Spaltfläche am häufigsten auf mikrokristallinem Rutil anzutreffen. An dieser Fläche [1] sind die Ti^{4+} -Ionen in der Reihe A fünffach mit O^{2-} Ionen koordiniert. Die formale Ladung in der A-Reihe ergibt sich zu $+2/3$, in der B-Reihe zu $-2/3$.

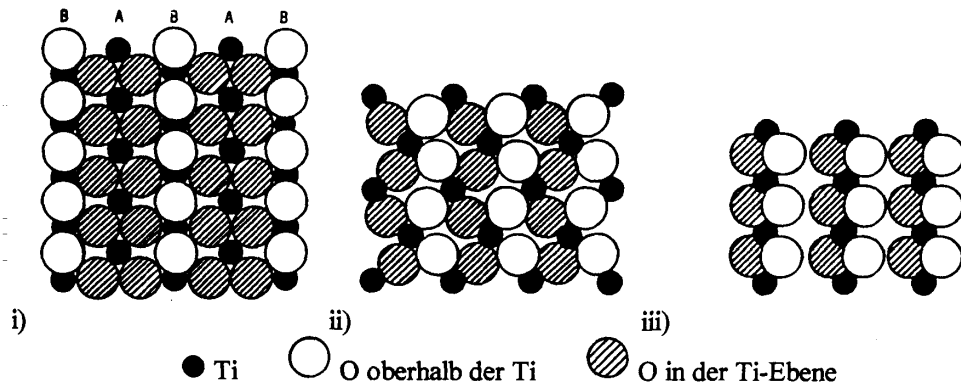


Abbildung 3.2: Spaltflächen des Rutils, i) $\langle 110 \rangle$, ii) $\langle 101 \rangle$, iii) $\langle 100 \rangle$ -Fläche

An den $\langle 100 \rangle$ und $\langle 101 \rangle$ Spaltflächen sind fünffach koordinativ ungesättigte Ti^{4+} -Ionen zu finden. Diese Zentren fungieren als Lewis-Säure.

Anatas kristallisiert in einer tetragonalen Struktur mit der Raumgruppe $I 4_1 / amd$. Die Baueinheiten der Koordinationsoktaeder bilden größere, pseudotetraedrische Strukturen.

Bei mikrokristallinem Anatas ist die $\langle 001 \rangle$ Spaltfläche am häufigsten zu finden, gefolgt von der $\langle 100 \rangle$ und der $\langle 011 \rangle$ Spaltfläche. Diese beiden Flächen sind isostrukturell mit den $\langle 010 \rangle$ und $\langle 101 \rangle$ Flächen. Die $\langle 001 \rangle$ Spaltfläche zeigt die höchste Ti^{4+} -Iondichte. Die Ti^{4+} -Ionen sind dabei fünffach von O^{2-} -Ionen koordiniert, die formale Ladung ergibt sich zu $+2/3$.

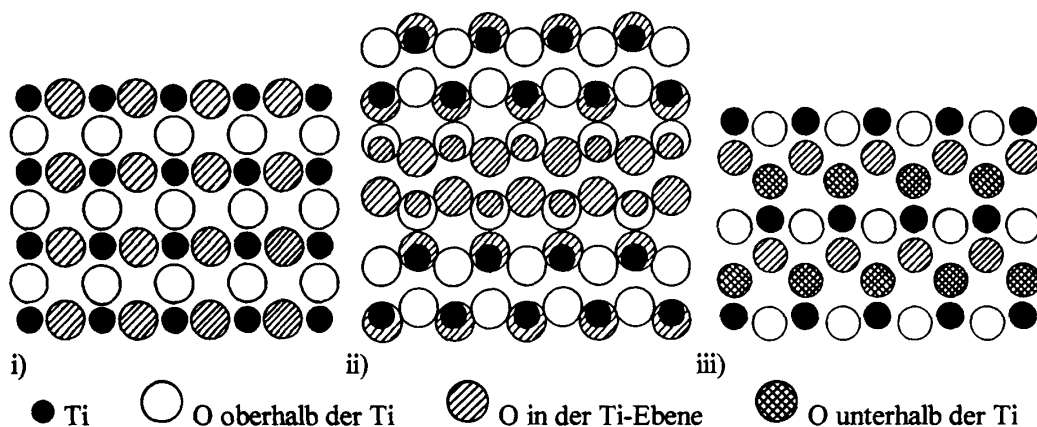


Abbildung 3.3: Spaltflächen des Anatas, i) $\langle 001 \rangle$, ii) $\langle 100 \rangle$, iii) $\langle 011 \rangle$ -Fläche

Brookit, als photokatalytisch nicht relevante Modifikation, kristallisiert in einer rhombischen Struktur.

Im Hinblick auf Adsorptionseigenschaften unterscheiden sich die häufigsten Spaltflächen von Rutil und Anatas durch die unterschiedliche Zahl; die Lage und den Abstand der Ti^{4+} -Zentren an der Oberfläche erheblich.

So beträgt die Ti^{4+} -Oberflächendichte an der Anatas- $\langle 001 \rangle$ -Spaltfläche $6,98 \text{ nm}^{-1}$, der mittlere Ti-Ti Abstand liegt bei $0,3785 \text{ nm}$. Die Werte für die Rutil- $\langle 110 \rangle$ -Ebene sind $5,2 \text{ nm}^{-1}$, bzw. $0,2959 \text{ nm}$. Anatas weist damit eine um etwa $1/3$ höhere Ti^{4+} -Flächendichte auf.

Bedingt durch die Kristallstrukturen liegen die koordinativen Ti^{4+} und O^{2-} Fehlstellen bei Anatas parallel, bei Rutil versetzt zueinander.

3.1.2 Phasendiagramm Ti-O

Titan geht mit Sauerstoff ein Vielzahl von Verbindungen ein. Als Beispiel seien Ti_2O , TiO , Ti_2O_y , Ti_3O_5 und TiO_2 genannt. TiO_2 besitzt eine gewisse Stöchiometriebreite in Richtung Sauerstoffdefizit. Als Formel lässt es sich als TiO_{2-x} beschreiben, wobei x bis etwa 0,05 ansteigt. Mit sinkendem Sauerstoffgehalt wird eine homologe Reihe von Phasen mit der Summenformel Ti_nO_{2n-1} gefunden, sogenannten Magnéli-Phasen. Je nach Sauerstoffdefizit des TiO_{2-x} vertieft sich die Farbe von weiß (TiO_2) über gelb, grau nach schwarz.

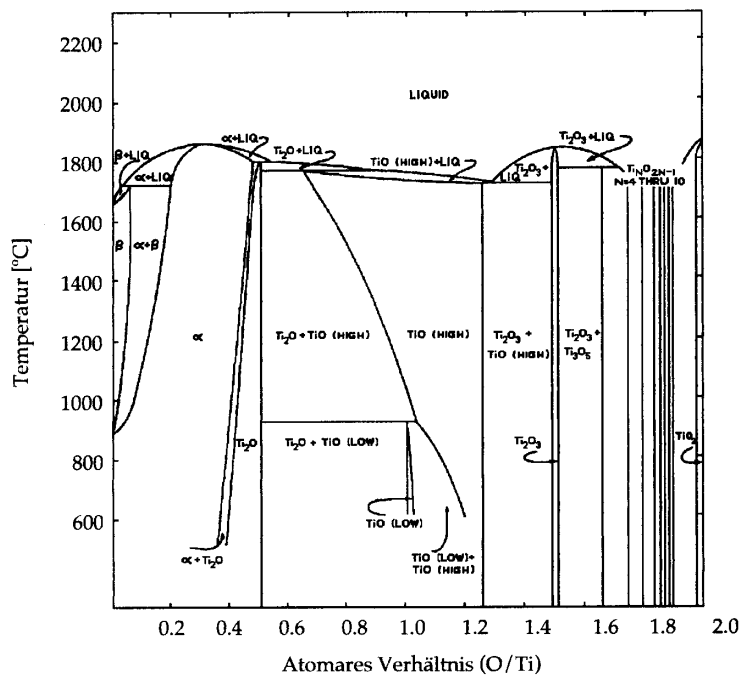


Abbildung 3.4: Phasendiagramm für Ti-O Verbindungen

3.1.3 Defektstrukturen des Titandioxid

Die Möglichkeit der Bildung von unterstöchiometrischen Verbindungen des Titandioxid geht einher mit der Bildung von Defektstrukturen. Je nach Temperatur und Sauerstoffpartialdruck sind dabei verschiedene Defekttypen in der Literatur vorgeschlagen worden [15][16][17][18][19]:

- einfach geladene Sauerstoffleerstellen V_O^*
- zweifach geladene Sauerstoffleerstellen V_O^{**}
- dreiwertige Titanionen auf Zwischengitterplätzen Ti_i^{3*}
- vierwertige Titanionen auf Zwischengitterplätzen Ti_i^{4*}

Der dominante Oberflächendefekt bei Anatas und Rutil ist die Sauerstoffleerstelle. Die Fehlstelle kann dabei bei den Sauerstoffionen über (Brückensauerstoff) oder in der Ti^{4+} -Ebene auftreten. Eine solche Fehlstelle entsteht dadurch, dass ein Gittersauerstoff O_O in die Gasphase übergeht und eine Leerstelle V_O hinterlässt.



Dabei bleiben zwei Elektronen an der Leerstelle zurück, die, abhängig von der Temperatur, angeregt werden können und in das Leitungsband übergehen (s.Kapitel 3.2).

Die Anwesenheit von Verunreinigungen in Form von Metallionen kann, abhängig von der Wertigkeit, die Defektstrukturen massiv beeinflussen. So führt der Einbau eines dreiwertigen Kations wie z.B. Fe^{3+} zu weiteren Sauerstoffleerstellen.



Je nach Größe des Kations werden auch Zwischengitterplätze besetzt, also Tetraederlücken statt der für Ti^{4+} regulären Oktaederlücken. Es ergeben sich hierbei Verzerrungen der Gitterstruktur.

Eine weitere häufige Defektstruktur ist die Stufenversetzung, z.B. in der $\langle 001 \rangle$ Ebene des Rutils. Hier ist an den Stufen vierfach koordiniertes Ti^{4+} zu finden. Dieses vierfach koordinierte Ti^{4+} ist auch an den $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ und $\langle 113 \rangle$ Flächen des Anatas anzutreffen. Bei

einem zunehmenden Unterschuss an Sauerstoff treten, vornehmlich beim Rutil, kristallographische Scherflächen auf (CS-Flächen).

All diese Defekte sind energetisch exponiert und daher potentielle Adsorptionsplätze.

3.1.4 Adsorption an Titandioxid

Neben der Physisorption von Adsorbentien an der Titandioxid-Oberfläche, sind besonders chemisorbierte Teilchen von Interesse. Die freien Valenzen des Adsorbens können dabei Bindungen der adsorbierten Spezies schwächen oder auch lösen.

Hierin ist die katalytische Aktivität der Oberfläche zu sehen.

Die Chemisorption kann als Interaktion zwischen Lewis-Säure-Basen-Paaren, bzw. Donor/Akzeptor Wechselwirkung beschrieben werden. Die Metallkationen, mit ungesättigten Valenzen, fungieren als Lewis Säuren. Im Falle des Titandioxid sind es die unbesetzten Titan-3d-Orbitale (d^0), die mit Valenzelektronen des Adsorbats Bindungen eingehen können. Der Sauerstoff an der Titandioxidoberfläche bietet basische Adsorptionsplätze, an denen Lewis-saure Adsorbentien gebunden werden können. Alternativ ungesättigte Oberflächen-Atome des Titandioxids, seien es reguläre Gitteratome oder welche an Fehlstellen, sind besonders energetisch exponiert. Je nachdem, ob sie als Donor oder Akzeptor fungieren, sind sie als Quellen oder Senken für Elektronen an der Oberfläche zu betrachten. Sie können damit förderlich in Richtung einer Reduktion, bzw. Oxidation der adsorbierten Spezies wirken.

Generell lässt sich zwischen einer I) nicht-dissoziativen oder molekularen und II) dissoziativen Adsorption unterscheiden. Je nach Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat können weitere Fälle angenommen werden:

- a) schwache elektrostatische oder dispersive Adsorption
Dieser Fall stellt die eigentliche Physisorption da
- b) Säure/Base- oder Donor/Akzeptor-Adsorption
Moleküle mit freien Valenzelektronen wie z.B. H_2O oder NH_3 können mit acidischen Oberflächenplätzen (Kationen) wechselwirken. Dabei kann sowohl der Fall I) oder II) auftreten.
- c) Oxidation/Reduktion mit Elektronentransfer
Hier ist eine Änderung der Oxidationszahl des Adsorbats implementiert. Als Beispiel sei die Adsorption von O_2 an Sauerstoffleerstellen genannt. Auch hier kann neben der molekularen Adsorption eine Dissoziation des O_2 erfolgen. Diese Art der Adsorption implementiert eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche.

d) Oxidation/Reduktion mit Übergang von Sauerstoff

Ein Beispiel hierfür ist die Adsorption von CO an Gittersauerstoff, die zu CO₂ führt.

Die adsorbierten Spezies bevorzugen dabei bestimmte Oberflächenplätze. Exemplarisch ist die Adsorption von H₂, CO₂, CO und O₂ an einer <110> Ebene des Rutil dargestellt.

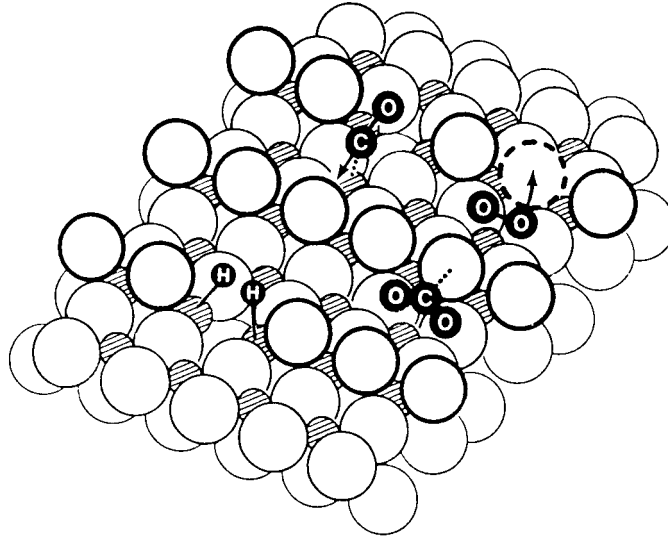


Abbildung 3.5: Adsorption verschiedener Moleküle an einer TiO₂ <110> Fläche [19]

H₂ wird dissoziativ an den benachbarten Ti-Zentren einer Sauerstoffleerstelle adsorbiert und wird in einem zweiten Schritt über Gitter O²⁻ als OH⁻ gebunden. CO₂ wird über Gitter O²⁻ quasi als CO₃²⁻ gebunden. Das CO wird an Sauerstoffleerstellen adsorbiert, dabei wird eine Bindung zu einem angrenzenden O²⁻ geknüpft. An Sauerstofffehlstellen wird O₂ dissoziativ als O²⁻ gebunden. Bei perfekter Oberfläche erfolgt die Adsorption i.A. molekular.

Zu der Adsorption von Stickoxiden an TiO₂-Kristallflächen finden sich in der Literatur keine Angaben.

Es kann angenommen werden dass N₂O mit Sauerstoffleerstellen wechselwirkt. NO kann z.B. über



nicht-dissoziativ gebunden werden; das NO⁺ ist isoelektrisch mit CO. Eine mögliche dissoziative Adsorption an einer Fehlstelle lässt sich durch einen Prozess



beschreiben. Gefunden wurde beide Mechanismen bei der Adsorption von NO an ZnO.

NO₂ sollte ähnlich wie CO₂ als NO₃⁻, isoelektronisch mit CO₃²⁻, gebunden werden.

Effekte, die bei der Adsorption an einem belichteten Material auftreten, sollen im folgenden Abschnitt zusammen mit den Eigenschaften von Halbleitern diskutiert werden.

3.2 Halbleiter

Eine Methode elektrochemische Prozesse an Festkörpern zu beschreiben, ist das Energiebändermodell. An diesem Modell kann global erklärt werden, welche Vorgänge bei einer Reaktion an einem belichteten Halbleiter stattfinden und auch wie sie beeinflusst werden könnten.

Das Energiebändermodell greift dabei auf die MO-Theorie zurück. Die Bindung zwischen Atomen in einem Molekül lässt sich durch Linearkombination der beteiligten Atomorbitale zu Molekülorbitalen beschreiben. Es entstehen dabei aus der Kombination von N Atomorbitalen auch wieder N Molekülorbitale. Diese müssen sich auf Grund des Pauli-Verbots energetisch unterscheiden. Bestehen bei freien Atomen noch diskrete Energieniveaus, so spalten diese bei Festkörpern in Bänder erlaubter Energiezustände auf. Das Maß der Aufspaltung ist dabei abhängig vom Abstand der einzelnen Atome im Festkörper (s. Abbildung 3.6) und damit z.B. vom Gittertyp und den beteiligten Elementen.

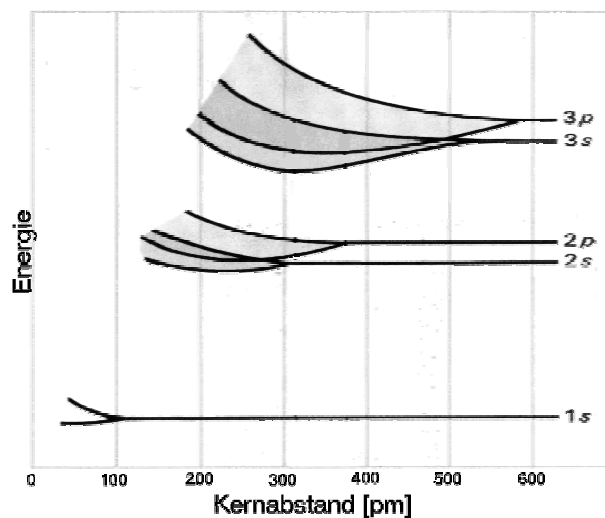


Abbildung 3.6: Aufspaltung der Energieniveaus als Funktion des Kernabstandes

Gemäß der Fermi-Dirac-Statistik werden die Bänder mit Elektronen besetzt. Die vollständig besetzten werden als Valenzband, teilweise besetzte oder leere Bänder als Leitungsband bezeichnet. Je nach System überlappen sich, wie in einem Metall, Valenz- und Leitungsband, bzw. sind durch eine Energielücke (band gap) getrennt. Die Ausdehnung der Energielücke W_G sei gegeben mit:

$$W_G = W_{\text{Leitungsband}} - W_{\text{Valenzband}} = W_L - W_V \quad (3-5)$$

Je nach Größe von W_G wird der Festkörper als Leiter ($W_G \leq 0,1 \text{ eV}$), Halbleiter ($0,1 \text{ eV} \leq W_G \leq 4 \text{ eV}$) oder Isolator ($4 \text{ eV} \leq W_G$) bezeichnet.

Für die Elektronen kann nach der Fermi-Dirac-Statistik folgende Verteilungsfunktion angesetzt werden:

$$\frac{N}{A} = f(W) = \frac{1}{e^{(W-W_F)/kT} + 1} \quad (3-6)$$

Es ergeben sich zwei Fälle für $T=0 \text{ K}$

a) $W < W_F$: $f(W) = 1$ (3-7)

b) $W > W_F$: $f(W) = 0$ (3-8)

Damit sind bei 0 K bis zur Energie W_F , der Fermi-Energie; alle Energieniveaus besetzt, alle höheren unbesetzt.

Für höhere Temperaturen ist zu unterscheiden zwischen Fällen, bei denen der Unterschied der Energien größer als die thermische Energie ist und für den Fall, dass $W = W_F$ ist:

a) $|W - W_F| > kT$ i) $W < W_F$: $f(W) = 1 - e^{W-W_F/kT}$ (3-9)

ii) $W > W_F$: $f(W) = e^{-W-W_F/kT}$ (3-10)

b) $W = W_F$: $f(W) = 1/2$ (3-11)

Die Ergebnisse für $T > 0 \text{ K}$ sind in der folgenden Abbildung 3.7 dargestellt.

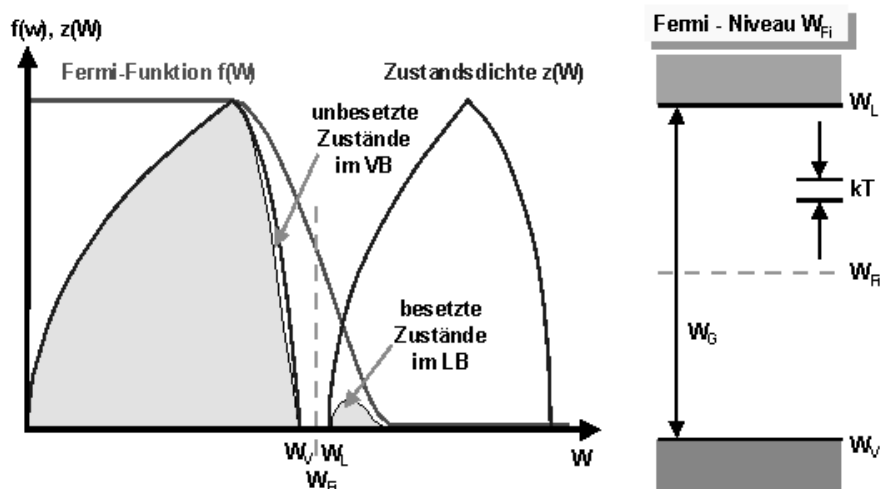


Abbildung 3.7: Fermifunktion, Zustandsdichte und Elektronenverteilung bei $T > 0 \text{ K}$

Mit dem Übergang von Elektronen in das Leitungsband verbleiben in dem Valenzband unbesetzte Zustände, sogenannte Löcher. Da die Zahl der Löcher immer gleich der Elektronen ist, die in das Leitungsband übergegangen sind, wird die Bezeichnung „Elektron-Loch-Paar“ angewendet. Das angeregte Elektron e^- und das Loch h^+ sind bewegliche Ladungsträger und nicht ortsfixiert. Die Beweglichkeit der Elektronen ist auf Grund der geringeren Masse höher als die des Lochs. Beide tragen zur Leitfähigkeit des Feststoffes bei.

Neben der thermischen Anregung kann ein Elektron-Loch-Paar auch durch ein Photon erzeugt werden. Im Gegensatz zur thermischen Anregung kann die Energie durch Photonen nicht kontinuierlich zugeführt werden. Lichtenergie existiert in Form von Quanten und hängt von der Frequenz ab. Ein Elektron kann nur für einen Übergang in das Leitungsband angeregt werden, wenn das Photon wenigstens die Bandlückenenergie besitzt. Energieärmere Photonen zeigen keinen Effekt. Der Zusammenhang zwischen der Energie des Lichtquants E_{Photon} und der Frequenz, bzw. Wellenlänge ist gegeben mit:

$$E_{\text{Photon}} = h \nu = h c \lambda^{-1} \quad (3-12)$$

Die Generierung der Elektron-Loch-Paare steht im Gleichgewicht mit der Rekombination der Paare.

Beide Prozesse sind mit Energieänderung der Ladungsträger verbunden. Wenn das angeregte Elektron in das Valenzband zurückfällt, muss die Differenzenergie wieder freigesetzt werden. Dieses kann durch Strahlung erfolgen (Photonen-Prozess), Gitterschwingungen können angeregt werden (Phononen-Prozess) oder die Energie wird als kinetische Energie auf andere Teilchen übertragen (Auger-Prozess). Dabei sind nicht nur direkte Übergänge vom Leitungsband in das Valenzband möglich, sondern auch mehrstufige Übergänge. Diese Form der Übergänge wird beispielsweise durch Kristalldefekte ermöglicht. Diese etablieren in der Mitte der Bandlücke isolierte Zwischen-niveaus (Rekombinationszentren), über die in einem zweistufigen Prozess mit Phononenemission die Rekombination eines Elektrons mit einem Loch erfolgt (Shockley-Read-Hall Rekombination).

Eine Diskussion um die photokatalytische Aktivität eines Photokatalysators, die direkt verknüpft ist mit der Konzentration der Elektron-Loch-Paar an der Oberfläche, muss

sich natürlich mit diesen beiden Prozessen, der Generierung und der Rekombination eines Elektron-Loch-Paares, und den Einflussgrößen auf sie, auseinandersetzen.

3.2.1 Einfluss von Dotierungen

Wird in einem Halbleiter ein geringer Teil der regulären Atome durch Fremdatome ersetzt, so wird dieses als Dotierung bezeichnet. Je nach Dopand kann weiter zwischen einer p-Dotierung (Elektronendefekt-Dotierung) und einer n-Dotierung (Elektronenüberschuss-Dotierung) unterschieden werden.

Bei einer p-Dotierung, wie z.B. der Dotierung mit einem dreiwertigen Fremdatom in einem II-IV-Halbleiter, so entsteht an den Einbaustellen ein Elektronendefekt. Dieser kann durch den Übergang eines Valenzbandelektrons auf das Akzeptorniveau kompensiert werden. Es entsteht so ein Loch im Valenzband. Bei einer n-Dotierung kann das überschüssige Elektron des Donors in das Leitungsband übergehen, ein Loch verbleibt auf dem Akzeptorniveau.

Wird mit sehr geringen Mengen eines Fremdmaterials dotiert, so liegen innerhalb der Bandlücke diskrete Energieniveaus der Akzeptoren bzw. der Donatoren vor.

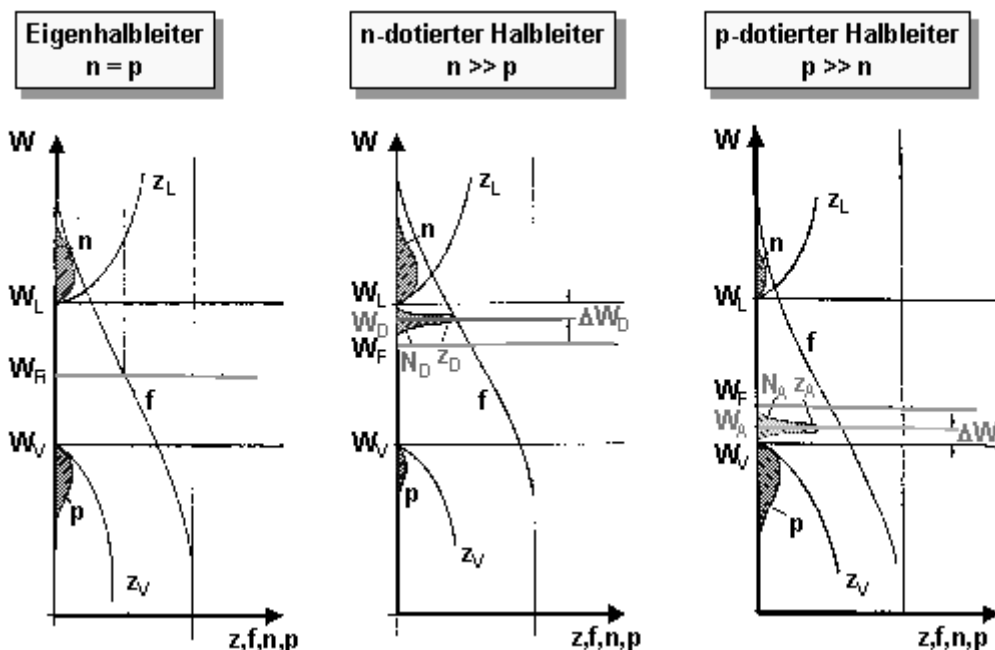


Abbildung 3.8: Zustandsdichte (z), Elektronen (n) und Löcherdichte (p) in einem dotiertem Halbleiter

Bei hohen Dopandenkonzentrationen entartet der Halbleiter. Mit zunehmender Konzentration nähert sich das Fermi-niveau dem Leitungs-, bzw. Valenzband an. Es verändert sich die Bandstruktur, bzw. die Zustandsdichte im Gegensatz zum intrinsischen

Halbleiter. Fluktuationen des lokalen Potentials auf Grund statistischer Schwankungen der Dopandenverteilung innerhalb des Gitters, sowie Wechselwirkungen der Ladungsträger mit den Dopanden oder der Dopanden untereinander, führen zur Formation von Dopandenbändern, oder Deformation des Valenz- oder Leitungsbandes durch Ausbildung von Seitenbändern und zur Verschiebung der Bandkanten. Durch Herabsetzung der Bandlückenenergie wird die Adsorptionskante zu längeren Wellenlängen verschoben. Dadurch wird es möglich, für die photokatalytische Reaktion das zu Verfügung stehende Lichtspektrum über einen größeren Wellenlängenbereich zu nutzen und eine höhere Anzahl von Elektron-Loch-Paar zu erzeugen.

Neben der Dotierung durch Fremdmaterialien führen Oberflächendefekte wie Versetzungen oder Punktdefekte ebenfalls zu einer Etablierung von Zwischenenergieniveaus. Diese sind unmittelbar an der Oberfläche lokalisiert und können dazu führen, dass Elektronen oder Löcher dort „haften“ bleiben und zu einer Oberflächenladung führen.

Durch die Oberflächenladung kommt es zu einem Potentialgefälle zwischen dem Volumen und der Oberfläche des Feststoffes, wodurch die Ladungen an der Oberfläche lokalisiert und stabilisiert werden. Diese kann Adsorptionszustände stabilisieren und so zu einer Verbesserung der Katalysatoraktivität führen.

Je nach Abstand der Störstellenniveaus von der Bandkante des Valenz-, bzw. Leitungsbands werden diese als „tiefe“ oder „flache“ Störstellen bezeichnet. Flache Störstelle liegen in der Nähe der Bandkante. Sie sind auf Grund der hohen thermischen Übergangswahrscheinlichkeit meist vollständig besetzt (Akzeptorniveau), bzw. entleert (Donorniveau).

Tiefe Störstellen liegen in der Nähe des Fermi-niveaus des intrinsischen Halbleiters und besitzen keinen Einfluss auf die Bandcharakteristik. Sie können Ladungsträger einfangen und geben diese auf Grund der Aktivierungsenergie nur erschwert wieder ab. Die tiefen Störstellen werden deshalb oftmals als „Traps“ bezeichnet. Ob eine Störstelle als Trap wirkt (höhere Lebensdauer der Ladungsträger) oder als Rekombinationszentrum (geringere Lebensdauer) ist nicht vorauszusagen.

Die Ausbildung einer tiefen oder flachen Störstelle hängt nicht nur allein davon ab, wie stark die Akzeptor- oder Donoreigenschaften des Dopanden in Relation zu den Energieniveaus im intrinsischen Halbleiter ausgebildet sind, sondern auch wieweit das Gitter durch den Einbau verspannt wird. Dieses kann neben der abweichenden

Größe der Störstellenatome auch durch die Besetzung von nicht regulären Gitterplätzen bedingt werden.

Die Lebensdauer τ , der durch Photonen erzeugten Elektron-Loch-Paare, ist über die Ladungsträgerbeweglichkeit von der Temperatur und über die Stosswahrscheinlichkeit von der Anzahl der erzeugten Ladungsträger abhängig. Als zusätzlicher Einfluss ist die Lage und die Konzentration der Störstellenniveaus zu nennen.

Aus statistischen Betrachtungen ergibt sich für die Lebensdauer folgende Abhängigkeit von der Lage des Fermi-niveaus W_F im dotierten Halbleiter. W_t sei das Niveau des Rekombinationszentrums, das in der oberen Hälfte der Bandlücke liegen soll.

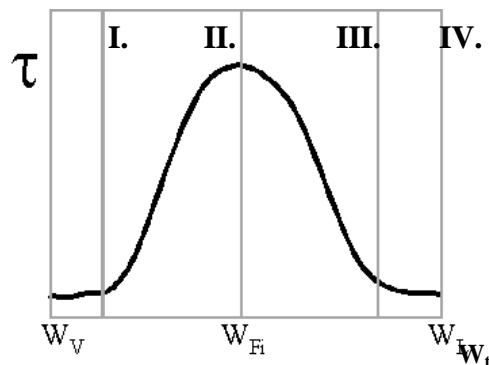


Abbildung 3.9: Lebensdauer eines Elektron-Loch-Paar in Abhängigkeit von der Lage des Fermi-Niveaus

Im Eigenhalbleiter ($W_F = W_{Fi}$) ist die Ladungsträgerlebensdauer am höchsten. Im hochdotierten Halbleiter stimmt sie in etwa mit der Aufenthaltsdauer der Minoritätsladungsträger im Rekombinationszentrum überein.

3.2.2 Einfluss von Material-Kombinationen

Wird der Halbleiter mit einem Fremdmaterial angereichert, beispielsweise durch eine Imprägnierung, so liegen einzelne Kristallite der verschiedenen Komponenten nebeneinander vor. Es kommt an den Kontaktstellen zu einer sogenannten Bandverbiegung. Die Form der Bandverbiegung ist dabei abhängig von den Donor- bzw. Akzeptoreigenschaften beider Materialien.

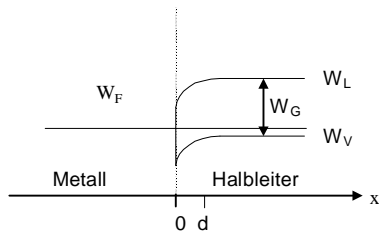


Abbildung 3.10

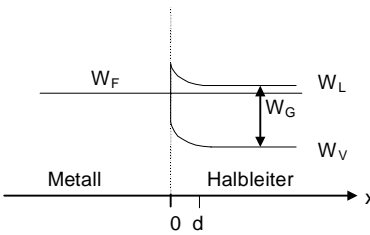


Abbildung 3.11

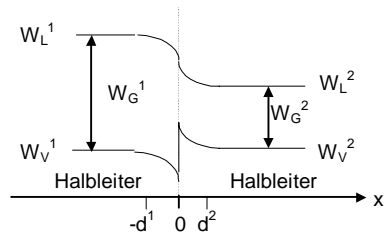


Abbildung 3.12:

Steht ein Halbleiter mit einem Metall in Kontakt, so kann an der Kontaktstelle ein wechselseitiger Fluss von Elektronen auftreten.

Hat das Metall gegenüber dem Halbleiter Akzeptoreigenschaften, so fließen mehr Elektronen vom Metall zum Halbleiter als vom Halbleiter zum Metall. Es erniedrigt sich in einer Grenzschicht (0-d) die Elektronendichte im Halbleiter (Abbildung 3.10). Diese Grenzschicht wird als Verarmungsrandschicht bezeichnet.

Im umgekehrten Fall, dass der Elektronenfluss aus dem Metall größer ist, die Elektronendichte heraufgesetzt wird, entsteht eine Anreicherungsrandschicht (Abbildung 3.11).

In Abbildung 3.12 ist der Kontakt eines p-Halbleiters und eines n-Halbleiters dargestellt. Innerhalb des Bereiches $-d^1$ bis 0 ist eine Verarmungsrandschicht, der Bereich 0 bis d^2 eine entsprechende Anreicherungsschicht gegeben.

Auf Grund des entstehenden Potentialgefälles können Ladungen an der Oberfläche stabilisiert werden. In den dargestellten Fällen bei denen eine Bandverbiegung auftritt, ändert sich die Bandlückenenergie nicht. Es ist nur eine Änderung der Elektronenaustrittsarbeit zu verzeichnen.

3.2.3 Der Halbleiter Titandioxid

Das Valenzband im Titandioxid wird aus den 2p-Orbitalen des Sauerstoff, das Leitungsband aus den 3d-Orbitalen des Titan gebildet. Durch den Verlust von Sauerstoff im unterstöchiometrischen Titandioxid entstehen flache Störstellenniveaus unterhalb des Leitungsbands. Durch das Fehlen des Sauerstoffes sind Überschusselektronen vorhanden, Titandioxid ist n-leitend.

Die Bandlückenenergie beträgt für Anatas etwa 3,3 eV, die des Rutilis 3,1 eV, entsprechend von Asorptionskanten bei 385 nm, bzw. 405 nm.

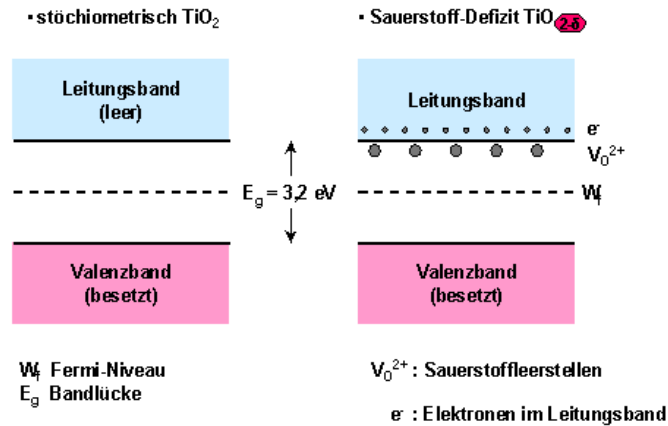


Abbildung 3.13: Bandstruktur für stoichiometrisches und nichtstoichiometrisches Titandioxid

Gegenüber der in der Abbildung 3.13 dargestellten Bandstruktur, die strenggenommen für das unbeeinflusste Innere des Titandioxidkorns (bulk) gelten, sind die Verhältnisse an der Oberfläche differenzierter zu betrachten.

Je kleiner die Teilchen sind, umso größer ist der Einfluss der Oberfläche gegenüber dem Einfluss des Volumens ($A \sim r^2$, $V \sim r^3$). Bei sehr kleinen Teilchen, mit Durchmessern weniger Nanometer, treten Quanteneffekte auf, da sich die Größenordnungen im Bereich der De Broglie Wellenlänge bewegen. Mit abnehmender Größe wird bei Nanoteilchen die Bandlückenenergie größer, die Adsorptionskante wird zu kürzeren Wellenlängen verschoben.

Die koordinativ nicht abgesättigten Valenzen (dangling bonds) an der Oberfläche beeinflussen sehr stark die Materialeigenschaften. Das Titan ist normalerweise oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert. Die d-Orbitale des Titan werden dabei entsprechend ihrer Raumorientierung aufgespalten in drei t_{2g} und zwei e_g Orbitale, mit einer Aufspaltung ΔE von etwa 1 – 2 eV. Normalerweise liegen diese Orbitale innerhalb des Leitungsbands. Bei koordinativ ungesättigten Titan-Atomen, wie sie an der Oberfläche oder an Fehlstellen auftreten, verschiebt sich die Aufspaltung.

An den Defektstellen sind die physikalischen Eigenschaften der Oberfläche lokal verändert. Das hat wichtige Konsequenzen auf die Adsorption und für die elektrischen und optischen Eigenschaften. Insbesondere sind die dangling bonds an der Halbleiteroberfläche stark lokalisierte Oberflächenzustände. Sie setzen sich ins Innere des bulk in Form sogenannter back bonds als oberflächenmodifizierte Bindungen unterhalb der Oberflächenebenen fort.

Theoretische Grundlagen

Da die Oberflächenatome weniger Bindungspartner haben, sind ihre Elektronenzustände denen der freien Atome ähnlicher und liegen außerhalb der Bulkzustände. Auf Grund der Natur der Ausgangszustände sind die vom Leitungsband abgespaltenen Oberflächenzustände zunächst leer. Bei Füllung mit Elektronen entstehen negative Oberflächenladungen (Akzeptorcharakter). Bei einer Abspaltung aus dem Valenzband entstehen besetzte Zustände. Bei Leerung entstehen positive Oberflächenladungen (Donorcharakter).

Diese Oberflächenladungen beeinflussen die Bandstruktur.

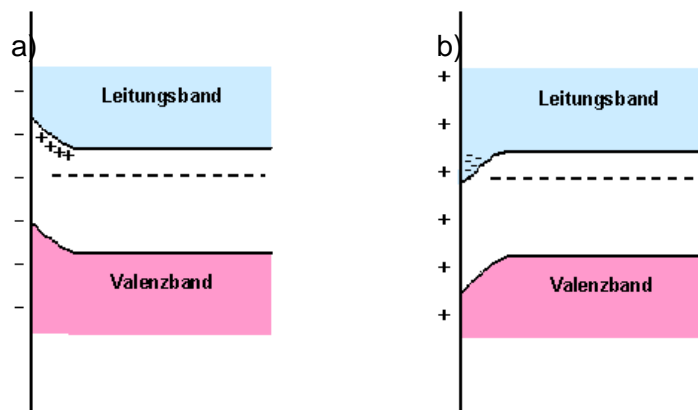


Abbildung 3.14: Bandverbiegung bei einem n-Halbleiter in Abhängigkeit von der Oberflächenladung

In dem Fall, dass die Oberfläche von Sauerstoff, in Form von O^{2-} oder O^- , bedeckt wird, ergibt sich eine Ladungsverschiebung, die mit einer aufwärtsgerichteten Bandverbiegung einhergeht (Abbildung 3.14 a). Durch Sauerstoffleerstellen verbleiben Elektronen im Oberflächenbereich, die Oberfläche ist dichter mit Elektronen besetzt als der Rest des Materials, das Band wird nach unten verformt (Abbildung 3.14 b).

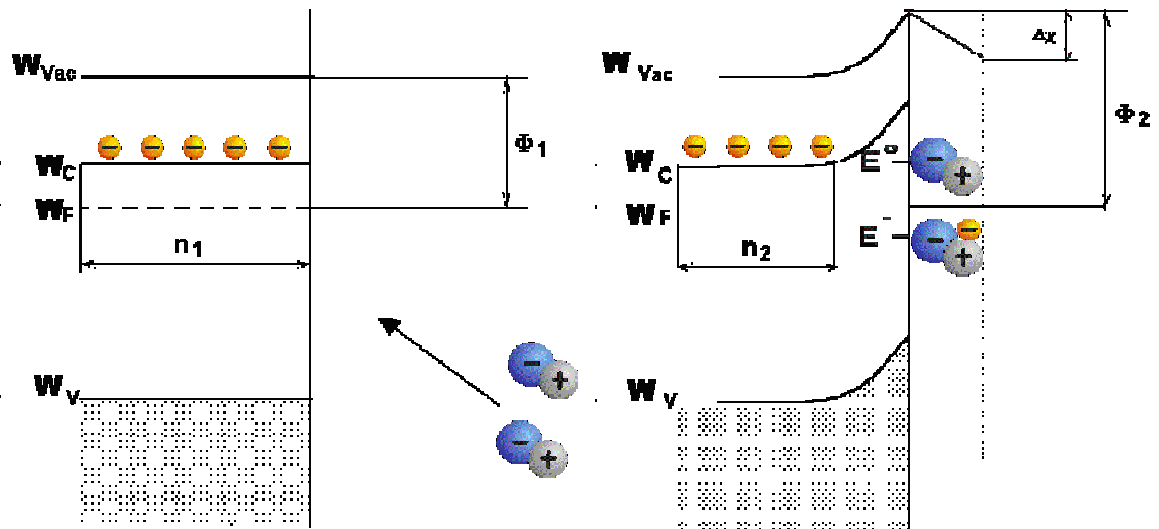


Abbildung 3.15: Chemisorption von einem Gas (Akzeptor) an einer n-Halbleiteroberfläche, vor und nach der Adsorption

Während die Physisorption bis zu Temperaturen von etwa 100°C die dominierende Adsorptionsform ist, wird bei höheren Temperaturen die Chemisorption der Hauptadsorptionsmechanismus. Die Chemisorption beeinflusst die Bandstruktur durch Änderung der Elektronen- (oder Loch-) Konzentration an der Oberfläche. Die Austrittsarbeit wird dadurch ebenfalls beeinflusst.

Das Molekül kann dabei auf zwei Arten adsorbiert werden:

Schwacher Chemisorptionszustand: Das chemisorbierte Molekül bleibt elektrisch neutral. Die Bindung zwischen dem Molekül und dem Metalloxid ist ohne Teilnahme eines freien Elektrons erfolgt.

Starker Chemisorptionszustand: Ein freies Elektron ist durch das adsorbierte Molekül eingefangen worden.

Die starke Chemisorptionsbindung wird auch bei einer Adsorption an einem photon-generiertem Elektron ausgebildet. Für die Löcher aus dem Photoeffekt gelten die entsprechenden Überlegungen.

Im Gegensatz zu Nichtübergangsmetalloxiden kann im Titandioxid durch Ladungsänderung Elektronen aus Sauerstoffleerstellen stärker als diese lokalisieren. Die Ti^{3+} und Ti^{2+} Ionen bilden dabei zusätzliche Zustände im oberen Bereich der Bandlücke. Mit zunehmender Zahl an Sauerstofffehlstellen wird der Abstand Valenzband zum Fermi-Niveau größer.

Zusätzliche Stabilität erlangen die Ti^{3+} -Zentren durch Charge-Transfer mit einem benachbarten Ti^{4+} .

Ob ein Elektron oder Hole durch eine Ladungsänderung an einem Oberflächendefekt lokalisiert, und damit stabilisiert werden kann, hängt davon ab, wie groß der Energiegewinn aus dem Trapping ist. Für die Lokalisierung der Ladungsträger muss Energie aufgewendet werden, dagegen steht die Energieänderung aus der Änderung der Bandstruktur. Mit einem Wechsel der Ladung ändert sich die Ionengröße und mit den Gitterkonstanten auch die Aufspaltung der Bandstruktur.

Einen wichtigen Einfluss auf die katalytische Aktivität des Titandioxid nehmen die Oberflächengittersauerstoffe ein [19]. Sie ermöglichen vielfach eine selektive Oxidation der Adsorbentien. Der Sauerstoff in den katalytischen Prozessen ist dabei nicht O^{2-} , sondern sind neutrale O-Atome. In dem katalytischen Kreisprozess sind dementsprechend die Re-Oxidationsprozesse an der Oberfläche von Bedeutung.

Ein d^0 -Übergangsmetalloxid, wie das Titandioxid, kann an idealen Flächen nicht oxidiert werden, nur reduziert. Aus den unbesetzten d^0 -Orbitalen ist kein Elektronentransfer zu adsorbierten Akzeptor-Molekülen möglich. Eine Oxidation ist kann nur an den defizitären Fehlstellen erfolgen, dementsprechend wichtig erscheint das Vorhandensein dieser Fehlstellen für die Katalysatoraktivität.

3.2.4 Photoreaktion am Titandioxid

Der Reaktionsmechanismus einer photokatalytischen Reaktion am Titandioxid ist bisher für heterogene Gasreaktionen noch nicht eindeutig beschrieben worden. Es ist unklar, wie die Reaktionen auf molekularer Ebene ablaufen.

Ein möglicher Reaktionsmechanismus soll an der NO-Oxidation beschrieben werden.

In Modellgasmessungen hat sich gezeigt, dass in sauerstoffreichen Gasgemischen NO_2 bei Belichtung eines Titandoxids in nennenswertem Maße aus NO gebildet wird, während ohne Titandioxid keine Umsetzung zu erkennen ist. In der Gasphase erfolgt die NO-Oxidation zu NO_3 nach einem Geschwindigkeitsgesetz 3. Ordnung in zwei Reaktionsschritten [21].



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dabei die Bildung des Peroxids (NO_3). Verläuft die NO_3 -Bildung an belichtetem Titandioxid nach einem entsprechenden

Mechanismus, so ist der in der Abbildung 3.16 dargestellte Reaktionsverlauf möglich. Die Titandioxidoberfläche ist nur schematisch wiedergegeben.

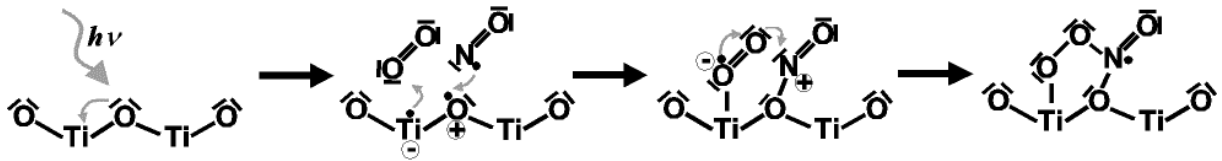


Abbildung 3.16: Reaktionsschema der NO_3 -Bildung an belichtetem Titandioxid

Durch ein einfallendes Photon wird an der Titandioxid-Oberfläche ein Elektron-Loch-Paar erzeugt. An dem Elektron kann Sauerstoff als O_2^- , an dem Loch NO als NO^+ chemisorbiert werden. Durch Übergang eines Elektrons vom O_2^- an das NO^+ kann hier eine Bindung geknüpft werden, das Ergebnis wäre ein an der TiO_2 -Oberfläche chemisorbiertes NO_3 und die Ladungsträgervernichtung. In einem weiteren Schritt kann das NO_3 dann mit NO gemäß Gleichung (3-14) zu 2NO_2 , bzw. unter Zerfall zu NO_2 und an der Oberfläche gebundenen atomaren Sauerstoff weiterreagieren.

In der Abbildung 3.17 ist die Reaktion in das Bändermodell für Titandioxid schematisch eingeordnet, auf die Darstellung möglicher Niveaushiftungen wurde verzichtet. Durch Photoneinfang geht ein Elektron vom Valenzband (2p-Orbitale des Sauerstoff) in das Leitungsband (3d-Orbitale des Titan) über. Das Elektron kann an ein adsorbiertes Sauerstoffmolekül abgegeben werden. Es etabliert sich ein O_2^- -Oberflächenzustand. Entsprechend geht ein Elektron von einem NO-Oberflächenzustand in das im Valenzband verbliebene Loch über. Durch weitere Elektronenübergänge entsteht das NO_3 -Molekül an der Oberfläche.

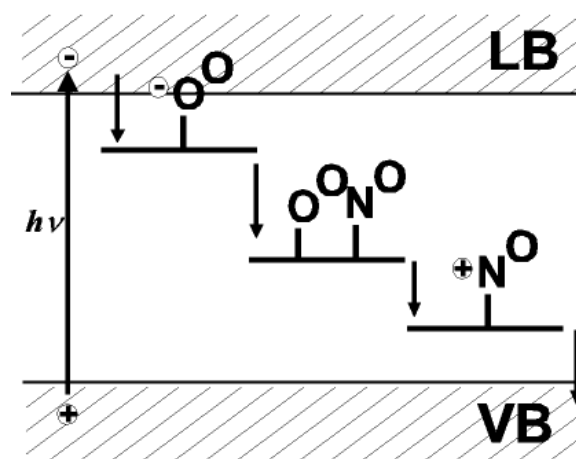


Abbildung 3.17: Reaktionsschema der NO_3 -Bildung an belichtetem Titandioxid im Bändermodell

Theoretische Grundlagen

Der gesamte Prozess ist als Rekombination des Elektron-Loch-Paares zu verstehen. Gegenüber einer direkten Band-Band-Rekombination hat dieser Vorgang den Vorteil, dass die gesamte Energie ($\sim 3,2$ eV) nicht gleichzeitig abgegeben werden muss, sondern in dem indirekten Rekombinationsvorgang über mehrere Zwischenniveaus freigesetzt werden kann.

Mit dem Reaktionsschema (Abbildung 3.16) ist auch verständlich, warum z.B. Anatas eine höhere photokatalytische Aktivität besitzt als Rutil. Für eine Reaktion zwischen zwei photosorbierten Spezies müssen diese in einem bestimmten Abstand und sterischen Konfiguration benachbart adsorbiert sein, damit eine optimale Orbitalüberlappung zustande kommen kann.

Die Wirkungsweise von Dotierungen ist mit den zuvor angeführten Überlegungen nur sehr schwer zu beurteilen. Es ist der Einfluss auf die Gitterstruktur, die Schaffung von zusätzlichen Fehlstellen und auch Oberflächenveränderungen, die sowohl auf die Bandstruktur als auch auf die Reaktion wirken können. Es kann sein, dass die Dotierung als Trap- oder Rekombinationszentrum wirkt und damit die Katalysatoreffektivität entweder positiv als auch negativ beeinflussen kann. Die Effekte, die durch geänderte Adsorptionseigenschaften implementiert werden, sind nicht abzuschätzen. Es ist in Modellgasmessungen zu überprüfen, welchen Einfluss eine Dotierung letztendlich auf die Katalysatoraktivität ausübt.

4 Experimenteller Aufbau

4.1 Der Modellgasmessplatz

Zur Charakterisierung der photokatalytischer Aktivität verschiedener Titandioxide wurde die Reduktion von NO in einem Modellgas betrachtet. Dafür wurde einer der in der Abbildung 4.1 skizzierte Messplätze genutzt:

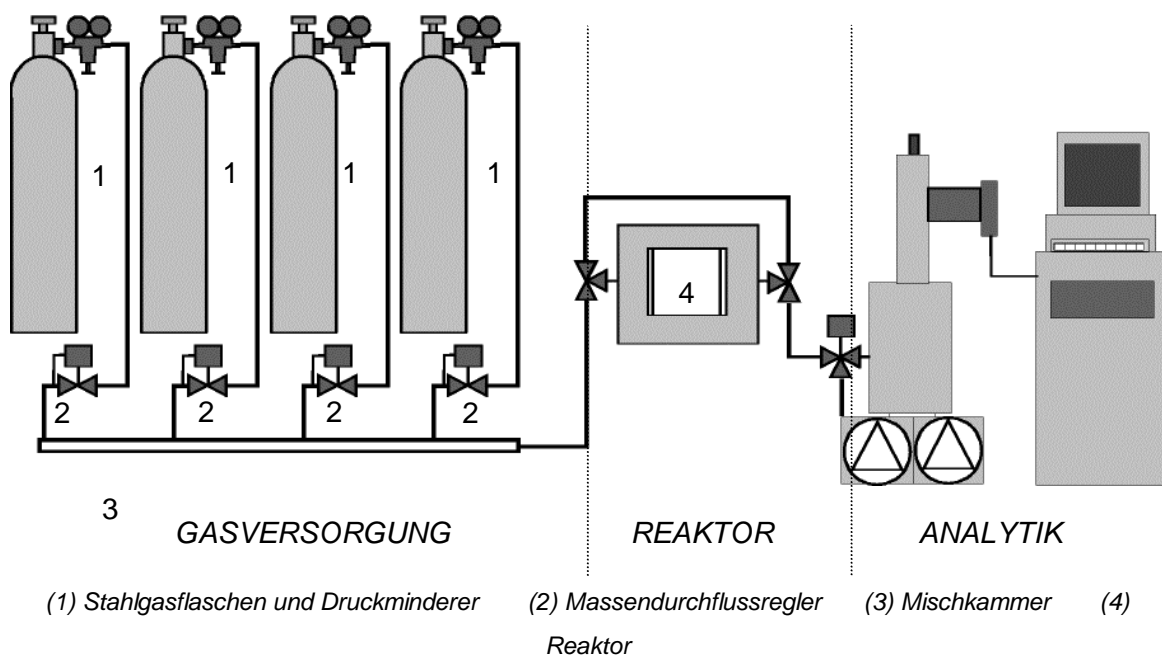


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau eines Modellgasmessplatzes

Diese Anlage besteht aus der Gasversorgung, dem eigentlichen Photoreaktor und einer nachgeschalteten Analytik.

In der Gasversorgung wird der für die Messung benötigte Gasstrom durch Zusammenführung mehrerer Teilgasströme in einer Mischkammer (3) realisiert. Durch Auswahl der Gase, die handelsüblichen Stahlflaschen (1) entnommen werden, und Auswahl der Kapazität der Massendurchflussregler (2) lassen sich unterschiedliche Volumenströme und Gaszusammensetzungen realisieren.

Mit zwei Drei-Wege-Hähnen kann das Modellgas durch den Reaktor oder direkt zur Analytik geleitet werden. Die Gasleitungen sind vollständig in Edelstahl ausgeführt, die Zuleitung von der Mischkammer zum Reaktor kann beheizt werden.

4.2 Der Photoreaktor

Um einen schnellen Austausch der zu untersuchenden Materialien zu gewährleisten und dabei reproduzierbare Bedingungen einzuhalten, ist ein Plattenreaktor konstruiert worden. Dieser ist zweigeteilt. In dem 220 x 260 x 30 mm³ großen Unterteil ist eine 100 x 100 x 9 mm³ große Vertiefung eingefräst. In diese wird eine 1mm starke Trägerplatte aus Edelstahl eingesetzt, die mit dem zu untersuchendem Titandioxid beschichtet ist. Der Reaktorraum kann durch eine Ausgleichplatte (100 x 100 x 7 mm³), die unter die Trägerplatte gesetzt wird, in der Größe variiert werden. Die Standardgröße beträgt mit eingesetzter Trägerplatte 10 ml. Gaszu- und ableitung erfolgt durch jeweils drei Bohrungen an der linken und rechten Seite des Reaktorraums. Eine Duranglasplatte (TEMPAX), die durch O-Ringe gedichtet und durch das Reaktoroberteil (220 x 260 x 10 mm³) fixiert wird, stellt den Abschluss dar. Zur Belichtung dient eine UV-Metallhalogenidlampe. Eingebaut ist diese in ein Reflektorgehäuse mit Luftkühlung, das auf den quadratischen Lichtausschnitt (110 x 110 mm²) des Reaktorgehäuses aufgesetzt wird. Über einen Einschub können Filterglasplatten (50 x 50 mm²) in den Strahlengang gebracht werden.

Temperiert wird der Reaktor durch eine Heizplatte; die Temperaturregelung erfolgt über einen externen Temperatur-Controller (Herastat), der mit einem in das Reaktorunterteil eingesetzten Temperaturfühler verbunden ist.

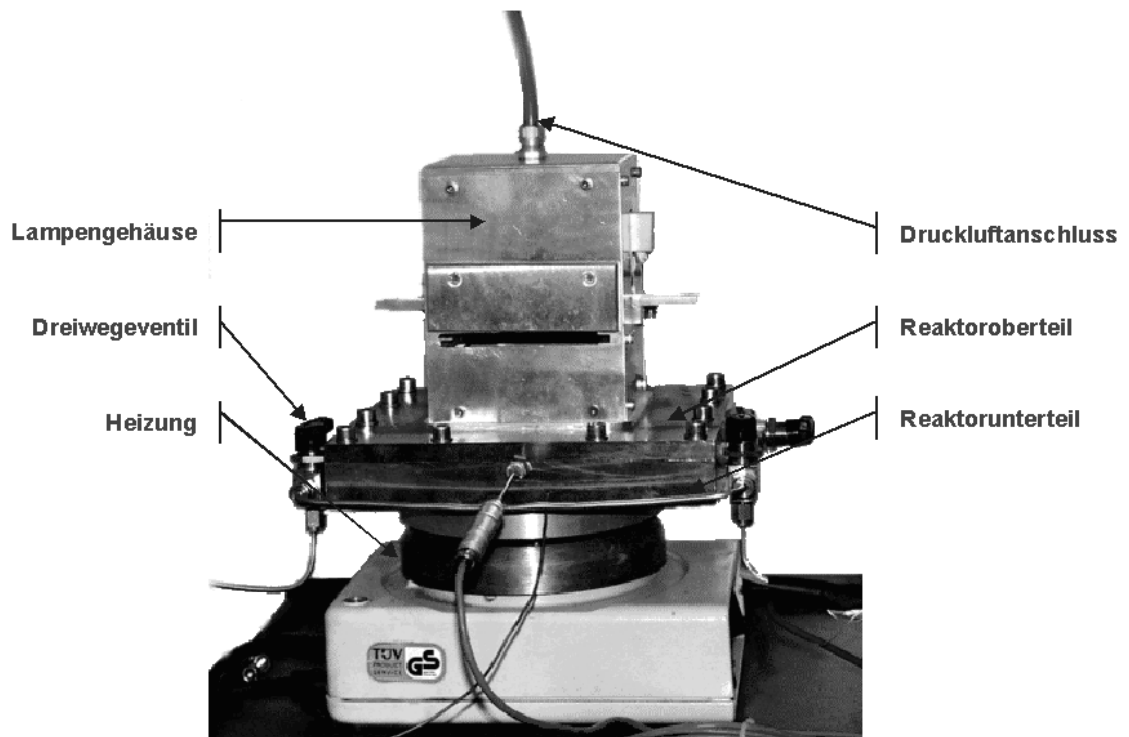


Abbildung 4.2: Plattenreaktor mit aufgesetztem Lampengehäuse

Bei den Modellgasmessungen ist der Plattenreaktor als Strömungsrohr betrieben worden. Diese Betriebsart entspricht der eines DeNO_x-Katalysators im Kraftfahrzeug und wurde aus diesem Grund gewählt.

Von Interesse ist die Gasverteilung im Reaktorraum. Sie wurde untersucht, indem ein Gasstrom ($\dot{V} = 500 \text{ ml/min}$) durch den Reaktor geleitet und Feinruß zugesetzt wurde. Der Ruß schlägt sich auf einer beschichteten Trägerplatte ab und die Strömungslinien sind als Trajektorien gut gegenüber dem weißen Untergrund zu erkennen (Abbildung 4.3).

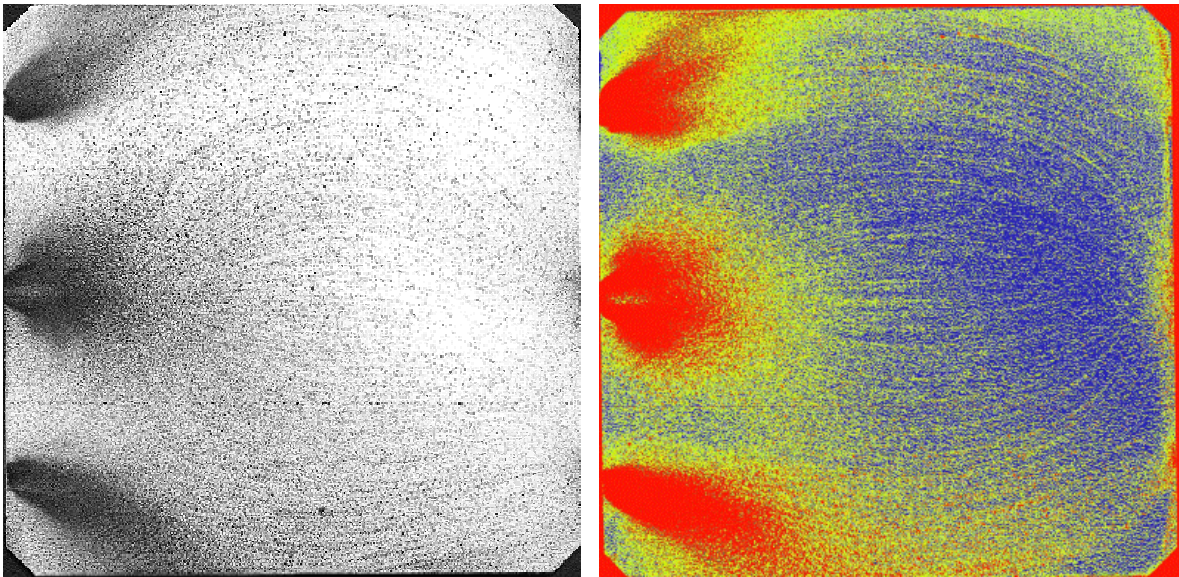


Abbildung 4.3: Rußspuren auf einer beschichteten Platte

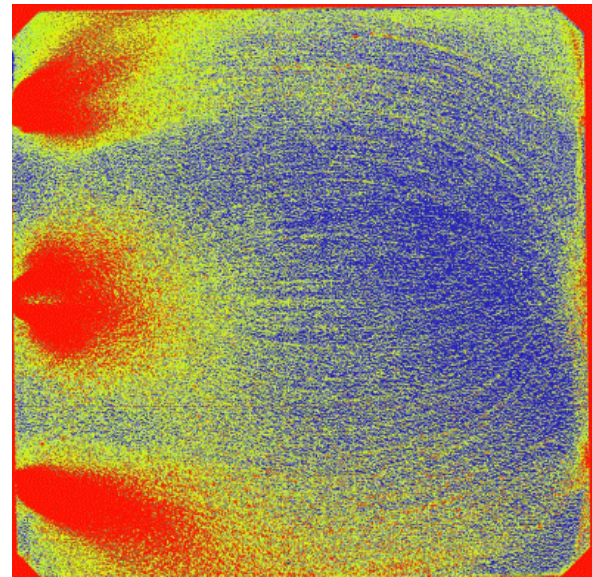


Abbildung 4.4: Schwärzungsgrad der Platte

Zur besseren Unterscheidung ist in Abbildung 4.4 der Schwärzungsgrad der Platte in einer Farbdarstellung wiedergegeben (Rot: starke Färbung - Blau: schwache Färbung). Die Darstellung muss relativiert betrachtet werden, da sich der meiste Ruß in der Nähe der Gaseinlässe absetzt und mit zunehmender Entfernung der Rußanteil im Trägergas sinkt.

Erkennen kann man in den Abbildungen die drei Gaseinlässe an der linken Bildseite, sowie auch die gegenüberliegenden Gasauslässe. Strömungslinien sind klar zu identifizieren, aus der Form ist auf eine laminare Strömung zu schließen. Direkt neben den Gaseinlässen sind Bereiche zu finden, die nur schwach überströmt werden.

Insgesamt kann gesagt werden, dass der größte Teil der Platte gleichmäßig überströmt wird. Rück- oder Quervermischungen, die einem Strömungsrohr als Reaktormodell widersprechen würden, sind nicht zu erkennen.

4.3 Beleuchtung der Materialien

Als UV-Lichtquelle wird eine Metallhalogenidlampe mit einer Aufnahmeleistung von 400 W eingesetzt. Diese Gasentladungslampe besteht aus einem Quarzrohr in dessen verschmolzenen Enden Glühelektroden eingeführt sind. Die Gasfüllung (Niederdruck) besteht hauptsächlich aus einem Edelgas und etwas Quecksilber. Bei Anlegen eines elektrischen Stroms geht ein Lichtbogen zunächst im Edelgas über, durch die Erwärmung verdampft Quecksilber und die Lichtemission geht in das Linienspektrum des Quecksilber über. Zusätze von Metallhalogeniden (z.B. Cadmium oder Eisen) verschieben das Spektrum.

Die Lampe ist in 100 mm Höhe über der beschichteten Platte im Lampengehäuse montiert. Dieses Gehäuse dient neben der Abschirmung der UV-Strahlung auch zur Aufnahme von Langpassfiltern in den Messungen zur Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit der Katalysatoraktivität.

Bei den zu Verfügung stehenden Langpassfiltern ändert sich nach Durchgang neben dem eingestrahlichten Wellenlängenbereich auch die Intensität .

Langpassfilter sind durch eine Grenzwellenlänge $T_{50\%}$ gekennzeichnet, bei der sie nur noch 50% Transmission aufweisen. Unterhalb dieser Wellenlänge sind sie undurchlässig, zu längeren Wellenlängen zeigen sie annähernd 100% Transmission. Der Übergangsbereich zwischen „Sperrern“ und „Durchlässigkeit“ erstreckt sich über 30 bis 50 nm.

Die Transmissionen sind für die verwendeten Filter mit den Grenzwellenlängen 280 nm, 305 nm, 320 nm, 345 nm, 360 nm, 385 nm, 400 nm, 420 nm und 455 nm in der Abbildung 4.5 angegeben.

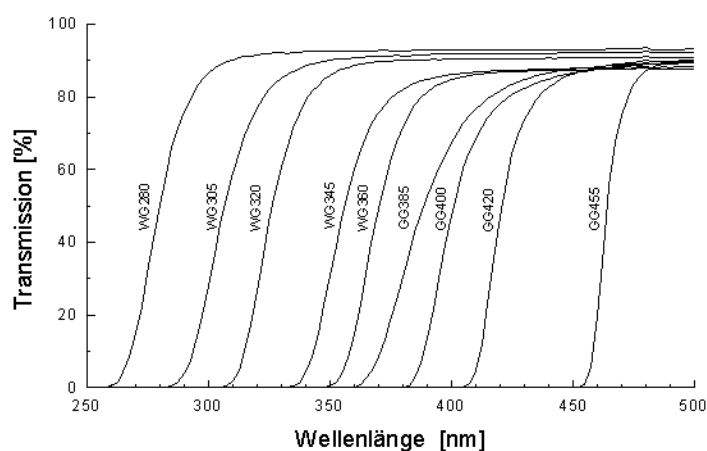


Abbildung 4.5: Darstellung der Transmission für verschiedene Langpassfilter

Die zur Belichtung des Probenmaterials eingesetzte UV-Lampe des Typs HPA 400 emittiert Licht mit einem breiten Spektrum, wie die Abbildung 23 verdeutlicht. Bei der verwendeten HPA 400 32 S der Fa. Philips wird im UV-A Bereich (315 – 400 nm) ein Strahlungsfluss von 75 W emittiert (Herstellerangabe). Das Spektrum ist in der folgenden Abbildung 4.6 zu entnehmen.

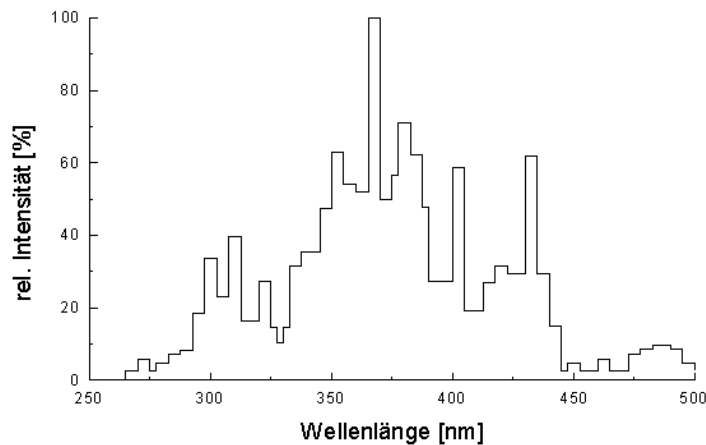


Abbildung 4.6: Darstellung der spektralen Verteilung der Intensität für eine UV-Lampe HPA 400

Die Abnahme der Lampenintensität und Änderung des Spektrums nach Durchgang durch einen Langpassfilter lässt sich aus dem Strahlungsspektrum der Lampe und den Transmissionsspektren der Filter berechnen. Die resultierenden Spektren sowie das Spektrum für den Durchgang einer Durangasplatte (Grenzwellenlänge $T_{50\%} = 300$ nm) sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

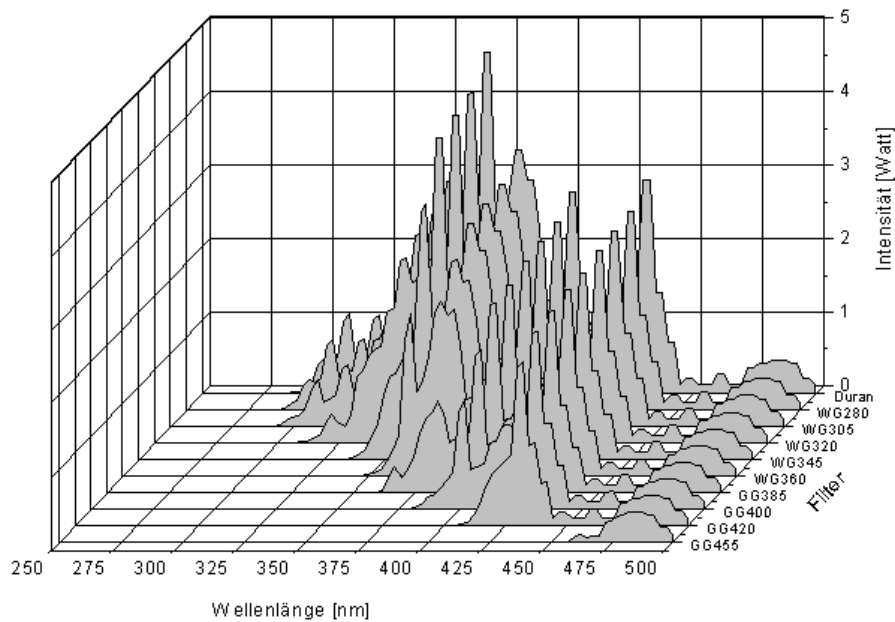


Abbildung 4.7: Darstellung der Lampenspektrens bei Einsatz verschiedener Langpassfilter

Wie zu erkennen ist, ändert sich je nach verwendetem Filter die spektrale Verteilung. Durch Integration der entsprechenden Spektren können die Lichtintensitäten die auf die Platte treffen berechnet werden. Für die Wellenlängenbereiche 250 – 390 nm (Absorptionskante Anatas 385 nm), 250 – 410 nm (Absorptionskante Rutil 405 nm) und 250 – 500 nm (Gesamtspektrum) sind die Ergebnisse für die verschiedenen Filter in der Tabelle 4.1 angegeben.

Bezeichnung	T _{50%}	250-390 nm	250-410 nm	250-500 nm
kein Filter		69 W	81 W	107 W
WG280	280 nm	64 W	75 W	99 W
WG305	305 nm	60 W	71 W	95 W
WG320	320 nm	54 W	65 W	88 W
WG345	345 nm	34 W	45 W	67 W
WG360	360 nm	21 W	32 W	54 W
GG385	385 nm	7 W	16 W	37 W
GG400	400 nm	-	6 W	27 W
GG420	420 nm	-	-	18 W
GG455	455 nm	-	-	4 W

Tabelle 4.1: Strahlungsintensität der HPA 400 bei verschiedenen Filtern

4.4 Das Lichtfeld

Neben einer gleichmäßigen Überströmung des Probenmaterials im Plattenreaktor, ist sicherzustellen, dass das Material möglichst gleichmäßig ausgeleuchtet wird. Besonders unter dem Aspekt einer Intensitätsabhängigkeit der Katalysatoraktivität ist das auf die Platte treffende Lichtfeld von Bedeutung und soll deshalb charakterisiert werden [89].

Im Reflektorgehäuse ist die UV-Lampe in 10 cm Höhe über der Platte eingebaut. Wird von einer punktförmigen Lichtquelle ausgegangen, so kann die Entfernung der Lampe bis zu beliebigen Punkten auf der Platte geometrisch ermittelt werden. Der Abstand bis zu der Mitte eines Plattenrandes beträgt 11,2 cm, der bis zu einer Ecke 12,2 cm. Da nach dem Abstandsgesetz:

$$E = \frac{I^0}{d^2} \quad (4-1)$$

die Beleuchtungsstärke E mit dem Quadrat der Entfernung d abnimmt, ergeben sich unterschiedliche Lichtfelder auf der Platte. Dazu kommt, dass die verwendete UV-Lampe HPA 400 nicht als punktförmig angesehen werden kann. Der Strahlungskörper ist zylindrisch, mit einer Länge von 43 mm und einem Durchmesser von 18 mm. Die Intensität I^0 , die von der Lampe emittiert wird, ist damit auch nicht gleichförmig, sondern ändert sich in axialer und radialer Richtung.

Weitere Inhomogenitäten des Lichtfeldes auf der Platte können durch Reflektionen an den Wänden des Gehäuses auftreten.

Zur Bestimmung des Lichtstroms der auf die Katalysatorplatte trifft, wurde der Messkopf eines Spektralphotometers 10 cm unter einer UV-Lampe angebracht. Durch Verschiebung um 2cm in der x-, bzw. y-Ebene konnte so die spektrale Intensitätsverteilung für eine Fläche von 10 x 10 cm² bestimmt werden. Die Beleuchtungsintensität ergibt sich durch Integration innerhalb eines Wellenlängenbereiches. Für den UV-A Bereich (315 – 400 nm) sind die Werte in der Abbildung 4.8 wiedergegeben.

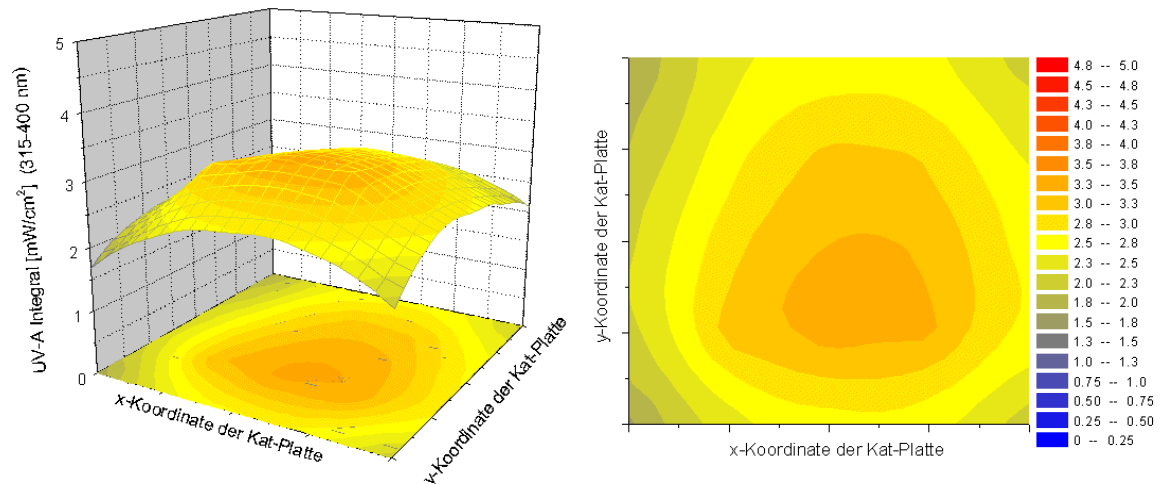


Abbildung 4.8: Lichtverteilung für 315–400nm auf der Katalysatorplatte, HPA 400, d=10cm

Die Lampenachse liegt dabei in der x-Achse, die Strömungsrichtung im Reaktor ist längst der y-Achse.

Zu erkennen ist in der Abbildung 4.8 eine annähernd radiale Intensitätsverteilung auf der Platte, die mit $3,3 \text{ mW/cm}^2$ in Nähe der Plattenmitte den höchsten Wert einnimmt und zum Rand hin abfällt. In den Ecken wird als geringste Beleuchtungsintensität ein Wert von durchschnittlich $2,2 \text{ mW/cm}^2$ ermittelt. Die mittlere Beleuchtungsintensität auf der Platte beträgt $2,6 \text{ mW/cm}^2$, mit einer Standardabweichung von $0,4 \text{ mW/cm}^2$. Insgesamt ist das Lichtfeld etwas in der x- und y-Richtung verschoben ($+0,8 \text{ cm}/-1,3 \text{ cm}$).

Verbessert werden könnte die Ausleuchtung der Platte durch einen größeren Abstand der Lampe. Dieses würde neben der Homogenität des Lichtfeldes eine geringere Beleuchtungsstärke bedingen.

Höhere Beleuchtungsstärken und ein gleichmäßigere Ausleuchtung kann durch einen besseren Reflektor erzielt werden.

Da die Lampe fest in dem Gehäuse eingebaut ist und dieses reproduzierbar auf den Plattenreaktor aufgesetzt werden kann, ist die Inhomogenität des Lichtfeldes für die Messungen zu vernachlässigen.

4.5 Die Probenvorbereitung

Zur Beschichtung der Trägerplatten werden etwa 10 g des zu untersuchenden Titan-dioxids in verdünnter 35 ml 0,5 % Essigsäure dispergiert. Essigsäure wird verwendet, weil sich herausgestellt hat, dass so höhere Materialmengen aufgeschlämmt werden können und die Fließeigenschaft der Lösung sich verbessern, da ein Teil der verwendeten Materialien tyxotroph ist.

Nach 30 min Behandlung mit Ultraschall zur besseren Dispergierung wird die Materialaufschlämmung auf mechanisch vorgereinigte, entfettete und getrocknete Edelstahlplatten aufgebracht.

Dafür wird eine handelsübliche Kleinsprühpistole mit Fließbecher (Düse 0,25 mm, Luftdruck 2 bar) verwendet. Die Platten werden zum Beschichten auf einer Heizfläche bis auf 80°C temperiert. Durch die schnellere Verdunstung des Lösungsmittel lassen sich höhere Materialaufträge als ohne Beheizung der Platten realisieren, da weniger Trocknungsrisse auftreten und eine höhere Haftfestigkeit erzielt wird.

Die beschichteten Platten werden im Trockenschrank 3 Stunden bei 30 °C und danach 12 Stunden bei 150 °C getrocknet.

Nachdem die Beschichtungsmengen durch Differenzwägung (Gewicht der Platte vor und nach der Beschichtung, $\pm 1\text{mg}$) ermittelt wurden, werden die Platten bei 80°C bis zur Messung im Trockenschrank gelagert.

Für Messungen unterschiedlicher Materialien werden für eine Messserie Platten mit einer ähnlichen Beschichtungsmenge ausgewählt.

4.6 Analytik

Zur Ermittlung der Gaszusammensetzung sind zwei Analysensysteme an den Modelgasmessplätzen eingesetzt worden, ein Quadropol-Massenspektrometer (Typ QMG 420-4, Fa. Balzers) und ein FT-Infrarotspektrometer (Typ IFS 28, Fa. Bruker). Zusätzlich kann an dem FTIR-Messplatz der Wassergehalt im Gasstrom über ein elektronisches Hygrometer rechnergestützt aufgenommen werden. Abgesehen von einigen Materialscreeningmessungen sind alle Messungen an diesem Messplatz durchgeführt worden.

4.6.1 Massenspektrometer

Bei dem verwendeten Gerät wird über ein zweistufiges, druckgeregeltes Einlasssystem ein Teilgasstrom des zu analysieren Gases in den Hochvakuumteil eingeschleust und dort fragmentiert. Die Ionenströme ausgewählter Massensignale m/z werden erfasst und mit einem Computer aufgezeichnet. Die Auswertung der Signale erfolgt über die installierte Software QUADSTAR.

Kalibrierungen mit Prüfgasen sind für Propen (m/z : 12 und 41), NO (m/z : 30), NO₂ (m/z : 30 und 46) N₂O (M/z : 30 und 44) und CO₂ (M/z : 22 und 44) durchgeführt worden. Problematisch an diesem System ist, dass die Konzentrationen von den Komponenten über mehrere Massensignale bilanziert werden muss. So setzt sich das Massensignal 30 additiv aus den Signalen der drei Stickstoff-Sauerstoffverbindungen zusammen. Da NO nur ein Massesignal an dieser Stelle zeigt, NO₂ und N₂O nach einem festen Fragmentmuster detektiert werden können, ist es unter Einbeziehung weiterer Massesignale möglich die Komponenten zu erfassen. Durch die Querempfindlichkeiten leidet bei stark unterschiedlicher Konzentrationen zweier Komponenten, die ein Massesignal belegen, die Empfindlichkeit.

N₂O kann wegen der Querempfindlichkeit zu CO₂ deswegen nur sehr ungenau detektiert werden.

4.6.2 FTIR-Spektrometer

Bei dem Gerät wird der gesamte Gasstrom durch eine 3m-Multipass-Gaszelle geleitet. Zusammen mit einem stickstoffgekühlten MCR-Detektors können hochaufgelöste Spektren, d.h. mit einer Auflösung von 0,5 cm⁻¹ statt der üblichen 2 cm⁻¹, aufgenommen

men werden. Es gestattet damit eine Konzentrationsbestimmung von einzelnen Komponenten mittels Auswertung von isolierten charakteristischen Banden aus dem Rotations-Schwingungs-Spektrum ohne den störenden Einfluss anderer Bestandteile, die in einem Wellenlängenbereich auch Banden zeigen. Wasser, das durch Oxidation von Kohlenwasserstoffen während einer Messung entsteht, stört bei anderen Systemen insbesondere die Analyse von Stickstoffmonoxid. Die komplette Gerätesteuerung sowie die Auswertung der erhaltenen Spektren erfolgt am Computer über die Software OPUS.

Standardgemäß erfolgt die Auswertung für NO, NO₂, N₂O, CO, CO₂ und Propen.

Weitere Kalibrierungen liegen ebenfalls für Propan und Butan, SO₂, NH₃ und einigen Alkoholen vor.

Als Beispielspektrum ist das NO-Absorptionsspektrum in der folgenden Abbildung 4.9 wiedergegeben. Zur Konzentrationsbestimmung wird hier die Bande bei 1897 cm⁻¹ ausgewertet.

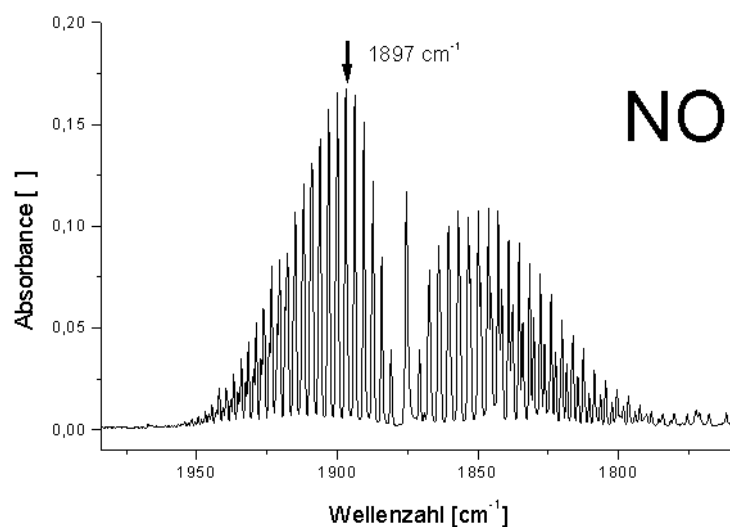


Abbildung 4.9: IR-Absorptionsspektrum von NO

4.7 Adsorptionsmessungen.

Adsorptionsmessungen an den Materialien wurden an einem automatisch arbeitenden, rechnergestützten Sorptionsmessplatz durchgeführt (Typ ASAP 2000, Fa. Micromeritics). Das Gerät arbeitet mit konstanten Gerätevolumina und ermittelt das adsorbierte Volumen eines Messgases an einer Probe durch Bestimmung des Gleichgewichtsdruckes. Der Gleichgewichtsdruck wird bei der Anlage nach fest eingestellten

Zeiten t_{eq} bestimmt. Ist zu diesem Zeitpunkt kein Unterschied zwischen dem Eingangsdruck $p^{t=0}$ und dem Druck nach Ablauf der Zeit p^{teq} wird der Druck p^{teq} als Gleichgewichtsdruck angenommen, ansonsten wird noch $t_{eq}/10$ gewartet und der Messvorgang wiederholt, bis ein Gleichgewichtsdruck bestimmt werden kann. Die ausgegebenen Werte sind auf Standardbedingungen (273 K, 760 mm Hg) bezogen. Standardmäßig wurde bei den Materialien die BET-Oberfläche über eine 5-Punkt-Messung bestimmt.

Chemisorptionsmessungen wurden nur exemplarisch an einigen Materialien durchgeführt. Bredemeyer [68][69] hat solche Messungen an mit Titandioxid beschichteten Glasstäben für verschiedene Gase vorgenommen. Das Material wurde dabei von sechs radial angeordneten UV Leuchtstofflampen (Typ TL8W, Fa. Philips) belichtet. Diese Lampen emittieren UV A-Licht im Wellenlängenbereich von 300 bis 400 nm.

Für Adsorptionsmessungen an mit Titandioxid beschichteten Edelstahlplatten wurde der zuvor beschriebene Plattenreaktor an das Adsorptionsmessgerät angeschlossen. Da mit dem gegebenen Messaufbau die zeitliche Einstellung des Adsorptionsgleichgewicht nicht ermittelt werden kann, wurde ein weiterer Drucksensor eingebaut, der unter Zuhilfenahme eines Computers mit einem AD-Wandler ein Aufzeichnen der Druckwerte ermöglicht. Die Belichtung erfolgte mit der beschriebenen UV-Lampe HPA 400 sowie einer leistungsstärkeren Lampe ähnlicher Bauart (Ultratech 1000, Fa. Osram). Die HPA 400 war bei den Messungen in das Lampengehäuse eingebaut, die Ultratech 1000 ist in einer höhenverstellbaren Halterung über der Platte fixiert worden. Durch die Höhenverstellung lassen sich hier unterschiedliche Lichtintensitäten realisieren.

4.8 Absorptionsmessungen

Die Titandioxide zeigen entsprechend der Bandlücke bei der Bestrahlung mit Licht bestimmte Absorptionsspektren. Diese sind nicht direkt zugänglich, sondern nur über das Transmissions- und Reflektionsvermögen des Materials. Die Materialabhängigkeit wird durch den Absorptions- (a), Reflektions- (r) und den Transmissionsgrad (t) beschrieben. Für alle Wellenlängen und alle Körper gilt, dass die Summe aus Reflektions-, Absorption- und Transmissionsgrad eins ergibt.

$$a + r + t = 1 \quad (4-2)$$

Zur Aufnahme der Spektren wird der Pressling einer Materialprobe in die Ulbrichkugel eines Spektrometers (Typ , Fa. Leitz) eingesetzt und mit monochromatischem Licht bestrahlt. Diffus gestreutes Licht wird gesammelt und an einem Sensor detektiert. Je nach Strahlengang kann ein Reflektions- oder Transmissionsspektrum bestimmt werden. Der Reflektions- und Transmissionsgrad wird durch Vergleich der Werte eines ideal „weißen“ Material ermittelt.

5 Voruntersuchungen

In Vorversuchen wurde an einem Material der Fa. Sachtleben (Bezeichnung: 9428/1, 99% TiO₂ Anatas, 300 m²/g) und dem P25 der Fa. Degussa (Rutil/Anatas-Gemisch; 50 m²/g) das Umsatzverhalten für unterschiedliche Volumenströme und Gaszusammensetzungen untersucht. Es hat sich gezeigt, dass NO ohne Sauerstoff im Messgas nicht umgesetzt wird. In sauerstoffhaltigen Messgasen ist ein materialabhängiger Umsatz zu erkennen, der durch Zugabe von Kohlenwasserstoffen noch gesteigert werden kann.

Aus den Ergebnissen dieser Messungen wurde abgeleitet, dass als Modellgassystem bei einem Volumenstrom von 250 ml/min ein Gasgemisch von 300 ppm Stickstoffmonoxid, 300 ppm Propen sowie 6 Vol% Sauerstoff in Stickstoff dienen soll. Unter diesen Konditionen können sowohl Materialien mit einer geringen als auch einer hohen Katalysatoraktivität untersucht werden und die Ergebnisse hinreichend genau ausgewertet werden.

Da die UV-Lichtquelle auch IR-Strahlung emittiert und der Plattenreaktor sich dabei ohne zusätzliche Heizung auf 90°C aufheizt, wurde die Reaktionstemperatur auf 100°C festgelegt.

Soweit nicht anders angegeben, sind alle Messungen unter diesen Bedingungen durchgeführt worden. Ein typischer Messverlauf ist am Beispiel des Materials P25 (Fa. Degussa) in Abbildung 5.1 dargestellt.

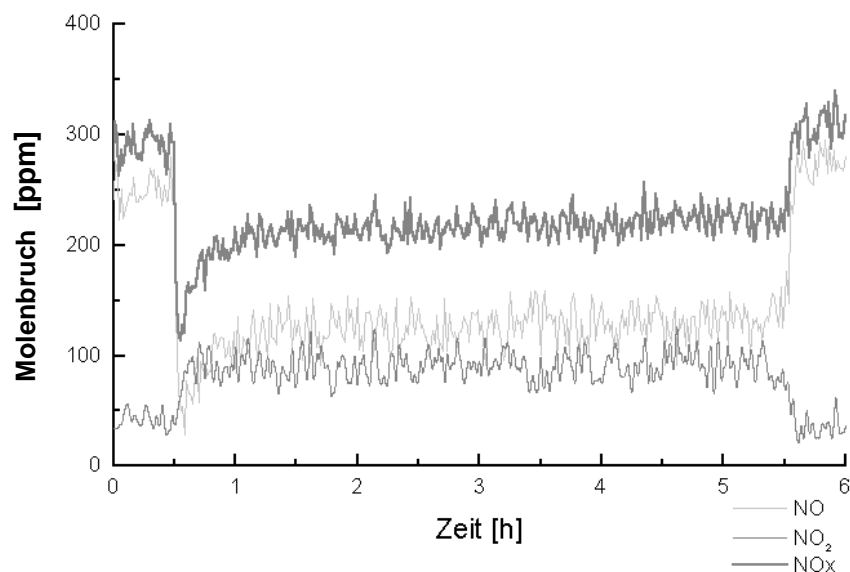


Abbildung 5.1: Darstellung der Messwerte einer Materialscreeningmessung am Beispiel des Titandioxides P25

Die Stoffmengenanteile werden für 30 min im Reaktorzulauf, danach für 5 Stunden im Ablauf des belichteten Reaktors und anschließend wieder für 30 min im Reaktorzulauf ermittelt. Werte für Propen sind wegen der Übersichtlichkeit hier nicht mit eingezeichnet (Propen^{Zulauf}: 300 ppm, Propen^{Ablauf}: 30ppm).

Statt der Darstellung in Konzentrationswerten ist eine Darstellung in der technisch üblichen Bezeichnung „ppm“ (parts per million) gewählt worden. Diese Einheit ist eine Faktorisierung ($\cdot 10^{-6}$) der dimensionslosen Größe Molenbruch x [mol/mol].

In der Abbildung 5.1 ist zu erkennen, dass der Molenbruch von NO innerhalb der ersten Minuten, in dem das Reaktionsgas durch den belichteten Reaktor geleitet wird, stark absinkt (von 250 ppm auf 30 ppm) und erst nach etwa 60 min ein stationärer Zustand (130 ppm NO) erreicht wird. Ist dieser Effekt in früheren Arbeiten zu der Thematik [75] noch mit einer (irreversiblen) Deaktivierung beschrieben worden, so ist dieser Effekt eher darauf zurückzuführen, dass neben der Reaktion Adsorptionseffekte auftreten. Bei der noch unbeladenen Oberfläche, wie sie zu Beginn der Reaktion zu Verfügung steht, werden sehr schnell NO und wahrscheinlich auch Propen adsorbiert. Mit Fortschreiten der Reaktionszeit werden Reaktionsprodukte oder Intermediate auf der Oberfläche adsorbiert und konkurrieren mit den Edukten um Adsorptionsplätze und damit auch um Reaktionsplätze.

Für die Betrachtung der Katalysatoraktivität ist das Adsorptionsverhalten von Bedeutung und soll deshalb im Folgenden, auch unter dem Aspekt eines möglichen Routinemessverfahrens, näher betrachtet werden.

5.1 Gas-Adsorption an Titandioxid

Die Menge von Molekülen, die auf einer Oberfläche adsorbiert sind, lässt sich durch den Bedeckungsgrad Θ beschreiben. Dieser ist definiert als das Verhältnis von besetzten Adsorptionsplätzen N_{ads} zu der Gesamtzahl an Adsorptionsplätzen N_{ads}^{∞} .

$$\Theta = \frac{N_{ads}}{N_{ads}^{\infty}} \quad (5-1)$$

Gleichbedeutend lässt sich Θ auch über die Zahl der adsorbierten Mole n_{ads} oder über das adsorbierte Volumen V_{ads} ausdrücken.

$$\Theta = \frac{n_{ads}}{n_{ads}^{\infty}} = \frac{V_{ads}}{V_{ads}^{\infty}} \quad (5-2)$$

Für die Abhängigkeit zwischen Bedeckungsgrad und Druck werden verschiedene Modelle verwendet, die von verschiedenen Ansätzen ausgehen. Es sollen hier nur kurz die wichtigsten erwähnt werden:

Bei der Langmuir-Isotherme werden alle Adsorptionsplätze als energetisch gleichwertig angesehen, die Adsorptionswahrscheinlichkeit ist unabhängig davon, ob Nachbarplätze besetzt sind:

$$\Theta = \frac{bp}{1+bp} \quad \text{mit } b = \frac{k_{ads}}{k_{des}}. \quad (5-3)$$

Die Freundlich-Isotherme setzt voraus, dass nicht alle Adsorptionsplätze gleichwertig sind. Die Adsorptionenthalpie ist logarithmisch vom Druck abhängig:

$$\Theta = c_1 \cdot p^{c_2} \quad (5-4)$$

Auch die Temkinsche-Isotherme geht davon aus, dass nicht alle Adsorptionsplätze gleichwertig sind. Hier wird eine linearere Abhängigkeit zwischen Adsorptionenthalpie und Druck angenommen:

$$\Theta = d_1 \ln(p \cdot d_2) \quad (5-5)$$

Die Isotherme nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) ist ein Modell, das zusätzlich eine Mehrschichtenadsorption mit beinhaltet. Wie bei der Langmuir-Isotherme werden die Adsorptionsplätze (in einer Schicht) als energetisch gleichwertig angesehen:

$$\Theta = \frac{\frac{p}{p^0}}{n_{ads} \left(1 - \frac{p}{p^0} \right)} \cdot \frac{C}{1 + (C-1) \frac{p}{p^0}} \quad \text{mit } C = e^{\frac{E_{ads} - E_{Kond}}{RT}} \quad (5-6)$$

In den folgenden Messungen ist versucht worden, die Messergebnisse einer Adsorptionsmessung an das Langmuir-Modell anzupassen. Dafür wird die Gleichung (5-3) in eine Geradengleichung der Form:

$$\frac{p}{V_{ads}} = p \cdot \frac{1}{V_{ads}^{\infty}} + \frac{1}{bV_{ads}^{\infty}} \quad (5-7)$$

umgewandelt. Bei einer Auftragung des Quotienten aus Druck und adsorbiertem Volumen gegen den Druck ist durch lineare Regression das maximale adsorbierte

Volumen V_{ads}^{∞} aus der Steigung und der Adsorptionskoeffizient b aus dem Ordinatenabschnitt zugänglich. Aus V_{ads}^{∞} lässt sich die maximal adsorbierte Stoffmenge n_{ads}^{∞} berechnen.

5.1.1 Adsorptionsmessungen an beschichteten Stäben

Bei den Adsorptionsmessungen wurden die adsorbierten Volumina bei Drücken zwischen 30 und 900 mbar jeweils ohne und unter dem Einfluss von Licht an dem Material 9428/1 der Fa. Sachtleben ermittelt [68][69].

Als Vergleichswerte werden jeweils die adsorbierten Volumina bei 900 mm Hg herangezogen.

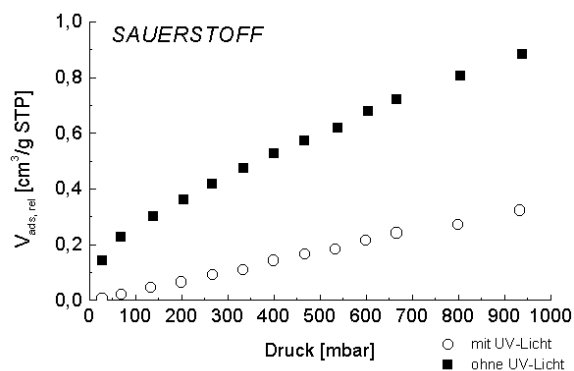


Abbildung 5.2: Adsorptionsisotherme für Sauerstoff an 9428/1, T=308 K

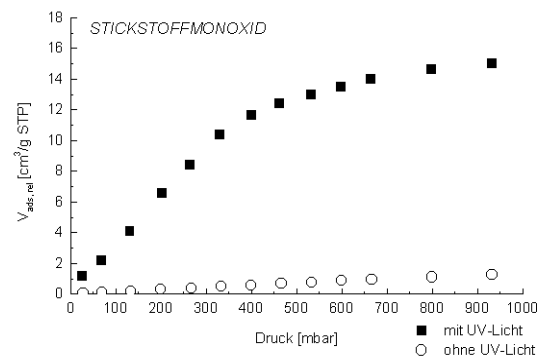


Abbildung 5.3: Adsorptionsisotherme für Stickstoffmonoxid an 9428/1, T=308 K

Sauerstoff wird nur schwach adsorbiert (s. Abbildung 5.2). Mit adsorbierten Volumina von unter $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ wird es ohne Licht ähnlich schwach wie Stickstoff adsorbiert. Eine Lichtabhängigkeit ist festzustellen. Ohne den Einfluss von Licht werden $V_{ads,rel}^{900 \text{ mbar}} = 0,32 \text{ cm}^3/\text{g}$, mit Licht werden $V_{ads,rel}^{900 \text{ mbar}} = 0,89 \text{ cm}^3/\text{g}$ adsorbiert, entsprechend einer Steigerung von 2,8.

Eine Langmuir-Anpassung liefert nur für die Adsorption mit Licht sinnvolle Werte ($V_{ads}^{\infty} = 1,11 \text{ cm}^3/\text{g}$, $b = 0,0027 \text{ mbar}^{-1}$).

Voruntersuchungen

Stickstoffmonoxid zeigt eine weitaus stärkere Lichtabhängigkeit (s. Abbildung 5.3).

Ohne Licht werden $V_{ads,rel}^{900mbar} = 1,24 \text{ cm}^3/\text{g}$ Stickstoffmonoxid adsorbiert, mit Licht

$V_{ads,rel}^{900mbar} = 15,03 \text{ cm}^3/\text{g}$. Das entspricht einer Steigerung um den Faktor 12.

Für V_{ads}^{∞} wird ein Wert von $19,76 \text{ cm}^3/\text{g}$ bei Belichtung und von $13,29 \text{ cm}^3/\text{g}$ für die Dunkeladsorption ermittelt. Der Adsorptionskoeffizient b ist $0,0028 \text{ mbar}^{-1}$, bzw. $0,0001 \text{ mbar}^{-1}$.

Zu erklären ist die Lichtabhängigkeit der NO- und Sauerstoffadsorption durch die Möglichkeit, dass sowohl NO als auch O_2 an einem durch Licht generierten Elektron-Loch-Paar zusätzlichen Adsorptionsplatz findet. NO kann die Oberflächenladung durch Aufnahme eines Elektrons in ein antibindendes MO als NO^- oder durch Abgabe eines Elektrons aus einem bindenden MO an ein Loch als NO^+ stabilisieren und wird so an die Oberfläche gebunden. Gleichzeitig werden dabei Elektron und Loch fixiert und die Rekombination so unterbunden. O_2 kann O_2^- und O_2^+ bilden, wobei aber das O_2^+ energetisch so ungünstig ist, dass nur O_2^- als adsorbierte Spezies auftreten sollte.

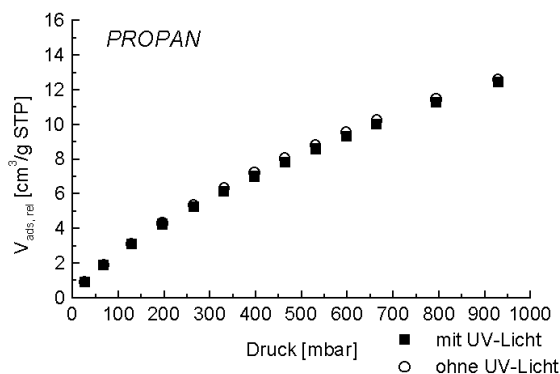


Abbildung 5.4: Adsorptionsisotherme für Propan an 9428/1, T=308 K

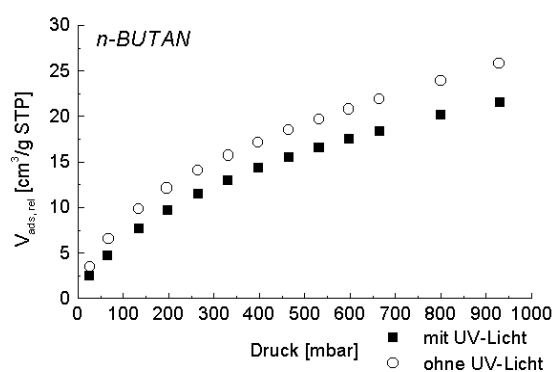


Abbildung 5.5: Adsorptionsisotherme für Butan an 9428/1, T=308 K

Propan zeigt bei den Adsorptionsmessungen (s. Abbildung 5.4) keine signifikante Lichtabhängigkeit. Die Adsorptionsvolumina betragen für beide Fälle $V_{ads,rel}^{900mbar} = 12,4 \text{ cm}^3/\text{g}$. Aus der Isotherme wird $V_{ads}^{\infty} = 25,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ und $b = 0,0011 \text{ mbar}^{-1}$ ermittelt.

Bei Butan ist nur eine geringe Abhängigkeit (s. Abbildung 5.5) zu erkennen. Für den Fall ohne Licht ergeben sich $V_{ads,rel}^{900mbar} = 26,6 \text{ cm}^3/\text{g}$, $V_{ads}^{\infty} = 32,31 \text{ cm}^3/\text{g}$; $b = 0,0033$

mbar⁻¹ und $V_{ads,rel}^{900mbar} = 21,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, $V_{ads}^{\infty} = 28,74 \text{ cm}^3/\text{g}$, $b = 0,0027 \text{ mbar}^{-1}$ bei Beleuchtung.

Eigentlich dürfen die gesättigten Kohlenwasserstoffe, wie im Beispiel des Propan, nicht durch Licht in ihrem Adsorptionsverhalten beeinflusst werden. Sie können nur durch Van-der-Waals-Kräfte schwach an der Oberfläche gebunden werden. Insofern sind die Isothermen für Butan nicht verständlich, da unter den Einfluss von Licht weniger adsorbiert wird.

Ein Temperatureinfluss sollte auszuschließen sein, da dieser auch bei den Messungen mit Propan zu erkennen sein sollte.

Ein möglicher Grund ist, dass durch die mit der Lichteinstrahlung verbundene Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren die TiO₂-Oberfläche polarisiert wird und das unpolare Butan dann schlechter adsorbiert. Durch die kürzere Kettenlänge des Propan ist hier dieser Effekt nicht so ausgeprägt, so dass kein Unterschied in den Adsorptionsisothermen zu erkennen ist.

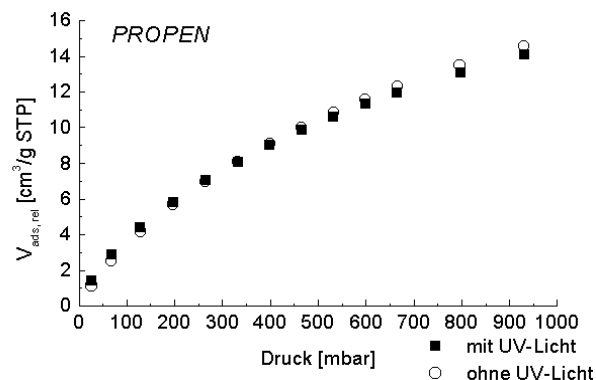


Abbildung 5.6: Adsorptionsisotherme für Propen an 9428/1, T=308 K

Auch bei Propen ist keine Abhängigkeit zu erkennen. Die Adsorptionsvolumina betragen jeweils $V_{ads,rel}^{900mbar} = 14,3 \text{ cm}^3/\text{g}$. Aus der Anpassung einer Langmuirisotherme erhält man für beide Fälle $V_{ads}^{\infty} = 22,904$ und $b = 0,0017$.

Propen kann im Gegensatz zu Propan und Butan über die π -Elektronen der Doppelbindung mit einem Loch wechselwirken. Die π -Bindung wird dabei polarisiert und es entsteht ein Dreizentrenzustand. Auf Grund dessen sollte die Adsorption unter Licht höhere Werte liefern. Ein Effekt ist aber wie angeführt nicht zu erkennen. Zur Klärung dient die folgende Überlegung:

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül an einem Ladungsträger eines Elektron-Loch-Paares chemisorbiert wird, hängt von folgenden Faktoren ab:

- a) der Zeit während der ein Molekül an der Oberfläche adsorbiert ist
- b) der Lebensdauer des Elektron-Loch-Paares
- c) der Wahrscheinlichkeit des Treffens Molekül – Ladungsträger (und damit die Abhängigkeit von Partialdruck und Licht-Intensität)
- d) der Wahrscheinlichkeit, dass ein Treffen zur Chemisorption führt
- e) Beweglichkeit Molekül, Elektron und Loch

Wird ein Molekül gut physisorbiert, wie bei Propen, wird durch die Menge an Molekülen an der Oberfläche Trefferwahrscheinlichkeit Molekül – Ladungsträger hoch und damit nicht mehr limitierend, der Unterschied zwischen Adsorption ohne und mit Licht verschwindet.

Von den eingesetzten Messgasen zeigt NO die stärkste Lichtabhängigkeit der Adsorptionswerte. Es dürfte deswegen am empfindlichsten auf Änderungen der Materialeigenschaften und der Lichtintensität reagieren.

Die drei Kohlenwasserstoffe und NO liegen mit den Adsorptionsvolumina bei Licht in der selben Größenordnung, Sauerstoff etwa um den Faktor 16 niedriger. Damit kann davon ausgegangen werden, dass bei den Modellgasmessungen das Verhältnis Sauerstoff / Propen bzw. Sauerstoff / Stickstoffmonoxid an der Oberfläche gegenüber dem Gasraum zugunsten Propen bzw. Stickstoff verschoben ist.

Das höhere Adsorptionsvolumen von Butan gegenüber Propan und Propen ist auf den niedrigeren Siedepunkt und die damit verbunden höhere van der Waals Wechselwirkung zurückzuführen.

5.1.2 Adsorptionsmessungen an beschichteten Platten

Neben der Adsorptionskapazität ist auch die Adsorptionsgeschwindigkeit von Interesse. Um direkte Vergleichbarkeit mit den Materialscreeningmessungen zu erzielen, wurden stationäre Adsorptionsmessungen am Plattenreaktor durchgeführt.

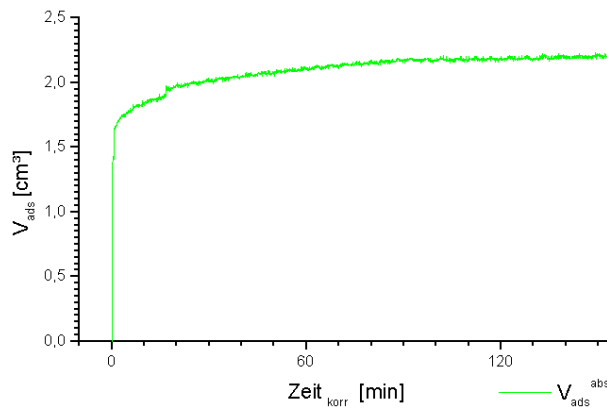


Abbildung 5.7: Auftragung des adsorbierten Volumens Stickstoffmonoxid an Titandioxid (90m²/g) als Funktion der Zeit bei einem Gleichgewichtsdruck von 800 mbar, T = 373 K

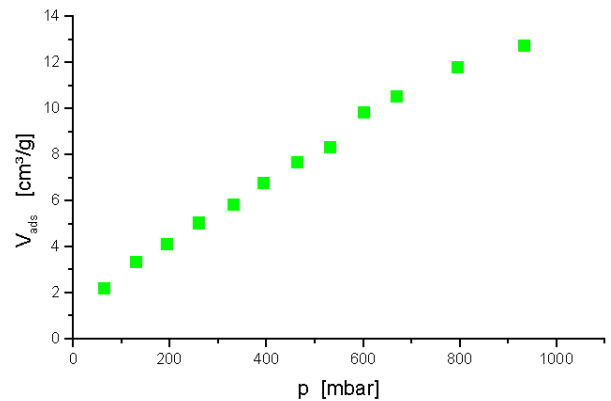


Abbildung 5.8: Adsorptionsisotherme für Stickstoffmonoxid an Titandioxid (90 m²/g), T= 373 K

Die Abbildung 5.7 zeigt, für einen Gleichgewichtsdruck von 800 mbar, das aus den aufgezeichneten Druckwerten errechnete adsorbierte Volumen an Stickstoffmonoxid. Bei dieser Messung wurde ein Titandioxid mit einer spezifischen Oberfläche von 90 m²/g verwendet, die Temperatur betrug 100°C und als UV-Quelle wurden zwei D2-Lampen verwendet, die in das Reflektorgehäuse eingesetzt wurden. Diese Lampen werden im Automobilbau eingesetzt und von der Fa. Hella vertrieben. Der Strahlungsfluss im UV-A Bereich einer Lampe beträgt 2,5 W (Herstellerangabe).

Innerhalb der ersten Minuten ist der größte Anteil Stickstoffmonoxid adsorbiert, nach 90 min ist das adsorbierte Volumen soweit konstant, dass Gleichgewicht angenommen werden kann.

Diese Zeit korreliert mit der in Abbildung 5.1 erkennbaren „Anfangsadsorption“.

Die Stickstoffmonoxid-Adsorptionsisotherme an diesem Titandioxid ist in der Abbildung 5.8 dargestellt. Der Plattenreaktor wurde bei dieser Messung auf 100°C temperiert und mit einer HPA 400 UV-Lampe belichtet. Die Verhältnisse sind damit ähnlich wie bei einer Modellgasmessung.

Auf Grund der langsamen Gleichgewichtseinstellung wurden bei der Messung Gleichgewichtszeiten von 10.000 s (2,8 h) vorgegeben. Das Adsorptionsvolumen beträgt

$$V_{ads,rel}^{900mbar} = 12,4 \text{ cm}^3/\text{g} \text{ und } V_{ads,rel}^{1000mbar} = 13,0 \text{ cm}^3/\text{g},$$

die Anpassung an eine Langmuir-Isotherme liefert $V_{ads}^{\infty} = 23,94 \text{ cm}^3/\text{g}$ und $b=0,0011 \text{ mbar}^{-1}$.

Voruntersuchungen

Es ist von Interesse zu ermitteln, welchen Einfluss die Lichtintensität auf die NO-Adsorption hat. Dafür wurden durch Variation des Abstandes der UV-Lampe über der beschichteten Platte unterschiedliche Lichtintensitäten eingestellt. Die Höhe der Lichtintensität wurde aus den Lichtfeldern ermittelt, die zuvor mit einem Spektralphotometer für unterschiedliche Abstände aufgenommen worden sind. Die Temperatur lag bei 333 K, da durch die verwendete Lampe „Ultratech 1000“ und deren IR-Strahlung keine niedrigere Temperatur eingestellt werden konnte. Auf Grund der hohen Oberfläche wurden die Messungen bei dem Material 9428/1 (300m²/g) durchgeführt.

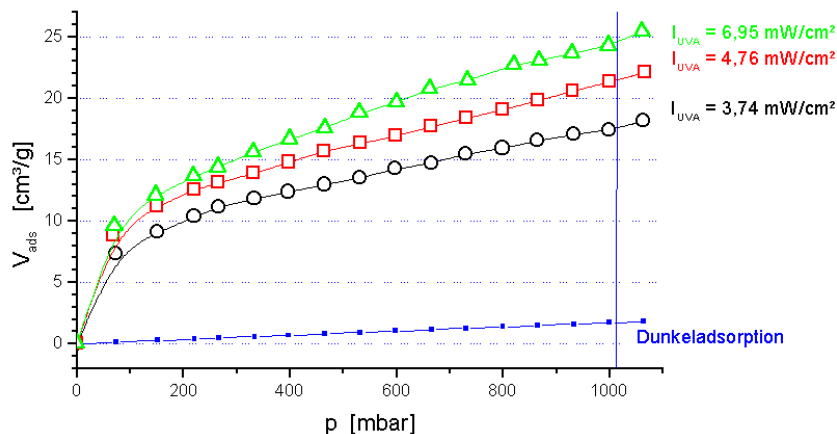


Abbildung 5.9: Adsorptionsisotherme für NO an TiO₂ (300 m²/g) bei unterschiedlichen Lichtintensitäten

In der Abbildung 5.9 sind die Adsorptionsisothermen für NO bei verschiedenen Lichtintensitäten dargestellt. Mit zunehmender Intensität des eingestrahlt Lichts steigt die Menge adsorbiertes NO. Zum Vergleich sind die adsorbierten Volumina bei einem Gleichgewichtsdruck von 1 bar, sowie die Werte aus einer Anpassung nach Langmuir in der Tabelle 5.1 angegeben.

Intensität I [mW/cm ²]	$V_{ads,rel}^{1000mbar}$ [cm ³ /g]	b [mbar ⁻¹]	V_{ads}^{∞} [cm ³ /g]	n_{ads}^{∞} [mol/g]	A_{ads}^{∞} [m ² /g]	$A_{ads}^{\infty} / S_{BET}$ [%]
0	1,8	0,0001	12,83	5,72E-04	55,2	18,4
3,74	17,6	0,0043	20,90	9,32E-04	89,8	29,9
4,76	21,5	0,0041	25,29	1,13E-03	108,7	36,2
6,95	24,6	0,0030	28,98	1,29E-03	124,6	41,5

Tabelle 5.1 Ergebnisse der NO Adsorption an TiO₂ bei unterschiedlichen Intensitäten

Wird n_{ads}^{∞} als Funktion der Intensität I aufgetragen, ergibt sich die in der Abbildung 5.10 gezeigte Abhängigkeit.

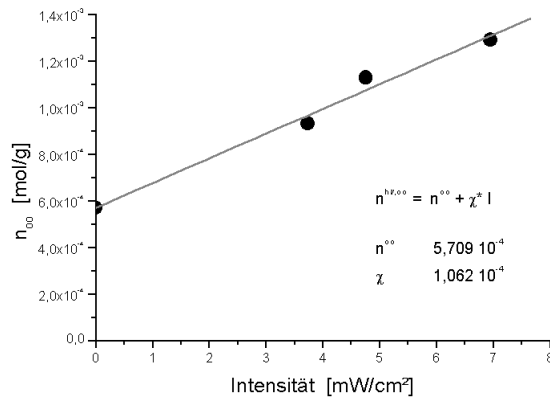


Abbildung 5.10: Abhängigkeit der maximal adsorbierten Stoffmenge von der Lichtintensität

Unter Einbeziehung des Wertes für die Dunkelabsorption lässt sich ein linearer Zusammenhang finden. Diese Abhängigkeit findet sich ebenso für V_{ads}^{∞} und A_{ads}^{∞} :

$$n_{ads} = 5,71 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1} + 1,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^2 \text{ g}^{-1} \text{ mW}^{-1} * I$$

$$V_{ads} = 12,80 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} + 2,38 \text{ cm}^5 \text{ g}^{-1} \text{ mW}^{-1} * I$$

$$A_{ads} = 55,02 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} + 10,24 \text{ m}^2 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \text{ mW}^{-1} * I$$

Das heißt, zusätzlich zu den Adsorptionsplätzen die für eine Physisorption zu Verfügung stehen, werden durch Lichteinstrahlung neue Adsorptionsplätze auf der Titandioxidoberfläche geschaffen. Damit ist es unwahrscheinlich, dass unmittelbar an adsorbiertem NO durch Lichteinstrahlung ein Elektron-Loch-Paar generiert wird und durch Elektronenübergang NO als NO^- , bzw. NO^+ gebunden wird. NO muss vielmehr auf die Ladungsträger treffen, sei es durch Migration von adsorbiertem NO an der Oberfläche oder durch direkte Adsorption, um chemisorbiert zu werden.

Der Adsorptionskoeffizient b steigt bei Einwirkung von Licht auf das etwa 40-fache des Wertes der Dunkeladsorption an. Dadurch, dass die Photosorptionsplätze energetisch günstiger sind als die regulären Physisorptionsplätze erhöht sich die Adsorptionswahrscheinlichkeit und damit der Adsorptionskoeffizient. Auch schon bei kleinen Lichtintensitäten wird deshalb mehr NO auf der Oberfläche akkomodiert als bei der Dunkeladsorption.

Bei Betrachtung der Intensitätsabhängigkeit der Werte für den Adsorptionskoeffizienten b ist auch bei den Werten der Photosorption ein linearer Zusammenhang zu finden.

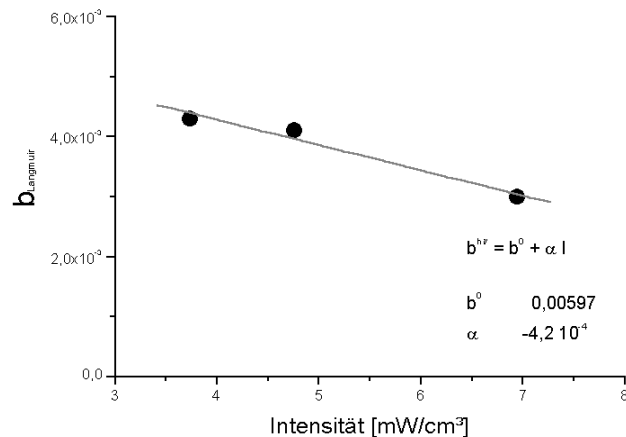


Abbildung 5.11: Abhängigkeit der Adsorptionskoeffizienten für die Photosorption von der Lichtintensität

Mit zunehmender Lichtintensität wird der Wert von b kleiner, das heißt das Verhältnis Adsorption zu Desorption wird zugunsten der Desorption verschoben (s. Gleichung (5-3)). Zurückzuführen ist dieses darauf, dass mit zunehmender Intensität die Ladungsträgerdichte auf der Oberfläche erhöht wird und sowohl elektrostatische Abstoßungskräfte unter den Elektronen, bzw. Löchern als auch die Rekombinationswahrscheinlichkeit ansteigen und die Adsorption damit erschweren (k_{ads} wird kleiner). Zusätzlich steigt mit höherer Intensität durch die Zahl der generierten Elektron-Loch-Paare auch die Zahl der Rekombinationen. Freiwerdende Phononen tragen dabei zur Desorption bei (k_{des} wird größer).

Ein weiterer Punkt, der betrachtet werden soll, sind die Vorgänge an der Oberfläche bei langen Einstrahlungszeiten. Dafür wurden die Messzeiten bei der Adsorptionsmessung unterschiedlich vorgegeben.

In der Abbildung 5.12 ist die Adsorptionsisotherme für NO für unterschiedliche Messzeiten t_{eq} wiedergegeben, der Strahlungsfluss betrug $3,74 \text{ mW/cm}^2$.

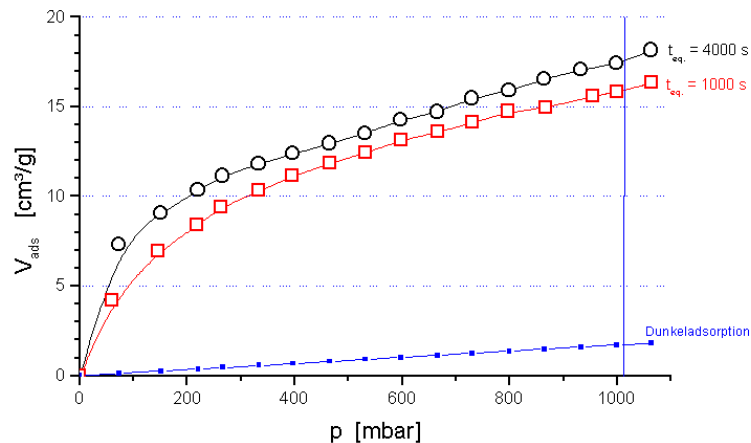


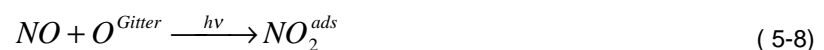
Abbildung 5.12: Adsorptionsisotherme für NO an Titandioxid (300 m²/g), T= 333 K, bei unterschiedlicher Messzeit

Die zur Kontrolle mit eingezeichneten Werte der Dunkeladsorption stimmen für beide Messzeiten überein. Augenscheinlich ist, dass bei der höheren Messzeit t_{eq} mehr NO phosorbiert wird und auch der Adsorptionskoeffizient größer ist.

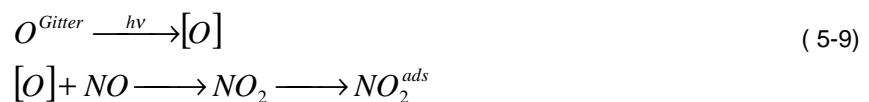
t_{eq} [s]	$V_{ads,rel}^{1000\text{mbar}}$ [cm ³ /g]	b [mbar ⁻¹]	V_{ads}^{∞} [cm ³ /g]	n_{ads}^{∞} [mol/g]	A_{ads}^{∞} [m ² /g]	$A_{ads}^{\infty} / S_{BET}$ [%]
1000	16,0	0,0033	20,33	9,07E-04	87,4	29,1
4000	17,6	0,0043	20,90	9,32E-04	89,8	29,9

Tabelle 5.2 Ergebnisse der NO Adsorption an TiO₂ bei unterschiedlichen Intensitäten

Ebenfalls fällt auf, dass beide Isothermen parallel verlaufen. Würde bei den kürzeren Messzeiten das Adsorptionsgleichgewicht noch nicht eingestellt sein, ergäben sich unterschiedliche Steigungen der Isothermen. Es muss ein langsamer Prozess sein, wie z.B. eine „Photokorrosion“ [19]. Hierbei wird unter dem Einfluss von Licht Sauerstoff aus dem Gitter herausgelöst, durch die entstehenden Fehlstellen ergeben sich neue Adsorptionsplätze. Der Gittersauerstoff reagiert mit NO zu NO₂, das adsorbiert wird. Durch eine Reaktion



bzw.



entstehen keine Volumenänderungen, die Messung beeinflussen würden.

Voruntersuchungen

Durch eine solche Photokorrosion werden neue, energetisch exponierte Adsorptionsplätze geschaffen, dadurch steigen n_{ads}^{∞} und b .

Die These der Photokorrosion wird dadurch unterstützt, dass unter Vakuum bei Belichtung die Farbe der Titandioxidbeschichtung sich innerhalb 60 Stunden von weiß nach grau-gelb ändert, wobei die Farbänderung im Zentrum der Platte, durch die dort erhöhte Lichtintensität, stärker ausgeprägt ist. Wie in dem Abschnitt über die Eigenschaften des Titandioxid angeführt, ändert sich mit zunehmender Anteil an Sauerstoffleerstellen die Farbe des Titandioxid von weiß, über gelb, grau nach schwarz.

5.1.3 Adsorptionsmessungen im instationären System

Um weitere Informationen über die Adsorption an Titandioxid zu erhalten, wurde am Modellgasmessplatz die Adsorption von NO an dem Material 9428 (300 m²/g) bei 333 K und einer Beleuchtungsintensität von 3,74 mW/cm² verfolgt. Der Volumenstrom betrug 100 ml/min, der Gehalt von NO im N₂-Trägergas betrug 280 ppm. Vor der Messung wurde der gesamte Messplatz mit Stickstoff gespült, um Sauerstoffreste zu entfernen.

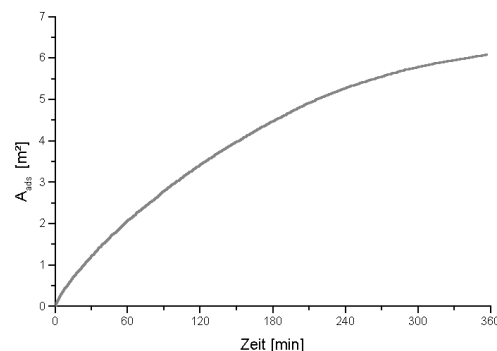
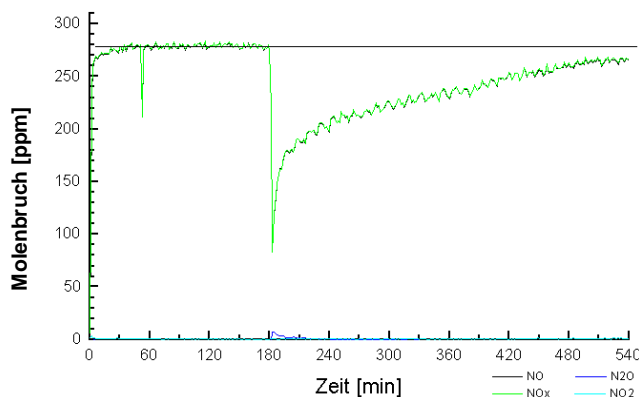


Abbildung 5.13: Instationäre Adsorption von NO an TiO₂ (300 m²/g), T=333 K

Abbildung 5.14: Belegte Fläche bei einer instat. Adsorption von NO an TiO₂ (300m²/g), T=333K

Über einen Zeitraum von 45 min wurde der Gehalt von NO im Reaktorzulauf bestimmt und danach der Gasstrom für 135 min durch den unbelichteten Reaktor geleitet. Hiernach erfolgte eine Belichtung des Materials für 360 min (t : 180 – 540 min). Die Stoffmengenanteile wurden während dieser Zeit (t : 46 – 540 min) im Reaktorablauf bestimmt. Eine Dunkeladsorption ist aus den Werten nicht zu erkennen. Bei Belichtung des Materials wird sofort NO adsorbiert, der Anteil NO im Abgas sinkt um 200 ppm auf 80 ppm. Danach steigt der Gehalt an NO im Reaktorablauf wieder langsam an. Während der ersten 10 min ist eine geringe NO₂-Bildung zu erkennen, N₂O kann nicht detektiert werden. Eine Gleichgewichtseinstellung ist auch mit Ende der Messung noch nicht zu erkennen. Aus den Messwerten lässt sich, über die adsorbierte Stoffmenge, die Fläche berechnen, die zu einem beliebigen Zeitpunkt der Messung mit NO belegt ist. Diese Abhängigkeit ist für die Photosorptionsphase in der Abbildung 5.14 wiedergegeben. Am Ende der Messung (t=360 min) sind 6,1 m² belegt, eine Interpolation liefert für eine Gesamtlaufzeit von 550 min eine Flächenbelegung von 7,1 m². Dieser Wert ist gegenüber den Gleichgewichtswert von 61,6 m², der mit einer

stationären Messmethode und NO- Reingas ermittelt wurde, durch den geringeren Partialdruck etwa um den Faktor 10 niedriger.

5.1.4 Auswertung der Ergebnisse

NO zeigt eine starke Abhängigkeit der Adsorption gegenüber Licht, die Photoadsorption ist etwa um den Faktor 10 höher als die Dunkeladsorption. Der Faktor hängt von der Strahlungsintensität und von der Temperatur ab [86].

Sauerstoff zeigt ebenfalls eine Abhängigkeit, aber nicht so ausgeprägt wie NO, bei Kohlenwasserstoffen wurde keine Abhängigkeit gefunden.

Die Titandioxid-Oberfläche wird etwa zu 30% von NO bedeckt (stationäres System, $T=333\text{ K}$), d.h. etwa $90\text{ m}^2/\text{g}$ NO bei einem Material mit $300\text{ m}^2/\text{g}$. Dieser Effekt ist in der Geometrie der sphärischen Titandioxid-Partikel zu sehen, die nicht gleichmäßig ausgeleuchtet werden [68].

Die Möglichkeit einer Photosorption ist u.a. von der Konzentration der Elektron-Loch-Paare an der Oberfläche und der Lebensdauer der Ladungsträger abhängig und damit auch vom Material. Es kann also damit gerechnet werden, dass eine Dotierung über eine Änderung der Materialeigenschaften, in Form einer Änderung der Bandlücke oder durch Rekombinationszentren, Einfluss auf die Katalysatoraktivität nimmt.

Einen wichtigen Einfluss auf die Photosorption, und sicher auch auf eine photokatalytische Reaktion, haben die Sauerstoffleerstellen. Ob sie eine zentrale Funktion in der NO-Reduktion einnehmen ist durch die Adsorptionsmessungen nicht zu klären.

Leider scheiden die Photosorptionsmessungen durch den Effekt einer möglichen „Photokorrosion“, bevorzugt bei hohen Lichtintensitäten, und durch die langen Messzeiten (Probenvorbereitung, Dunkeladsorption und Photoadsorption dauern etwa 2 Wochen pro Material) als Routinemessung aus. Um die Messzeiten zu verkürzen, müssten noch mehrere Vorversuche durchgeführt werden.

Darüber hinaus, ist durch diese Messungen nicht zu erfassen, welche Wechselwirkungen bei der Coadsorption mehrerer Gase auftreten.

6 Bestimmung des Materialeinflusses auf die Katalysatoraktivität

Für den Vergleich der Katalysatoraktivität der unterschiedlichen Titandioxide wird der Umsatz an NO_x und Propen herangezogen. Zur Berechnung des Umsatzes für eine Komponente *i* wird aus den Messwerten der Molenbruch der Komponente *i* im Zulauf (x_i^0) und im Reaktorablauf [x_i] bestimmt. Da der Molenbruch x_i sich durch Division mit dem Molvolumen V^m in die Konzentration c_i überführen lässt, gilt:

$$U[\%] \equiv \frac{c_i^0 - c_i}{c_i^0} \cdot 100 = \frac{c_i^0 \cdot V^m - c_i \cdot V^m}{c_i^0 \cdot V^m} \cdot 100 = \frac{x_i^0 - x_i}{x_i^0} \cdot 100 \quad (6-1)$$

6.1 Einfluss der Probenvorbereitung

Für Routinemessungen an verschiedenen Proben ist es von Bedeutung, äußere Einflüsse zu minimieren. So ließen sich gegenüber einer ohne Ultraschall dispergierten Probe weder in der BET-Oberfläche noch in einer Screening-Messung nennenswerte Abweichungen feststellen. Ebenso lieferte eine durch Aufgießen einer Materialaufschlämmung präparierten Probe vergleichbare Ergebnisse zu einer durch Aufspritzen präparierten. Ein Einfluss durch Verwendung verdünnter Essigsäure zur Dispergierung der Materialien ist aus vergleichenden Messungen mit Wasser als Lösungsmittel auszuschließen. Auch ob eine Probe bei Raumtemperatur oder auf 80°C temperierte Trägerplatten appliziert wurde, ist ohne nachzuweisenden Einfluss.

Bei Materialbeschichtungen mit dem Degussa-Material P25 zwischen 165 mg und 380 mg ergaben sich Abweichungen von einem Mittelwert für die NO_x-Konvertierungsrate von ±2%, mit dem Sachtleben-Material F9428/1 bei Beschichtungen zwischen 200 mg und 300 mg Abweichungen von ±4%. Diese Werte sind im Rahmen der Messungengenauigkeit und der graphischen Auswertung akzeptabel. Um den Fehler zu minimieren wurden nur Proben eingesetzt mit einer Beschichtungsmenge zwischen 250 und 300 mg/Platte.

6.2 Einfluss des Dispersionsgrades

Der Dispersionsgrad der Materialien kann gegebenenfalls Einfluss auf die Katalysatoraktivität haben. Ein Aspekt ist dabei, dass durch eine Zerkleinerung des Materials die Rauigkeit der beschichteten Platte beeinflusst werden kann, als auch die Zugänglichkeit von tieferen Materialschichten.

Ein weiterer Aspekt ist eine mögliche Beeinflussung der Ladungsträgerdichte an der Oberfläche. Wenn Licht auf einen Titandioxid-Partikel treffen werden Elektron-Loch-Paare generiert, und zwar, abhängig von der Eindringtiefe des Lichts, im ganzen Korn. In der photokatalytischen Reaktion werden aber nur Elektron-Loch-Paare an der Oberfläche genutzt. Die Ladungsträger im Korn können nur einbezogen werden, wenn sie an die Oberfläche gelangen bevor sie rekombinieren.

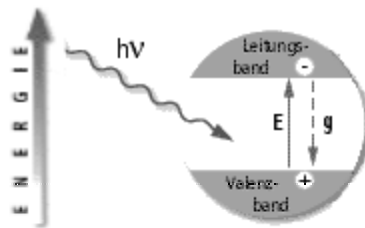
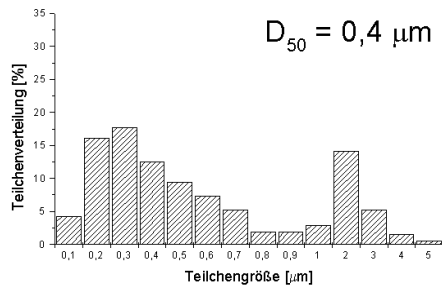


Abbildung 6.1: Photokatalytische Reaktion an einem Katalysatorkorn

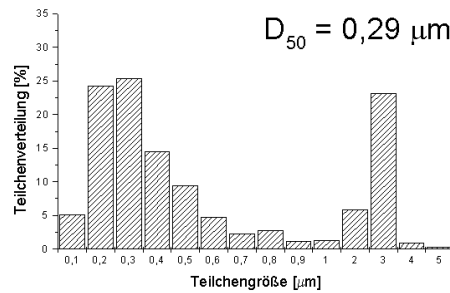
Die Wahrscheinlichkeit ist um so höher, je kürzer der Weg an die Oberfläche und damit je kleiner das Korn ist. Ein zusätzlicher Effekt ist, dass mit abnehmendem Korndurchmesser das Verhältnis Oberfläche zu Katalysatorvolumen wächst.

Für die Probenpräparation ist eine Suspension von handelsüblichem P25 (TiO_2 , 50 m^2/g) für unterschiedliche Zeiten mit einem Dispergierwerkzeug „Ultra-Turrax“ zerkleinert worden. Die Korngrößenverteilungen sind in der folgenden Abbildung 6.2 für unterschiedliche Zeiten gezeigt.

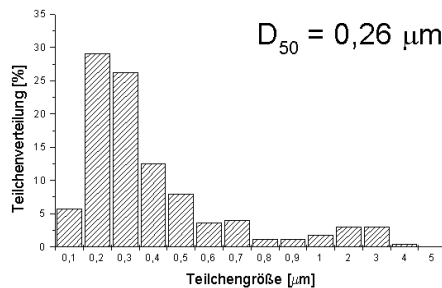
Probe 1) ohne



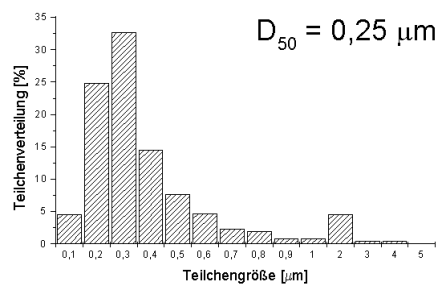
Probe 2) 30 min Ultra-Turrax



Probe 3) 60 min Ultra-Turrax



Probe 4) 90 min Ultra-Turrax



Probe 5) 180 min Ultra-Turrax

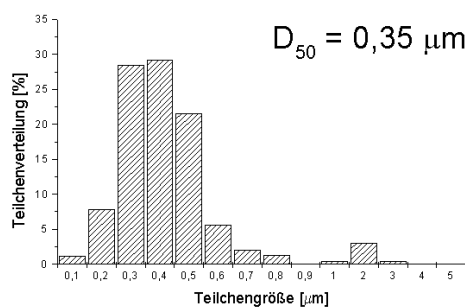


Abbildung 6.2: Korngrößenverteilungen für unterschiedlich dispergierte Titandioxide (gem. Fa. Degussa)

Mit zunehmender Zeit, die die Probe mit dem Ultra-Turrax zerkleinert wurde, verschiebt sich der mittlere Korndurchmesser D_{50} zu kleineren Werten um dann wieder anzusteigen. Dieser Effekt beruht darauf, dass kleine Partikel in der Suspension sich wieder zu größeren Agglomeraten zusammenschließen.

Mit den Proben 1 bis 5 wurde nach einer Standzeit von einigen Tagen Trägerplatten beschichtet.

Zusätzlich wurde eine Probe (P25 dispers), unmittelbar nach der Zerkleinerung (30min Ultra-Turrax, 100.000 min^{-1}) auf eine Trägerplatte aufgebracht.

In der Abbildung 6.3 sind die NO_x - und Propenumsätze für die zuvor angeführten Materialien angegeben.

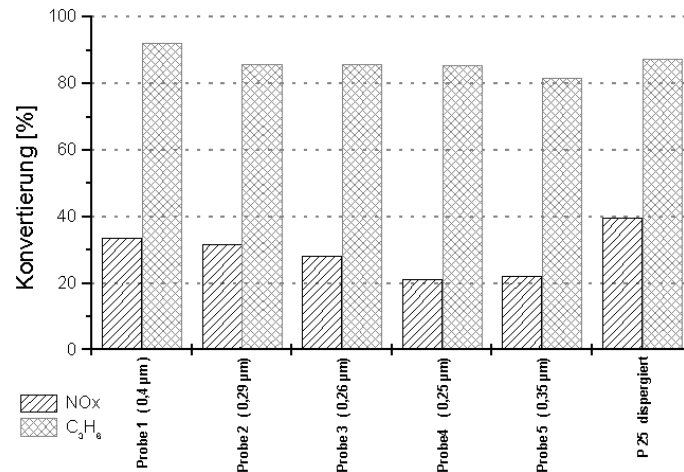


Abbildung 6.3: Konvertierungsraten bei unterschiedlich dispergierten Titandioxiden

Signifikante Unterschiede in den Propenumsätzen sind nicht zu erkennen. U_{Propen} liegt bei allen Proben bei 87 ± 4 %.

Der NO_x-Umsatz der Referenzprobe beträgt 33%. Erstaunlicherweise sinkt mit zunehmender Dispersionszeit für die Proben 2 bis 5 der NO_x-Umsatz bis auf 22%. Das unmittelbar nach Zerkleinerung aufgebrauchte Material, vergleichbar mit der Probe 2, zeigt einen NO_x-Umsatz von 39%. Da bei den Proben 2 bis 5 die Trägerplatten nicht direkt nach der Zerkleinerung der Materialien beschichtet wurden, ist hier der Agglomerationsprozess soweit fortgeschritten, dass sich größere Sekundärpartikel gebildet haben. Die zerkleinerten Partikel bilden kompaktere Reagglomerate, bei denen die Erreichbarkeit der Oberfläche für die Gasmoleküle nicht mehr so gewährleistet ist, wie bei dem Ausgangsmaterial. Bei dem frisch dispergierten Material ist die Reagglomeration noch nicht so fortgeschritten, dass hier noch aufgelockerte Verbände bestehen.

Durch die Zerkleinerung ergeben sich keine Unterschiede in der BET-Oberfläche, diese beträgt zwischen 48 und 51 m²/g. Werden die Aufschlämmungen einer mit einem Ultratorx zerkleinerten Probe (30 min, 100.000 min⁻¹) und einer Referenz-P25-Probe schnell entwässert und getrocknet, so zeigt die Referenz einen mittleren Poren Durchmesser (Zwischenkornraum) von 11,9 nm, die zerkleinerte von 28,3 nm.

Da sich keine Unterschiede in BET-Oberfläche gezeigt haben, ist durch die Zerkleinerung die Größe der Primärpartikel nicht beeinflusst worden. Ein Einfluss hierüber ist also nicht zu erkennen, wohl aber ein Einfluss der Sekundärpartikelgröße und Struktur.

6.3 Einfluss der spezifischen Oberfläche

Mit den zuvor angestellten Überlegungen zur Partikelgröße ist auch die spezifische Oberfläche verknüpft. Bestimmend für die Größe der Oberfläche ist vornehmlich die Primärpartikelgröße. Die Größe der Agglomerate ist, wie zuvor angeführt, nicht entscheidend. Vorteilhaft ist, dass die BET-Oberfläche eine gut zugängliche Messgröße ist. Sie soll deswegen mit herangezogen werden, um die verschiedenen Materialien näher zu charakterisieren.

Betrachtet man die Werte der NO_x-Konversion in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche am Beispiel verschiedener undotierter Titandioxide, so lässt sich ein linearer Zusammenhang feststellen. Die Werte für sechs verschiedene Materialien sind in der folgenden Abbildung 6.4 wiedergegeben. Es handelt sich dabei um P25 homologe Materialien die aus Rutil und Anatas bestehen.

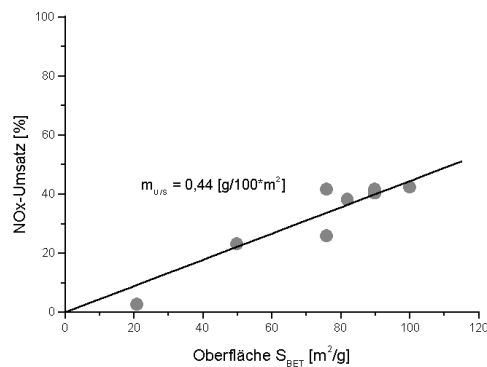


Abbildung 6.4: Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die NO_x-Konversion

Bei einer linearen Regression wird für die Abhängigkeit des NO_x-Umsatzes von der spezifischen Oberfläche ein Wert von 0,44 g/100*m² ermittelt.

Ein linearer Zusammenhang erscheint sinnvoll, da mit zunehmender spezifischer Oberfläche auch mehr photoaktive Oberfläche zu Verfügung gestellt wird.

Auf Grund des linearen Zusammenhanges zwischen Umsatz U und spezifischer Oberfläche S_{BET} soll zum Vergleich der Materialien neben dem Umsatz zusätzlich der oberflächenspezifische Umsatz U/S_{BET} herangezogen werden.

6.4 Einfluss von Dotierungen

Im folgenden sind die Ergebnisse der Untersuchungen an verschiedenen dotierten Titandioxiden angeführt. Wie in den vorangegangenen Kapiteln aufgezeigt, kann deren Einfluss auf die Katalysatoraktivität auf mehreren Wirkungsweisen beruhen. Die Materialien sind in mehrere Gruppen eingeteilt und sollen getrennt betrachtet werden.

6.4.1 Aluminium-dotierte Titandioxide

Aluminium als Hauptgruppenelement kann nur in der Wertigkeitsstufe III vorliegen. Ein Einbau an regulärem Gitterplätzen des Titan (IV) führt zu weiteren Sauerstoffleerstellen. Titandioxid wird p-leitend durch die Dotierung.

Untersucht worden sind zwei Aluminium-dotierte Titandioxide. Die Materialien besitzen einen Al_2O_3 -Anteil von 0,2 % und 9,9 % und eine BET-Oberfläche von $50 \text{ m}^2/\text{g}$, bzw. $29 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 6.5 wiedergegeben.

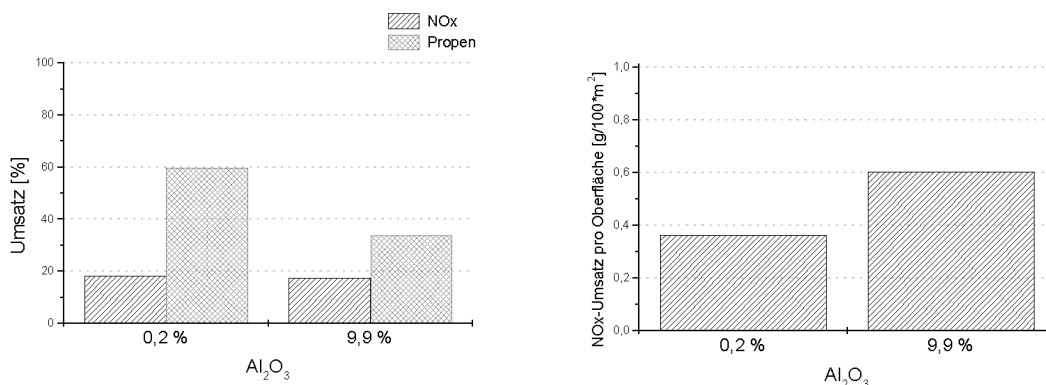


Abbildung 6.5: Umsatz und oberflächenspezifischer Umsatz für Aluminium-dotiertes TiO_2

Das Material mit 0,2% Al_2O_3 zeigt niedrigere Umsätze als die TiO_2 -Referenz ($U_{\text{NOx}}=23,1\%$, $U_{\text{Propen}}=84,5\%$). Dem gegenüber zeigt das zweite Material mit 9,9 % nur einen geringfügig niedrigeren NOx-Umsatz als das Material mit 0,2%, wobei der Propen-Umsatz bis auf 34% abgesunken ist. Zu erklären ist dieses, wie der gesteigerte Oberflächen bezogene NOx-Umsatz, nicht über die Akzeptor-Dotierung. Diese sollte eher eine Oxidation begünstigen.

Hauptsächlich wird wahrscheinlich bei hohen Beimischungen von Al_2O_3 die makroskopische Oberflächenstruktur geändert. Bei dem hohen Anteil an Al_2O_3 ist ein Einbau in das TiO_2 -Gitter nicht mehr möglich und es liegen getrennte Kristallite vor.

6.4.2 Eisen-dotierte Titandioxide

Eisen als Zumischung führt zu einem p-dotiertem Halbleiter. Das Nebengruppenelement kann als Eisen(II) und Eisen (III) vorliegen, auf Grund der leicht gelbliche Farbe der Materialien wird hier Eisen(III) vorliegen. Zu Unterschied zu Aluminium kann Eisen d-Orbitale zu Verfügung stellen. Die Bandlücke von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ liegt bei 2,34 eV.

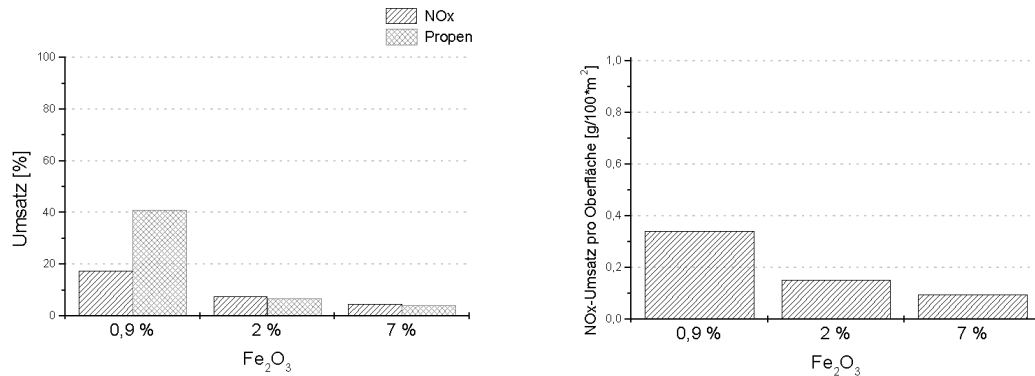


Abbildung 6.6: Umsatz und oberflächenspezifischer Umsatz für Eisen-dotiertes TiO_2

Wie in der Abbildung 6.6 ersichtlich, sind die Umsätze erheblich niedriger als die TiO_2 -Referenz mit $U_{\text{NO}_x} = 23,1\%$ und $U_{\text{Propen}} = 84,5\%$). Ein Fe_2O_3 -Anteil von 0,9% senkt die NO_x -Konvertierungsrate auf 66% des Wertes von P25, das eine gleichgroße BET-Oberfläche aufweist. Beimengungen von 2% bzw. 7% Fe_2O_3 bewirken ein Absinken der Propenkonvertierung unter den Wert für NO_x . Wahrscheinlich stellt die Eisen-Dotierung Rekombinationszentren zu Verfügung, so dass die Lebenszeit der Elektron-Loch-Paare sinkt.

6.4.3 Silicium-dotierte Titandioxide

Die mit dem Hauptgruppenelement Silicium dotierten Materialien lagen mit einem SiO_2 -Anteil zwischen 0,3 % und 25 vor. In Verbindungen liegt Silicium vierwertig, und damit in der selben Oxidationsstufe wie Titandioxid, vor. Es ist also weder Donor-, noch Akzeptor-Dotierung.

Verglichen mit dem Material P25 weist das Material mit 0,31% Siliciumdioxid nur etwa 80% dessen NO_x -Konvertierung auf, bei etwa gleich großer Oberfläche (s. Abbildung 6.7). Mit zunehmendem Siliciumdioxidgehalt sinkt die NO_x -Konvertierung weiter. Der Propen-Umsatz zeigt ein eine ähnliche Abhängigkeit.

Bestimmung des Materialeinflusses auf die Katalysatoraktivität

Das SiO_2 fungiert als Inertmaterial, das den photoaktiven Anteil der Oberfläche herabsetzt, bzw. auch aktive Fläche zudeckt.

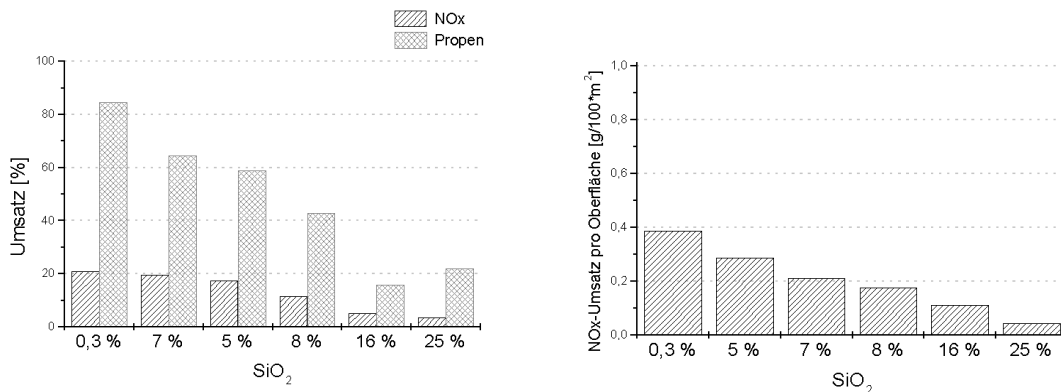


Abbildung 6.7: Umsatz und oberflächenspezifischer Umsatz für Silicium-dotiertes TiO_2

6.4.4 Zirkonium-dotierte Titandioxide

Zirkonium ist das nächst höhere Homologe des Titan. Wie Titan kann es in mehreren Oxidationsstufen auftreten (IV, III, II, I), wobei die vierwertige die stabilste ist. Die Oxide des Zirkonium neigen ebenfalls zur Unterstoichiometrie. ZrO_2 wird auf Grund seiner Sauerstoffleitfähigkeit als Sensor eingesetzt.

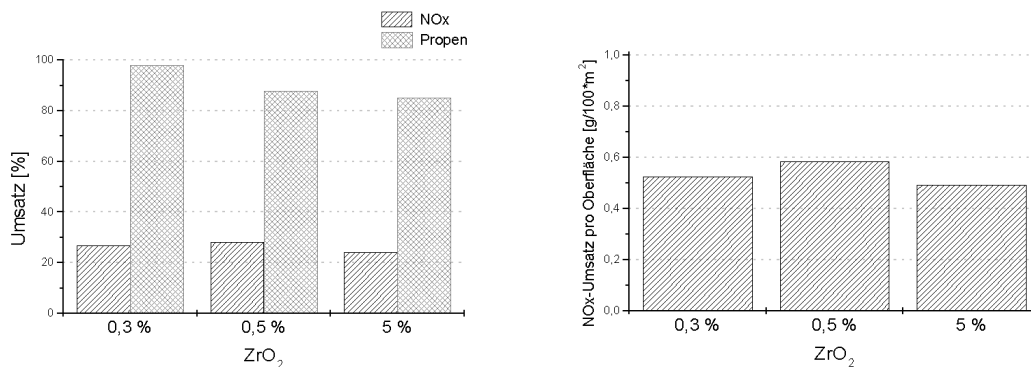


Abbildung 6.8: Umsatz und oberflächenspezifischer Umsatz für Zirkonium-dotiertes TiO_2

Alle drei Materialien zeigen höhere NO_x -Umsätze als die P25-Referenz. Insbesondere die Probe mit 0,5% ZrO_2 weist einen um 22% höheren Umsatz auf. Der Propen-Umsatz ist gegenüber der Referenz ebenfalls erhöht.

Möglicherweise sind die Ergebnisse auf die homologen Eigenschaften des ZrO_2 , insbesondere die Neigung zu Sauerstoffleerstellen und die damit verbundene Sauerstoffleitfähigkeit, zurückzuführen.

6.4.5 Alkalimetall-dotierte Titandioxide

Die Alkalimetalle haben selber keine Halbleitereigenschaften. Einfluss nehmen können diese Dotierungen über Gitterverzerrungen auf die Bandlücke als auch auf die Oberflächeneigenschaften. In der Abbildung 6.9 sind die Ergebnisse für 0,3%ige Dotierungen, bezogen auf das Oxid, wiedergegeben.

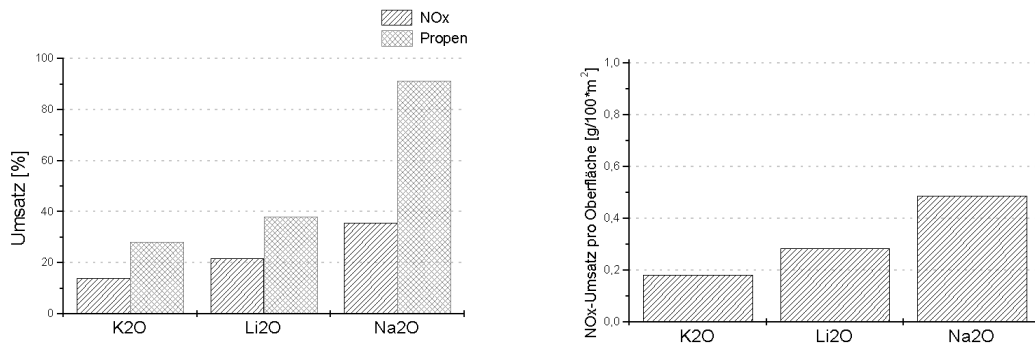


Abbildung 6.9: Umsatz und oberflächenspezifischer Umsatz für Alkalimetall-dotiertes TiO₂

Die mit Alkalioxiden dotierten Materialien zeigen in der Reihenfolge K₂O, Li₂O und Na₂O steigende Werte für den NO_x- und Propenumsatz. Verglichen mit einer TiO₂-Referenz ($U_{\text{NO}_x}=41,5\%$, $U_{\text{Propen}}=69,9\%$) ist der Umsatz bis auf das Natrium-dotierte Material erheblich niedriger. Der oberflächenspezifische NO_x-Umsatz für dieses Material liegt in der Größe des Referenz-TiO₂.

Zu erklären ist mit den bisherigen Untersuchungen das Ergebnis noch nicht.

6.4.6 Erdalkalimetall-dotierte Titandioxide

Von besonderem Interesse, sind die Erdalkalimetalle, da einige (Ca, Ba) mit Titandioxid eigene Strukturen bilden können, die Perowskite, abgeleitet vom CaTiO₃, dem Perowskit. Zusätzlich zu den 0,3%igen Dotierungen der Materialien ist ein zweites Barium-dotiertes Material mit 1% BaO in der Abbildung 6.10 aufgeführt.

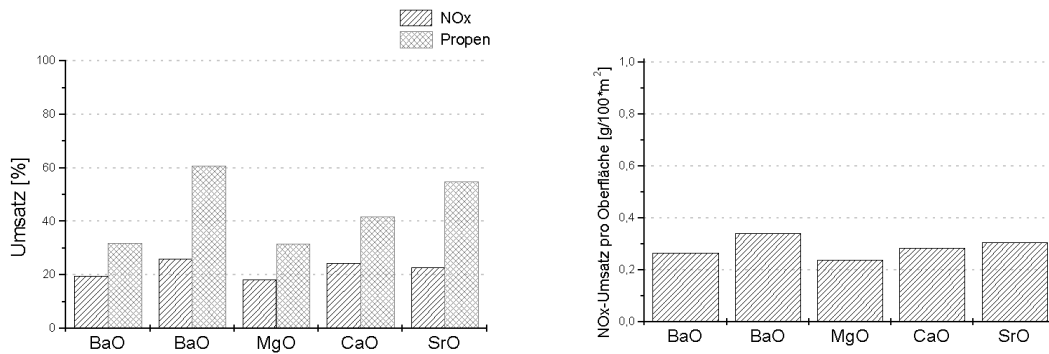


Abbildung 6.10: Umsatz und oberflächenspezifischer Umsatz für Erdalkalimetall-dotiertes TiO₂

Bei den Erdalkalioxiden ergibt sich für die NO_x- und Propen-Umsätze eine Reihenfolge MgO, BaO, CaO, SrO, BaO, wobei das hochdotierte BaO-Material die besseren Werte liefert. Insgesamt liegen aber die NO_x-Umsätze etwa um den Faktor zwei unter dem des undotierten Vergleichsmaterial.

Mit zunehmender Ordnungszahl verschiebt sich das Verhältnis NO_x-Reduktion zu Propen-Oxidation bei den 0,3% dotierten Materialien zugunsten der Propen-Oxidation. Dieses kann daran liegen, dass die Kationen mit zunehmender Ordnungszahl besser polarisiert werden können und die Oberflächenstruktur nicht so stark beeinflussen.

6.4.7 Metall-dotierte Titandioxide

Alle Materialien sind 0,3% Metalloxid dotiert. Ihnen gemeinsam ist, dass im ionischen Zustand die 3d-, bzw. 4d-Orbitale halb, bzw. vollständig mit Elektronen gefüllt sind. Cer kann als Lanthanoid (4f-Metall) drei und vierwertig auftreten, wobei die dreiwertige Stufe die stabilere ist. Zink ist in Verbindungen nur zweiwertig. Es hat selber Halbleitereigenschaften mit einer Bandlücke von 3,2 eV. Zinn tritt vierwertig auf, auch zweiwertige Verbindungen sind möglich.

Die Metalle der Platingruppe können in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten, wobei beim Iridium die vierwertige, beim Palladium die zweiwertige, beim Rhodium die dreiwertige und beim Platin die zweiwertige Stufe bevorzugt werden.

Bestimmung des Materialeinflusses auf die Katalysatoraktivität

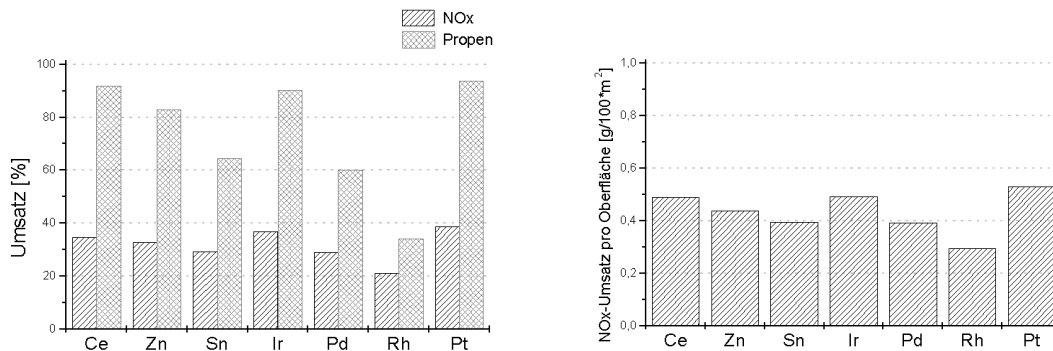


Abbildung 6.11: Umsatz und oberflächenspezifischer Umsatz für Metall-dotiertes TiO₂

Verglichen mit einem Titandioxid mit ähnlicher Oberfläche ($U_{\text{NO}_x}=41,5\%$, $U_{\text{Propen}}=69,9\%$) sind die Propenumsätze bei den Materialien mit Cer, Zink, Iridium und Platin erhöht, bei den übrigen Materialien erniedrigt. Die oberflächenspezifischen NO_x-Umsätze für die Materialien mit Cer, Iridium und Platin sind vergleichbar mit einem undotiertem Material, Rhodium zeigt den geringsten Umsatz.

Begründet ist das Verhalten auf die Möglichkeit, dass diese Metalle in mehreren Wertigkeitsstufen vorliegen können. Sie können damit durch Elektronenaufnahme, bzw. Abgabe die Oxidations- und Reduktionsprozesse günstig beeinflussen.

Insgesamt ist bei allen Materialien zu erkennen, dass mit höherer Dotierung die Katalysatoraktivität sinkt. Zurückzuführen ist das, auf die bei den Silicium-dotierten Materialien angeführte Problematik, dass bei Zumischungen im Prozentbereich sich einzelne Kristallite bilden, und der Anteil der photokatalytisch aktiven Fläche mit zunehmendem Gehalt sinkt.

Als weiterer Trend ist zu erkennen, dass Dotierungen mit dreiwertigen Metallionen einen eindeutig negativen Einfluss haben. Scheinbar beeinflussen vierwertige Dotierungen die Aktivität am geringsten, bzw. können wie im Fall des Zirkoniumdioxids eine geringe fördernde Wirkung zeigen.

Für weitere Untersuchungen ist damit neben dem Zirkonium-, besonders das Rhodium- und Platin-dotierte Material von Interesse.

7 Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit der Katalysatoraktivität

Aus den Ergebnissen der Materialuntersuchungen in dem Modellgassystem ist nicht allein abzuleiten worauf die Wirkungsweise der Dotierung beruht. Ergänzend wurden deswegen Messungen an einigen Materialien durchgeführt, bei denen das Probenmaterial mit Licht unterschiedlicher Wellenlängen bestrahlt wurde. Dafür wurden verschiedenen Langpassfilter in den Strahlengang eingebracht. Diese Filter sperren Licht unterhalb einer Grenzwellenlänge $T_{50\%}$. Durch Ermittlung des umgesetzten Molenbruches für verschiedene Filter ist aus den Messdaten abzuleiten, ab welcher Wellenlänge keine Reaktion mehr stattfindet. Da für die Erzeugung der Elektron-Loch-Paare Licht mit wenigstens der Bandlückenenergie benötigt wird, also Licht eine kürzere Wellenlängen hat als die Adsorptionskante, korreliert die aus den Filtermessungen abgeleitete Wellenlänge mit der Adsorptionskante.

Bei den Filtermessungen wurde unter den Bedingungen der Modellgasmessungen nach einem Messzyklus von 5 Stunden in den Filterträger jeweils für 4 Stunden die verschiedenen Filter eingesetzt. Aus der Differenz zwischen dem Stoffanteil einer Komponente in Reaktorzulauf und im Reaktorablauf wird der umgesetzte Stoffanteil ermittelt. Am Beispiel einer Messung an dem Material 9428/1 sind in der Abbildung 7.1 und der Abbildung 7.2 die umgesetzten Stoffanteile an NO, NO₂, NO_x und Propen für verschiedene Filterwellenlängen dargestellt.

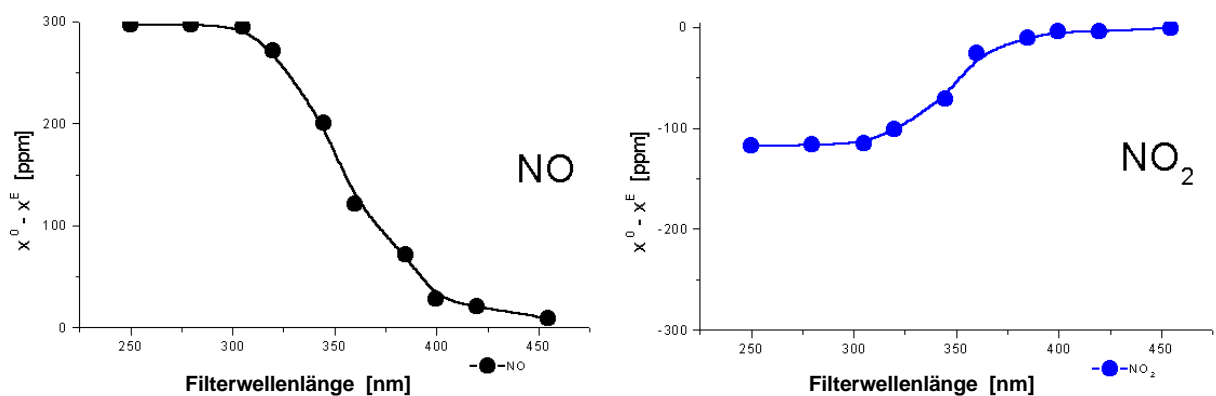


Abbildung 7.1: Wellenlängenabhängigkeit des umgesetzten Stoffanteils NO und NO₂ an TiO₂ (300 m²/g)

Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit der Katalysatoraktivität

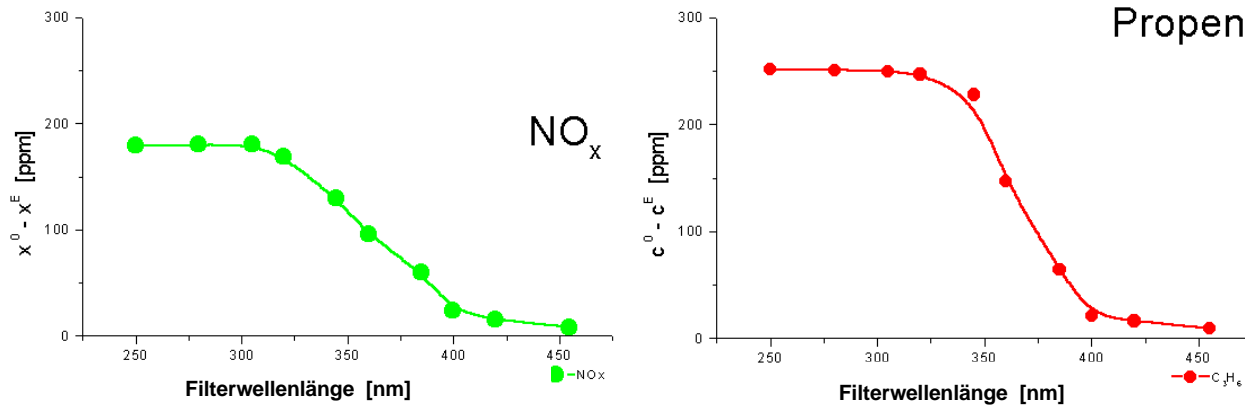


Abbildung 7.2: Wellenlängenabhängigkeit des umgesetzten Stoffanteils NO_x und Propen an TiO₂ (300 m²/g)

Der umgesetzte Stoffanteil an NO ändert sich bis zu einer Filterwellenlänge von 305 nm nicht. Danach fällt der umgesetzte Stoffanteil von 300 ppm bis auf 30 ppm bei einer Filterwellenlänge von 400 nm. Oberhalb dieser Wellenlänge wird nur wenig NO umgesetzt.

120 ppm NO₂ werden bis zu einer Wellenlänge zwischen 305 nm und 320 nm gebildet. Oberhalb dieser Wellenlänge sinkt der Anteil an gebildetem NO₂. Ab etwa 370 nm entsteht kein NO₂ mehr.

Die Wellenlängenabhängigkeit für den umgesetzten NO_x-Anteil ist ähnlich der für NO. Bis etwa 310 nm werden konstant 180 ppm umgesetzt, danach sinkt mit steigender Filterwellenlänge der Anteil bis auf 30 ppm bei 400 nm. Bei größeren Filterwellenlängen ist kein nennenswerter Umsatz mehr zu erkennen.

Propen wird bis etwa 330 nm umgesetzt. Mit Erhöhung der Filterwellenlänge sinkt der Anteil von 275 ppm bis auf 20 ppm bei 400 nm.

Zum Vergleich der Filtermessungen der einzelnen Materialien ist die oben gewählte Darstellung nicht geeignet. Auf Grund der unterschiedlichen Aktivitäten der einzelnen Materialien und den unterschiedlichen umgesetzten Stoffanteilen ist eine relative Darstellung der umgesetzten Stoffanteile als Funktion der Filterwellenlänge übersichtlicher.

Zur Berechnung des relativen umgesetzten Stoffanteils wird der Quotient aus umgesetzten Stoffanteil und maximal umgesetzten Stoffanteil gebildet. Es ergibt sich eine vom absolut umgesetzten Stoffanteil unabhängige Darstellung.

Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit der Katalysatoraktivität

Zum Materialvergleich sollen die relativen umgesetzten Stoffanteile NO_x und Propen genutzt werden. Diese sind am Beispiel einer Messung am Material 9428/1 (TiO₂, 300 m²/g) in der Abbildung 7.3 eingezeichnet.

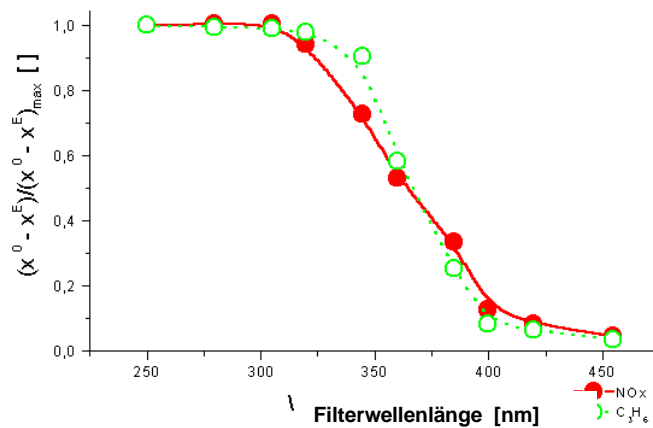


Abbildung 7.3: Wellenlängenabhängigkeit des relativen umgesetzten Stoffanteils NO_x und Propen an TiO₂ (300 m²/g)

Zu erkennen ist bei allen Materialien ein ähnlicher Verlauf des relativen umgesetzten Stoffanteils als Funktion der Filterwellenlänge. Bei kleinen Filterwellenlängen liegt der relative umgesetzte Stoffanteil bei Werten zwischen 1 und 0,8 und nimmt dann mit einer bestimmten materialabhängigen Steigung stark ab. Die folgenden Werte des relativen Stoffanteils liegen zwischen 0,2 und 0.

Zwischen den Werten für Propen und NO_x ist eine Differenz zu erkennen. Sicherlich wird bei kleinen Umsätzen der Fehler in den Konzentrationsbestimmungen für NO_x durch die Art der Auftragung verstärkt.

Im Vergleich der nicht dotierten Materialien ist zu erkennen, dass die Abnahme des relativen umgesetzten Stoffanteils bei Filterwellenlängen zwischen 345 nm und 360 nm die größte Steigung aufweist. Bei Filterwellenlängen über 400 nm ist nur noch ein geringer Umsatz zu erkennen. Aus der Abbildung 5-5 kann entnommen werden, dass bei dem Filter WG345 die kleinste durchgelassene Wellenlänge (Grenzwellenlänge) bei 340 nm liegt, die Grenzwellenlänge für die Filter WG360 und GG400 betragen 355 nm bzw. 390 nm.

Aus den Bandlückenenergien der TiO₂-Modifikationen Anatas und Rutil ergeben sich Wellenlängen von 385 nm bzw. 400 nm für die Photoaktivierung. Diese Werte korrelieren mit den Ergebnissen für die undotierten Materialien. Oberhalb von diesen Wellenlängen findet keine Reaktion statt.

Zum Vergleich der Filtermessungen der einzelnen Materialien wird aus der Steigung der Abnahme des relativen Stoffanteils als Funktion der Filterwellenlänge eine Filterwellenlänge λ_0 ermittelt, in dem der Umsatz gegen Null geht. Dabei werden die Werte für Propen berücksichtigt, auf Grund des höheren Umsatzes gegenüber NO_x sind die Werte genauer.

Absolute Werte für die Adsorptionskante kann man aus diesem Verfahren nicht erwarten, zum qualitativen Vergleich soll es hinreichend sein.

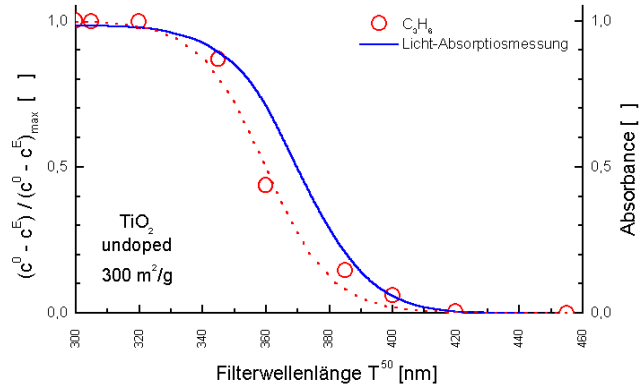


Abbildung 7.4: Vergleich des relativen, umgesetzten Stoffanteils Propen mit der Absorption bei verschiedenen Wellenlängen für TiO₂ (300 m²/g)

In der Abbildung 7.4 sind die relativen umgesetzten Stoffanteile Propen im Vergleich mit dem Absorptionsgrad für das undotierte Titandioxid 9428 (300 m²/g) dargestellt. Der Verlauf der Werte ist ähnlich, die Kurven unterscheiden sich etwa um 10 nm.

Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit der Katalysatoraktivität

In den folgenden Tabellen sind die ermittelten Werte von $\lambda_0^{C_3H_6}$ für die verschiedenen Materialien angegeben. Die Umsätze für Propen und NOx aus den Materialscreeningmessungen sind zum Vergleich mit angegeben.

Material	Dotierung	Anteil (Oxid) [%]	S _{BET} [m ² /g]	U NOx [%]	U C ₃ H ₆ [%]	$\lambda_0^{C_3H_6}$ [nm]
TiO ₂	Kalium	0,3 %	77 m ² /g	14,0	28,1	385 nm
TiO ₂	Lithium	0,3 %	76 m ² /g	21,7	38,0	380 nm
TiO ₂	Natrium	0,3 %	73 m ² /g	35,7	91,3	370 nm
TiO ₂	Barium	0,3 %	74 m ² /g	19,6	31,9	395 nm
TiO ₂	Barium	1 %	76 m ² /g	26,0	60,9	390 nm
TiO ₂	Magnesium	0,3 %	77 m ² /g	18,3	31,5	400 nm
TiO ₂	Calcium	0,3 %	86 m ² /g	24,5	41,8	385 nm
TiO ₂	Strontium	0,3 %	75 m ² /g	22,9	54,8	405 nm

Tabelle 7.1 Vergleich der Filterwellenlängen $\lambda_0^{C_3H_6}$ für verschiedene dotierte Titandioxide (I)

Material	Dotierung	Anteil (Oxid) [%]	S _{BET} [m ² /g]	U NOx [%]	U C ₃ H ₆ [%]	$\lambda_0^{C_3H_6}$ [nm]
TiO ₂	Cer	0,3 %	71 m ² /g	34,7	91,9	375 nm
TiO ₂	Zink	0,3 %	75 m ² /g	32,9	83,0	380 nm
TiO ₂	Zinn	0,3 %	74 m ² /g	29,2	64,5	390 nm
TiO ₂	Iridium	0,3 %	75 m ² /g	36,9	90,2	370 nm
TiO ₂	Palladium	0,3 %	74 m ² /g	29,1	60,3	385 nm
TiO ₂	Rhodium	0,3 %	72 m ² /g	21,3	34,1	375 nm
TiO ₂	Platin	0,3 %	73 m ² /g	38,7	93,7	375 nm
TiO ₂	0,5 ZrO ₂	0,5%	48 m ² /g	26,8	58,0	380 nm
TiO ₂	0,3 ZrO ₂	0,3%	51 m ² /g	29,5	66,1	370 nm

Tabelle 7.2 Vergleich der Filterwellenlängen $\lambda_0^{C_3H_6}$ für verschiedene dotierte Titandioxide (II)

Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit der Katalysatoraktivität

Material	Kristallform	S _{BET} [m ² /g]	U NO _x [%]	U C ₃ H ₆ [%]	λ ₀ ^{C₃H₆} [nm]
TiO ₂	Rutil/Anatas	76 m ² /g	41,5	69,9	360 nm
TiO ₂	Rutil/Anatas	90 m ² /g	41,6	98,4	375 nm
TiO ₂	Anatas	300 m ² /g	42,4	97,0	380 nm

Tabelle 7.3 Vergleich der Filterwellenlängen λ₀^{C₃H₆} für verschiedene Titandioxide

Bei den Titandioxiden, die aus einem Rutil-Anatas-Gemisch bestehen, ist als Filterwellenlänge λ₀^{C₃H₆} 360, bzw. 375 nm bestimmt worden, für das Anatas-Material 380 nm.

Die Materialien bei denen keine Abnahme der Katalysatoraktivität auf Grund der Dotierung in den Materialscreeningmessungen festgestellt werden konnte, Cer, Natrium, Iridium, Platin und Zirkonium, liegen mit der Filterwellenlänge λ₀^{C₃H₆} in dem Bereich 360 – 380 nm der undotierten Materialien. Dieses Ergebnis deckt sich mit den ermittelten Absorptionswerten dieser Materialien.

Exemplarisch sind die Absorptionsgrade für ein nicht dotiertes Titandioxid (75m²/g), für ein Rhodium- und ein Iridium-dotiertes Material, sowie für reines Anatas und Rutil in Abhängigkeit von der Wellenlänge in der Abbildung 7.5 eingezeichnet.

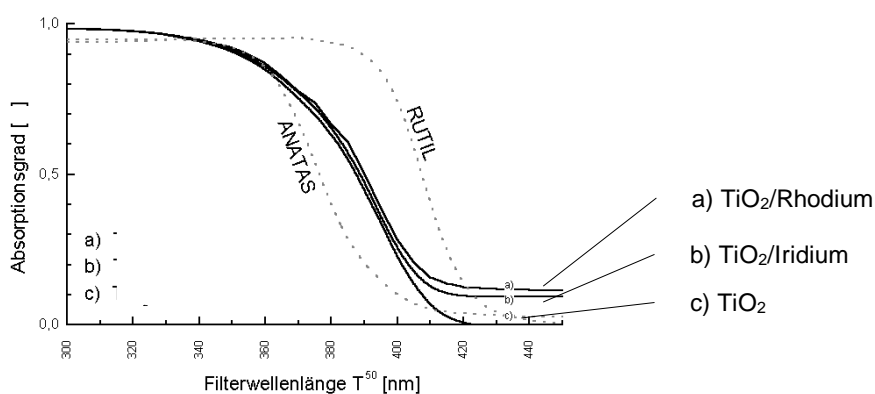


Abbildung 7.5: Absorptionskurven verschiedener Materialien

Auch in diesen Messungen ergibt sich für die dotierten Materialien keine Differenz gegenüber dem nichtdotiertem Titandioxid. Wie zu erwarten liegen die Werte der Rutil/Anatas-Gemische zwischen den Werten für Anatas und Rutil.

Bei einigen Materialien ist eine bathochrome Verschiebung der Filterwellenlänge λ₀^{C₃H₆} gegenüber den Vergleichsmaterialien zu erkennen, dieses betrifft insbesondere die Erdalkali dotierten Materialien.

Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit der Katalysatoraktivität

Festzustellen ist, dass mit einer Verschiebung der Filterwellenlänge $\lambda_0^{C_3H_6}$ zu höheren Wellenlängen im allgemeinen eine Verringerung der Katalysatoraktivität zu verzeichnen ist. Eine Folgerung aus diesem Umstand ist, dass durch Dotierung zwar die Bandlückenenergie verringert werden kann und dass deswegen längerwelliges Licht photoaktivierend wirkt, andererseits durch die Dotierung die Lebensdauer der für die Photoreaktion wichtigen Elektronen-Loch-Paare verringert wird, und so der positive bathochrome Effekt der Dotierung überkompensiert wird.

Für die mit Cer, Iridium, Platin und Zirkonium dotierten Materialien scheint ein anderer Effekt als eine Verschiebung der Bandlückenenergie zuzutreffen. Durch eine Dotierung wird in den meisten Fällen die Lebensdauer der Elektronen-Loch-Paare herabgesetzt, sei es durch Verschiebung der Bandlückenenergie oder durch Bereitstellung von Rekombinationszentren. Da diese Materialien mit undotierten Materialien vergleichbare oder bessere Ergebnisse erzielen, muss ein anderer Einfluss wirksam sein.

Es stellt sich die Frage, was diesen Materialien gemeinsam ist und wie diese Eigenschaften die Katalysatoraktivität beeinflussen könnten. Wie im vorangegangenen Abschnitt angesprochen, scheint der Einfluss darin zu liegen, dass diese Metalle in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen können.

Die Oxide Titandioxid, Zirkondioxid und Iridiumdioxid sind unterstöchiometrisch an Sauerstoff. Auf dieser Tatsache begründet sich auch ihre n-Eigenhalbleitereigenschaft. Die Sauerstofffehlstellen im Kristall werden durch dreiwertige Metallkationen kompensiert. Es ist bei diesen Oxiden möglich, durch Änderung des Sauerstoffpartialdrucks den Gehalt an Sauerstoff in den Oxiden zu beeinflussen. Wahrscheinlich ist es gerade dieser Umstand, dass Titandioxid eine so hohe Katalysatoraktivität in Bezug auf die Oxidation von organischen Komponenten besitzt und ebenso eine Aktivität bezüglich des NO_x-Umsatzes aufweist. Der Oberflächensauerstoff, beziehungsweise die Bereitstellung von Sauerstoff an der Oberfläche scheint eine Schlüsselrolle in der photoaktivierten Reaktion von NO bzw. NO_x an der Titandioxidoberfläche einzunehmen.

Für den Zerfall von NO an einer Oberfläche muss, um eine Rekombination von gebildetem N und O zurückzudrängen, der Sauerstoff gebunden werden. Möglich ist dieses durch Einbau in das Titandioxidgitter, durch die Besetzung von Fehlstellen. Titan ändert dabei seine Wertigkeit von III nach IV. Durch die Oxidation von Kohlenwasser-

stoffen oder anderen oxidierbaren Spezies können wieder neue Fehlstellen an der Titandioxidoberfläche generiert werden, verbunden wieder mit einer Wertigkeitsänderung des Titans.

Durch den selben Mechanismus ist es denkbar, dass Sauerstoff an der Oberfläche für die Oxidation bereit gestellt wird. Oberflächensauerstoff dient zur Oxidation, entstandene Sauerstofffehlstellen werden durch Einbau von auf der Oberfläche adsorbiertem Sauerstoff in das Kristallgitter ausgeglichen und damit für die Oxidation wieder Oberflächensauerstoff bereitgestellt.

Funktionieren können diese Vorgänge nur durch den Wechsel zwischen Titan(IV) und Titan(III). Ebenso dafür befähigt sind Cer, Iridium, Zirkonium und Platin, das von Platin(IV) nach Platin(II) übergeht.

8 Einfluss von Platin auf die Katalysatoraktivität

Problematisch erscheint, wie in den vorherigen Abschnitten gesehen, dass durch eine Dotierung in den meisten Fällen die Rekombination der Ladungsträger so beeinflusst wird, dass die Katalysatoraktivität sinkt. Eine Möglichkeit die Rekombination zu beeinflussen, besteht in einer Imprägnierung des Titandioxids mit Platin. Dieses ist selber nicht photoaktiv, kann jedoch im Kontakt mit einem Halbleiter an der Grenzfläche Potentialverschiebungen implementieren. Gegenüber Titandioxid besitzt Platin eine höhere Elektronenaffinität. Durch den Ladungsausgleich entsteht eine Verarmungsschicht im Titandioxid bis das Fermi-niveau des Titandioxids auf das Niveau des Platins angehoben ist (vergl. Abbildung 3.11). Das Platin fungiert als Elektronenspeicher, in der sogenannten Shottky-Barriere, und durch das Elektronentrapping sinkt die Rekombinationsrate.

Es ist zu überprüfen, ob durch eine solche Imprägnierung die Katalysatoraktivität verbessert werden kann.

Durch Imprägnierung von Titandioxid mit einer Platinsalzlösung, anschließendem Kalzinieren und Reduktion des so gewonnenen Materials, ist es möglich, Platinkristallite auf der Titandioxidoberfläche abzuscheiden. Für Messungen standen vier Materialien zu Verfügung. Zwei Materialien mit einem Platinegehalt von 0,1% und zwei mit 1% Platin. Jeweils eins dieser Materialien ist nur kalziniert worden, das andere kalziniert und reduziert.

Alle vier Materialien ergeben Werte für den NO_x-Umsatz um etwa 40% bei fast vollständigem Propenumsatz. NO₂ wird nicht im nennenswerten Maße emittiert und liegt wie N₂O im Konzentrationsbereich der Werte undotierter Materialien mit vergleichbaren Oberflächen.

Die Ergebnisse für diese Materialien sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Neben dem Umsatz und dem umgesetzten Stoffanteil ist für NO_x und Propen der oberflächenspezifische umgesetzte Stoffanteil angegeben.

Einfluss von Platin auf die Katalysatoraktivität

Vorbehandlung	Platingehalt	S _{BET}	U NO _x [%]	U C ₃ H ₆ [%]	ΔNO _x [ppm]	Δ C ₃ H ₆ [ppm]	ΔNO _x /S [ppm g/ m ²]	Δ C ₃ H ₆ /S [ppm g/ m ²]
kalziniert	0,1%	82 m ² /g	40,4	80,6	143	241	1,744	2,939
kalziniert, reduziert	0,1%	68 m ² /g	40,2	98,0	138	290	2,029	4,265
kalziniert	1%	87 m ² /g	39,5	96,0	133	289	1,529	3,322
kalziniert, reduziert	1%	72 m ² /g	35,8	83,1	123	255	1,708	3,542

Tabelle 8.1: Ergebnisse des Materialscreenings für mit Platin imprägnierte Titandioxide

Die Werte für die BET-Oberfläche sind aus Stickstoffkapillarkondensationsmessungen ermittelt worden. Die Platindispersion kann bei den Materialien nicht sinnvoll über CO-Chemisorptionsmessungen bestimmt werden, da Titandioxid selbst CO in nennenswerten Mengen adsorbiert.

Beim Vergleich der Werte für den oberflächenspezifischen umgesetzten Stoffanteil, zeigt das kalzinierte und reduzierte Material mit 0,1 % Platin die besten Ergebnisse. Es ist zu überlegen warum ausgerechnet dieses Material bessere Ergebnisse als die anderen zeigt, und warum die Materialien bessere Ergebnisse aufweisen, als von der BET-Oberfläche vergleichbare unbehandelte Titandioxide.

Von den vier Materialien zeigen die mit dem höheren Platingehalt niedrigere Umsätze. Dieser Umstand wird dadurch erklärt, dass eine Imprägnierung mit Platin einen negativen Einfluss auf die Katalysatoraktivität hat durch den Umstand, dass photoaktive Titandioxidoberfläche abgedeckt wird, und so nicht mehr die gesamte dem Licht ausgesetzte Oberfläche aktiv ist.

Bei den nur kalzinierten Materialien kann es gegenüber den zusätzlich reduzierten Materialien durch eine nicht vollständige Umsetzung des Platinsalzes, das zur Imprägnierung eingesetzt wurde, z.B. dazu kommen, dass der Kontakt Platin-Titandioxid nur unvollständig ausgebildet wird.

Neben dem Eingangs beschriebenen Elektronentrapping kann ein zusätzlicher Einfluss sein, dass mit der Platinimprägnierung die Adsorptionseigenschaften des Materials geändert werden. Mögliche sind auch geänderte Adsorptionseigenschaften durch Inklusion der Platinkristallite oder Einwanderung von Platinionen an der Kontaktfläche in das Titandioxid.

Platin ist in der Lage, NO_x und Kohlenwasserstoffe oberhalb Temperaturen von ca. 200°C umzusetzen (DeNO_x-Katalysator). Eine thermische Reaktion ist bei der „Dunkelreaktion“ an den Platin imprägnierten Materialien nicht festgestellt worden. Es ist sicher aber möglich, dass auch unter den Versuchsbedingungen mit 100°C Reaktortemperatur durch die photoinduzierte Oxidation von Kohlenwasserstoffen an der Oberfläche Übertemperaturen auftreten, die eine thermische Reaktion ermöglichen. Wieweit Teilreaktionen der photokatalytischen Umsetzung von NO_x und Propen am Platin ablaufen und so die Katalysatoraktivität günstig beeinflussen ist nicht abzusehen.

9 Einfluss des Volumenstroms auf die Katalysatoraktivität

Wie z.B. Kösters [14] gezeigt hat, besteht zwischen dem NO_x-Umsatz und dem Propengehalt ein Zusammenhang. Bei Materialien, die fast vollständig Propen umsetzen, ist deswegen der NO_x-Umsatz zu relativieren. Dieses betrifft vor allem die Materialien, die in den Modellgasuntersuchungen hohe NO_x- und Propenumsätze gezeigt haben. Eine weitere Möglichkeit die Materialien zu beurteilen, ist eine Erhöhung des Volumenstroms. Dieses Volumenstromabhängigkeit ist hinsichtlich des Einsatzes der Materialien in einem Abgasreinigungssystem von Interesse.

Da diese Abgasreinigungssysteme meist als Strömungsrohr betrieben werden, soll zuerst auf den Reaktortyp Strömungsrohr eingegangen werden

9.1 Der Plattenreaktor als Strömungsrohr

Bei einem Strömungsrohrreaktor ändert sich die Produktkonzentration nicht wie in einem Satzreaktor mit der Zeit, sondern mit der Reaktorlänge. Wieweit der Plattenreaktor dabei als ideal betrachtet werden kann, hängt z.B. auch mit der Quer- und Rückvermischung der Komponenten im Reaktor zusammen.

Es soll betrachten werden, wie sich bei dem Plattenreaktor der Umsatz mit der Reaktorlänge ändert.

Für die Messungen wurde abschnittsweise die belichtete Fläche des Plattenreaktors mit Blechen abgedeckt. Neben einer Abdeckung quer zur Strömungsrichtung im Reaktor, wurde parallel abgedeckt, um Rückschlüsse auf eine eventuelle Quervermischung zu erhalten.

Die Ausgangskonzentrationen betragen bei den Messungen 300 ppm NO, 300 ppm Propen und 6% Sauerstoff, der Volumenstrom betrug 250 ml/min.

In der folgenden Abbildung 9.1 ist die Änderung der Konzentration mit der Reaktorlänge und der Einfluss auf den umgesetzten Stoffanteil an Propen und NO_x dargestellt.

Einfluss des Volumenstroms auf die Katalysatoraktivität

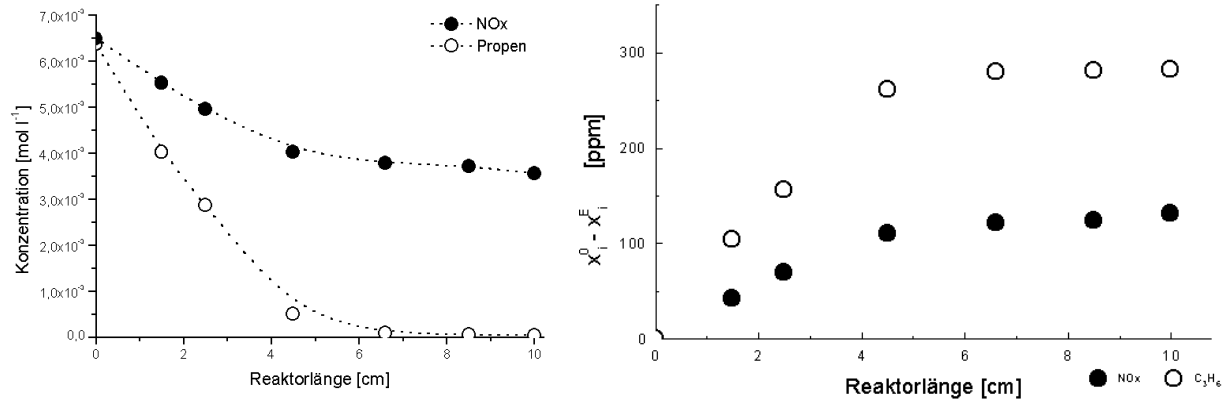


Abbildung 9.1: Änderung der Reaktorkonzentration und des umgesetzten Stoffanteil mit der Reaktorlänge, TiO₂, 90 m²/g, T=373 K

Wie der Abbildung 9.1 zu entnehmen, ist nach etwa der Hälfte des Reaktors die Umsetzung fast vollständig, die NOx-Konzentration ändert sich nicht mehr signifikant. Zu diesem Zeitpunkt ist Propen fast vollständig umgesetzt, und kann deswegen nicht mehr förderlich auf den NOx-Umsatz wirken.

Zum Vergleich der verschiedenen Materialien eignet sich diese Darstellung nur eingeschränkt. Günstiger erscheint eine Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit r für verschiedene Volumenströme.

Betrachtet man eine Reaktion $A \rightarrow B$, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben durch die pro Zeiteinheit gebildete bzw. verbrauchte Menge der Reaktanden.

$$r = -\frac{d c_A}{dt} = \frac{d c_B}{dt} = k \cdot c_A \quad (9-1)$$

In der dargestellten Reaktion erster Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von der Geschwindigkeitskonstanten k und der Konzentration an A. Für Reaktionen höherer Ordnungen wird das Geschwindigkeitsgesetz entsprechend komplexer. Die Reaktionsgeschwindigkeit r_A , bezogen auf das Edukt A, ergibt sich aus der Differenz der in und aus dem Reaktor strömenden Eduktströme, diese sind auf das Reaktorvolumen V_R bezogen.

$$r_A = -\frac{d c_A}{dt} = \frac{1}{V_R} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{\dot{n}^0 - \dot{n}^E}{V_R} = \frac{\dot{n}^E - \dot{n}^0}{V_R} = \frac{(c_A^E - c_A^0) \cdot \dot{V}}{V_R} \quad [\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}] \quad (9-2)$$

mit der Einführung der Raumzahl

$$Z_R = \frac{\dot{V}}{V_R} = \frac{1}{\tau} \quad (9-3)$$

ergibt sich eine Darstellungsform

$$r_A = \frac{(c_A^E - c_A^0)}{\tau} \quad (9-4)$$

Diese Beschreibung trifft strenggenommen nur auf einen idealen, kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor (CSTR) zu, in dem in jedem Teil des Reaktors gleichzeitig die gleichen Konzentrationen zu finden sind. Im Falle eines Strömungsrohrreaktors, wie im Fall der durchgeführten Messungen, ist die unabhängige Variable nicht die Zeit, sondern die Ortskoordinate im Rohr, bzw. das Reaktorvolumen. Entsprechend ist für die Reaktionsgeschwindigkeit ein differenzielles Volumenelement dV_R zu wählen.

$$r_A = \frac{d\dot{n}_A}{dV_R} \quad (9-5)$$

Für den Vergleich der einzelnen Messungen ist als Bezugsgröße das Reaktorvolumen gewählt worden. Die berechneten Geschwindigkeitswerte sind mittlere Reaktionsgeschwindigkeiten und werden im folgenden als Quasi-Reaktionsgeschwindigkeit R bezeichnet.

Bei einer Berechnung der Quasi-Reaktionsgeschwindigkeiten aus den Werten ergibt sich die in der Abbildung 9.2 gezeigte Abhängigkeit.

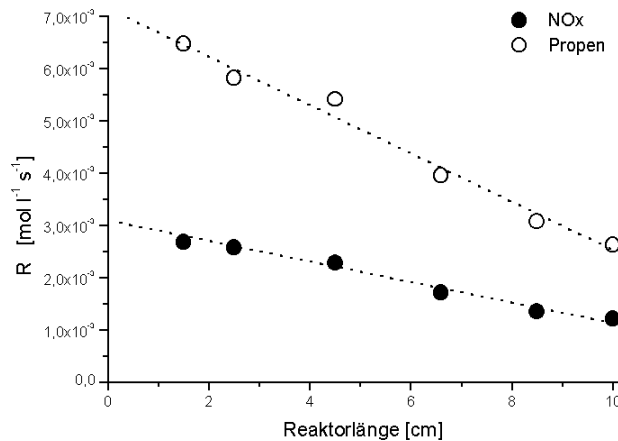


Abbildung 9.2: Abhängigkeit der Quasi-Reaktionsgeschwindigkeit von der Reaktorlänge, TiO_2 , $90 \text{ m}^2/\text{g}$, $T=373\text{K}$

Mit zunehmender Reaktorlänge werden kleinere Werte für die Quasi-Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt.

Wird eine mittlere Propenkonzentration im Reaktor aus den abschnittsweise ermittelten Konzentrationen für verschiedene Reaktorlängen l berechnet,

$$\bar{c}_{\text{Pr open}} = \frac{1}{n} \sum_{L=0}^l c_{\text{Pr open}}^l \quad (9-6)$$

so lässt sich die Quasi-Reaktionsgeschwindigkeit für den NO_x-Umsatz in Abhängigkeit der mittleren Propenkonzentration angeben (s. Abbildung 9.3).

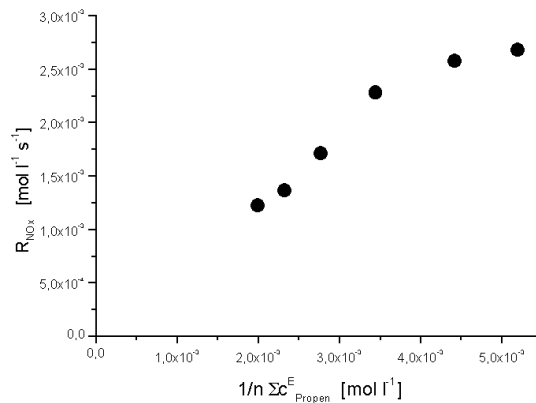


Abbildung 9.3: Änderung der NO_x-Reaktionsgeschwindigkeit mit der mittleren Propenkonzentration, TiO₂, 90 m²/g, T=373 K

Mit zunehmendem Propenkonzentration im Reaktor steigt die Quasi-Reaktionsgeschwindigkeit für NO_x. Ab einer mittleren Reaktorkonzentration von 0,4 mmol/l Propen ist kein weiterer Anstieg mehr zu erkennen, R_{NO_x} stagniert bei etwa $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Eine starke Abhängigkeit des NO_x-Umsatzes von der Propenkonzentration, hier um einen Faktor 7, ist auch von Kösters [14] gefunden worden.

Diese Propenabhängigkeit erklärt die in der Abbildung 9.2 gezeigte Abhängigkeit der Quasi-Reaktionsgeschwindigkeit von der Reaktorlänge. Bei kleinen Längen ist der Propengehalt hoch. Mit zunehmender Reaktorlänge sinkt durch die Umsetzung die Propenkonzentration, und es werden kleinere Werte für die Quasi-Reaktionsgeschwindigkeit berechnet.

Vergleicht man die umgesetzten Stoffanteile für verschieden abgedeckte Flächen des Reaktors, so ergibt sich folgendes Bild.

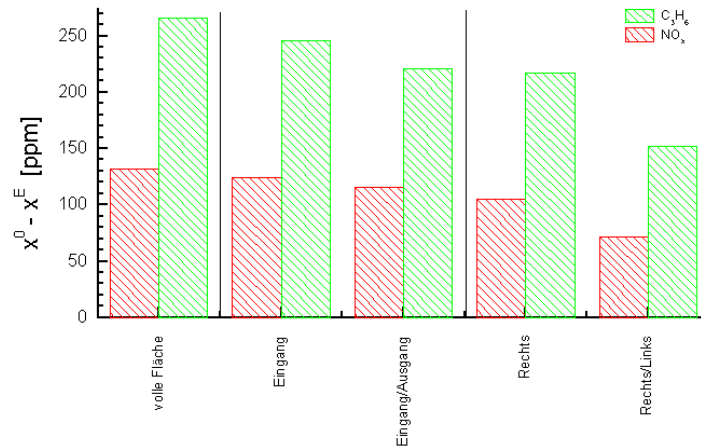


Abbildung 9.4: Darstellung des umgesetzten Stoffanteils für unterschiedliche Reaktorflächen, TiO₂, 90 m²/g, T=373 K

Im Vergleich mit der vollständig belichteten Fläche (100 cm²), wird bei einer Abdeckung von 1 cm am Reaktoreingang (90 cm²) nur geringfügig weniger NO_x umgesetzt. Eine Abdeckung der belichteten Fläche an Reaktoreingang und Reaktorausgang (80 cm²) belichtete Fläche verringert ebenfalls nicht signifikant den umgesetzten Stoffanteil an NO_x.

Bei einer Abdeckung parallel zur Reaktorachse (90 cm²) sinkt der umgesetzte Stoffanteil unter den Wert für eine Abdeckung quer zur Reaktorachse (80 cm²). Bei einer weiteren Verkleinerung der belichteten Fläche, durch parallele Abdeckung auf 80 cm², sinkt der umgesetzte NO_x-Stoffanteil auf die Hälfte des Wertes für den vollständig belichteten Reaktor. Durch die parallele Abdeckung kann NO_x und Propen den Reaktor ohne Reaktion zu einem gewissen Anteil passieren (Bypass). Eine Quervermischung, die höhere Propenkonzentrationen zum Reaktorende hin liefert und damit höhere NO_x-Umsätze ermöglichen sollte, ist auf Grund der Ergebnisse nicht zu bestätigen.

9.2 Änderung des Volumenstroms

In den Messungen wurden bei einem reinen Titandioxid (TiO_2 , $90 \text{ m}^2/\text{g}$), einem Zirkonium dotierten, oberflächenreichem Material ($0,3\% \text{ ZrO}_2$, $100 \text{ m}^2/\text{g}$) und einem mit $0,1\%$ Platin imprägnierten Titandioxid (kalziniert und reduziert) verschiedene Volumenströme zwischen 150 und $1000 \text{ ml}/\text{min}$ eingestellt. Wie bei den vorausgegangenen Materialscreeninguntersuchungen wurden als Ausgangskonzentrationen 300 ppm NO , 300 ppm Propen und 6% Sauerstoff gewählt.

9.2.1 Titandioxid ($90 \text{ m}^2/\text{g}$)

In der folgenden Abbildung 9.5 sind die Umsätze und die Änderung des umgesetzten Stoffanteils als Funktion des Volumenstroms für das nichtdotierte Titandioxid dargestellt.

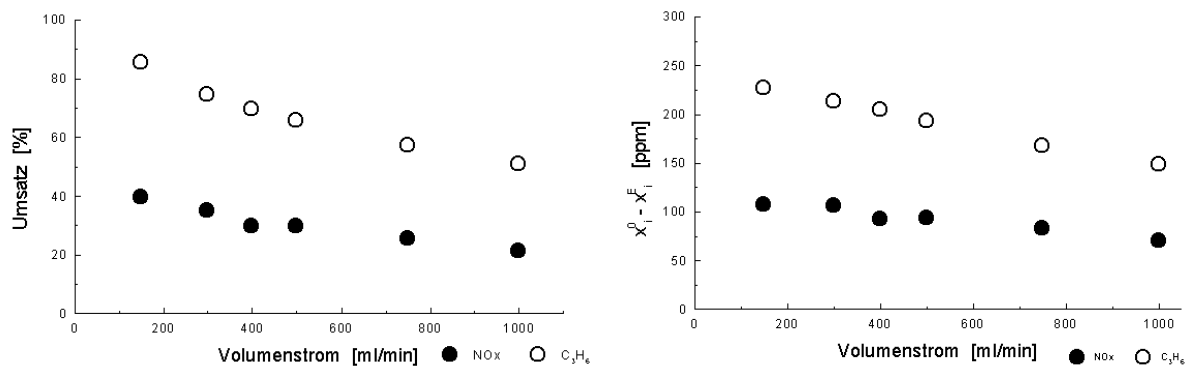


Abbildung 9.5: Änderung des Umsatzes und umgesetzten Stoffanteils in Abhängigkeit vom Volumenstrom, TiO_2 , $90 \text{ m}^2/\text{g}$, $T=333 \text{ K}$

Die Umsätze an NO_x als auch an Propen nehmen mit steigendem Volumenstrom ab. Dabei sinkt der NO_x -Umsatz von $39,6\%$ auf $21,5\%$, der Propen-Umsatz von $86,0\%$ auf 51% . Der umgesetzte Stoffanteil sinkt für NO_x von 107 ppm auf 70 ppm , für Propen von 227 ppm auf 149 ppm .

Die Darstellung der Quasi-Reaktionsgeschwindigkeit in für verschiedene Volumenströme ist in der folgenden Abbildung 9.6 wiedergegeben.

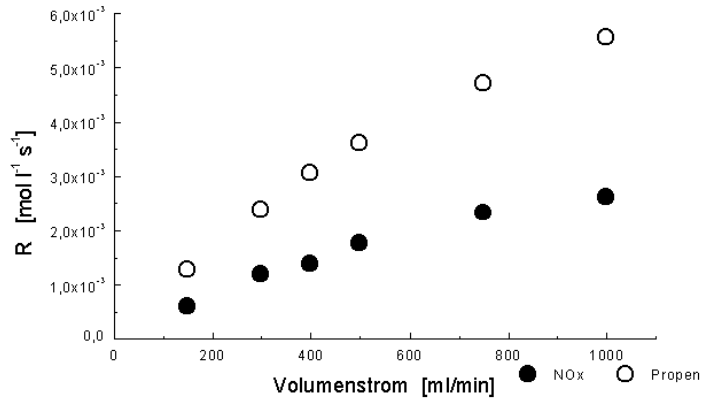


Abbildung 9.6: Quasi-Reaktionsgeschwindigkeit für verschiedene Volumenströme, TiO₂, 90 m²/g, T=333K

Der Graphik ist zu entnehmen, dass mit zunehmendem Volumenstrom die Quasi-Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einem Volumenstrom von 500 ml/min fast linear ansteigt. Bei höheren Volumenströmen wird der Anstieg geringer. Die Quasi-Reaktionsgeschwindigkeiten nähern sich für NO_x $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und für Propen $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

9.2.2 Zirkonium dotiertes Titandioxid (100 m²/g)

Für das Zirkonium-dotierte Material sind in der Abbildung 9.7 der umgesetzte Stoffanteil und die Quasi-Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Volumenstrom dargestellt.

Der umgesetzte Stoffanteil an NO_x ändert sich von 126 ppm auf 65,5 ppm, für Propen von 276 ppm auf 141 ppm, entsprechend Umsatzänderungen von 47,5% auf 20,3 % (NO_x) und 99,6% auf 48,3 % (Propen).

Wie bei dem reinen Titandioxid steigen die Quasi-Reaktionsgeschwindigkeiten für NO_x und Propen bis etwa ml/min an, um dann bei einen maximalen Wert von $R_{\text{NO}_x} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $R_{\text{Propen}} = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zu stagnieren.

Einfluss des Volumenstroms auf die Katalysatoraktivität

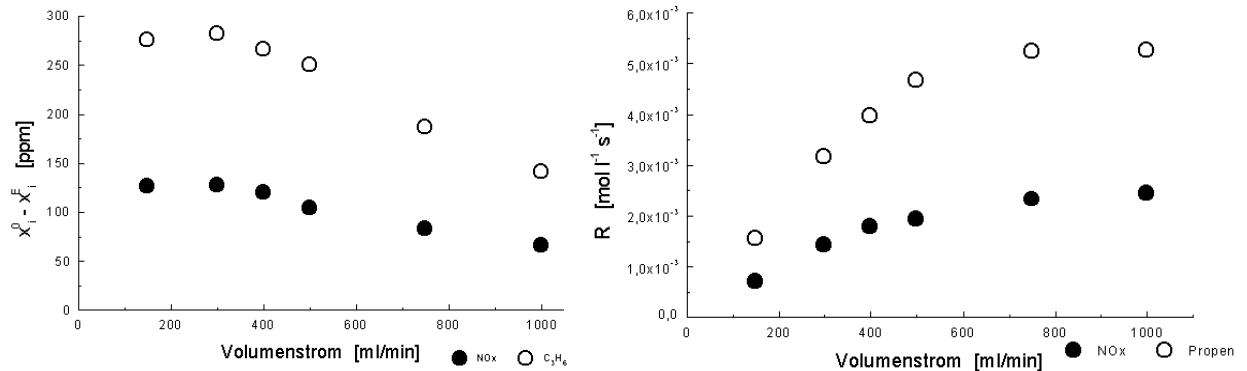


Abbildung 9.7: Umgesetzter Stoffanteil und Quasi-Reaktionsgeschwindigkeit für verschiedenen Volumenströme, ZrO_2 doped TiO_2 , $90 \text{ m}^2/\text{g}$, $T=373 \text{ K}$

9.2.3 Platin imprägniertes Titandioxid ($68 \text{ m}^2/\text{g}$)

Ebenfalls ist das mit $0,1\%$ Platin imprägnierte Material (kalziniert/reduziert) untersucht worden. Die umgesetzten Stoffanteile sowie die Quasi-Reaktionsgeschwindigkeiten für verschiedene Volumenströme sind der folgenden Abbildung 9.8 zu entnehmen.

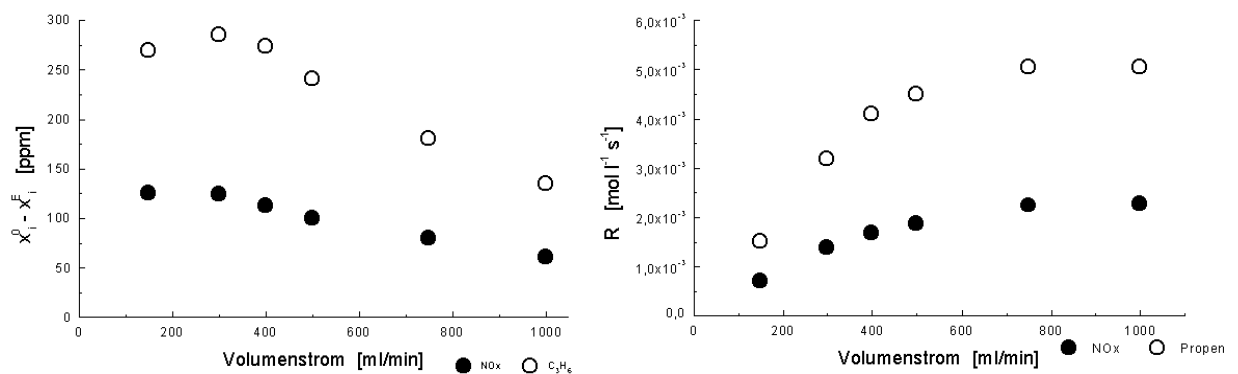


Abbildung 9.8: Umgesetzter Stoffanteil und Reaktionsgeschwindigkeit für verschiedenen Volumenströme, Pt/TiO_2 , $90 \text{ m}^2/\text{g}$, $T=373 \text{ K}$

Bei diesem Material ändert sich der umgesetzte Stoffanteil an NO_x von 125 ppm auf 61 ppm , für Propen von 269 ppm auf 135 ppm . Dieses entspricht Änderungen im Umsatz von $47,5\%$ auf $18,9\%$ (NO_x) und $99,6\%$ auf $46,7\%$ (Propen).

Ebenfalls ist eine Stagnation in der Quasi-Reaktionsgeschwindigkeit für Volumenströme über $500 \text{ ml}/\text{min}$ zu erkennen. Die Quasi-Reaktionsgeschwindigkeiten betragen in alle Fällen etwa $R_{\text{NO}_x} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $R_{\text{Propen}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Einfluss des Volumenstroms auf die Katalysatoraktivität

Bei allen drei Materialien ist ein ähnliches Verhalten zu erkennen. Für alle Materialien wurde eine maximale Quasi-Reaktionsgeschwindigkeit von etwa $R_{NOx} \cong 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $R_{Propen} \cong 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Werden die Quasi-Reaktionsgeschwindigkeiten nicht auf das Reaktorvolumen sondern auf die BET-Oberfläche der Materialien bezogen so ergeben sich die in der Tabelle 9.1 angegebenen Werte.

Material	$S_{BET} \text{ [m}^2/\text{g]}$	$R_{NOx} \text{ [mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	$R_{NOx}^{S_{BET}} \text{ [mol g m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$
Titandioxid	90	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$
ZrO ₂ dotiert	100	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
Pt imprägniert	68	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 9.1 Vergleich der maximalen Quasi-Reaktionsgeschwindigkeiten

Bei den Werten der oberflächenbezogenen Quasi-Reaktionsgeschwindigkeiten

$R_{NOx}^{S_{BET}}$ zeigt sich, dass das Platin imprägnierte Material eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit hat als das reine Titandioxid.

9.3 Zusammenfassung der Ergebnisse für den Plattenreaktor

Bezieht man die Ergebnisse, die im Abschnitt 9.1 durch Änderung der Reaktorlänge erhalten wurden, in die Interpretation der Ergebnisse für die Abhängigkeit der Katalysatoraktivität vom Volumenstrom mit ein, so sind die Darstellungen der Quasi-Reaktionsgeschwindigkeit R als Funktion des Volumenstromes besser zu interpretieren.

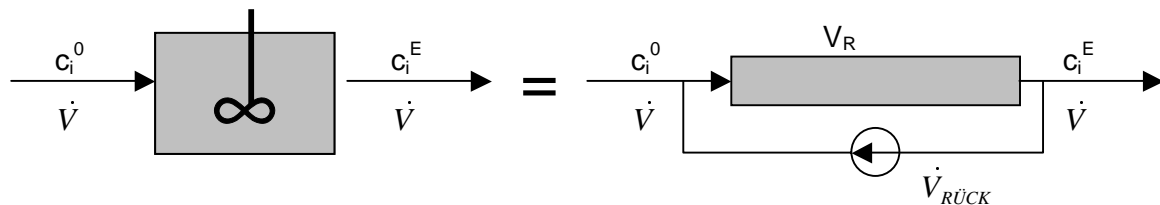
Bei den gemessenen Materialien hat sich gezeigt, dass R bis zu einer bestimmten Volumengeschwindigkeit linear ansteigt. In diesem Fall wird Propen innerhalb des ersten Reaktorabschnittes soweit umgesetzt, dass es in nicht ausreichender Konzentration im folgenden Reaktorabschnitt vorliegt, um die NO_x-Konversion zu fördern. Innerhalb dieses Abschnittes stagniert der NO_x-Umsatz. Dieser Punkt sei im folgenden mit Stagnationslänge bezeichnet; bei dem Titandioxid betrug die Stagnationslänge bei einem Volumenstrom von 250 ml/min etwa 5 cm, der Hälfte der Reaktorlänge. Erhöht man den Volumenstrom, so erhöht sich die Stagnationslänge weiter, bis sie mit der Reaktorlänge übereinstimmt. Bei weiterer Steigerung der Volumengeschwindigkeit erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr, da sämtliche Bereiche des Reaktor ausreichend hohe Propenkonzentrationen aufweisen. Es ist in diesem Fall die maximale Reaktionsgeschwindigkeit für die NO_x-Konversion erreicht. Propen sollte für sämtliche Volumenströme die selbe, hohe Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen, da die Propenoxidation nicht von NO_x beeinflusst wird. Es ist nur scheinbar eine Steigerung des Propenumsatzes zu verzeichnen, da Propen sehr schnell und fast vollständig innerhalb des ersten Reaktorabschnittes umgesetzt wird.

10 Einfluss von Kohlenwasserstoffen auf die Katalysatoraktivität

Bei dem als Strömungsrohr betriebenen Plattenreaktors ist es sehr schwierig, Materialien, die fast vollständigen Propenumsatz bei den Modellgasmessung gezeigt haben, in ihrer Katalysatoraktivität zu beurteilen.

Durch den Einfluss von Propen auf den NO_x-Umsatz erscheint es sinnvoll, diesen für verschiedene Reaktorkonzentrationen im Reaktor zu bestimmen. Da im Strömungsrohrreaktor die Propenkonzentration über den Reaktor nicht konstant ist, wurde der Reaktor auf einen Betrieb als Rührkessel-Reaktor (CSTR) umgebaut.

Dafür wurde der Plattenreaktor mit einer Umwälzpumpe (5,5 l/min) ausgestattet. Ein Teilgasstrom wird am Reaktorausgang abgeleitet, durch die Pumpe geführt, und am Reaktorzulauf wieder dem Gasstrom zugeführt. Da die Umwälzgeschwindigkeit sehr viel höher ist als der zugeführte, bzw. als der am Reaktorausgang zur Analytik abgeführte Gasstrom, ist sichergestellt, dass über den gesamten Reaktorraum gleiche Konzentrationen auftreten.



10.1 Einfluss der Propenkonzentration bei verschiedenen Volumenströmen

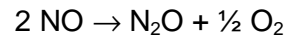
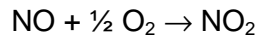
Um einen Vergleich zwischen den Materialscreeningmessungen am Plattenreaktor und den Messungen mit Gasrückführung treffen zu können, wurden als NO Konzentration 300 ppm vorgegeben. Der Propenanteil wurde in Reaktorzulaufgehalten zwischen 0 ppm und 600 ppm variiert.

In den folgenden Abbildung 10.1 ist für ein Titandioxid (90 m²/g) zum einen der NO_x-Umsatz als Funktion der Reaktorablaufkonzentration an Propen für verschiedene Volumenströme dargestellt. In den jeweils nebenstehenden Abbildungen ist für den entsprechenden Volumenstrom die NO₂- und N₂O-Selektivität der NO-Konversion wiedergegeben.

$$S_p = \frac{\text{gebildete Menge des Produkts } j}{\text{verbrauchte Menge des Edukts } i} = \frac{c_j - c_j^0}{c_i^0 - c_i} \cdot \frac{v_i}{|v_j|} \quad (10-1)$$

Einfluss von Kohlenwasserstoffen auf die Katalysatoraktivität

Berechnet wurden die Selektivitäten für NO_2 und N_2O mit den stöchiometrischen Faktoren gemäß den Reaktionsgleichungen :



(10-2)

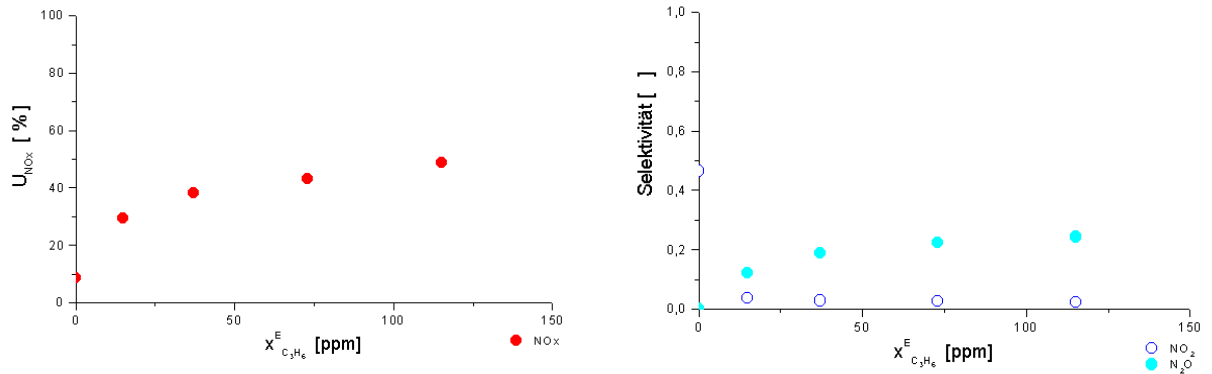


Abbildung 10.1: Darstellung des NO_x -Umsatzes und der Selektivität für unterschiedliche Propenkonzentrationen im Reaktorablauf, 250 ml/min

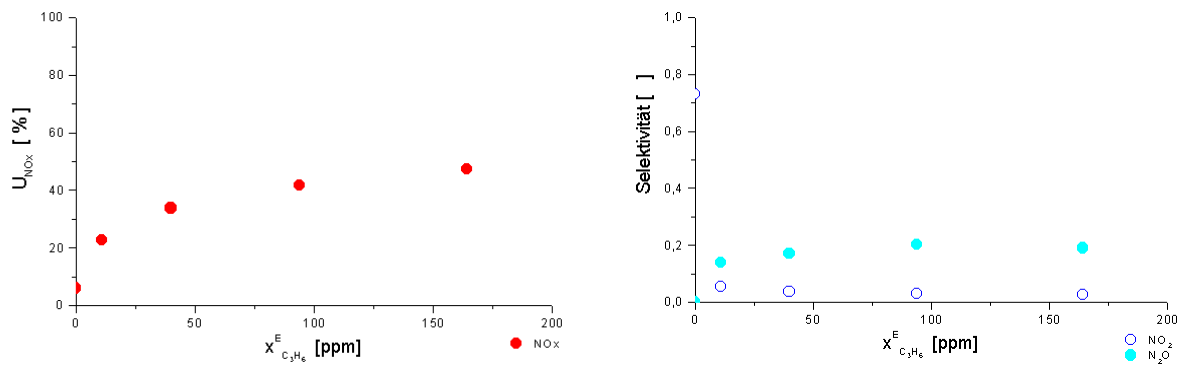


Abbildung 10.2: Darstellung des NO_x -Umsatzes und der Selektivität für unterschiedliche Propenkonzentrationen im Reaktorablauf, 500 ml/min

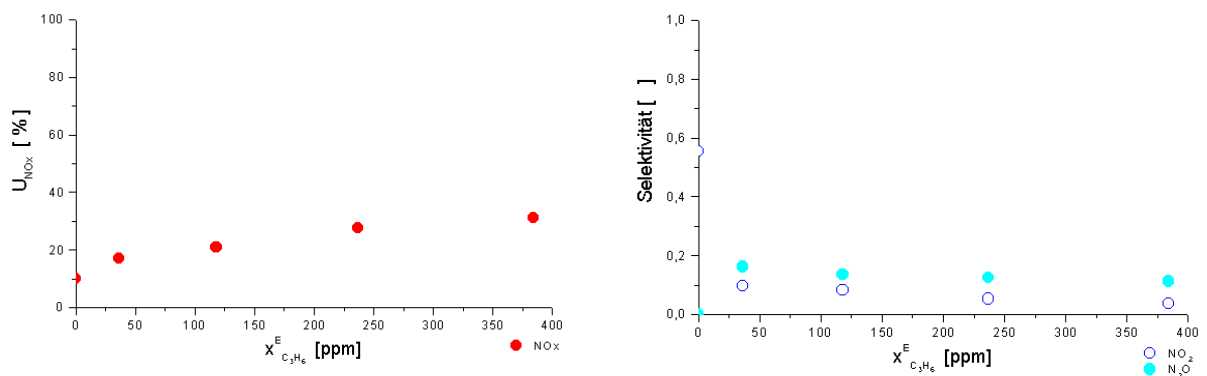


Abbildung 10.3: Darstellung des NO_x -Umsatzes und der Selektivität für unterschiedliche Propenkonzentrationen im Reaktorablauf, 1000 ml/min

Den Graphiken ist zu entnehmen, dass durch Propen eine maximale Steigerung des NO_x-Umsatzes um den Faktor vier zu erzielen ist. Mit steigender Propenkonzentration im Reaktorablauf steigt der Wert des NO_x-Umsatzes bis zu einem Grenzwert. Dieser liegt für das Titandioxid bei einem Volumenstrom von 250 ml/min bei ca. $U_{\max} = 50\%$, bei einem Volumenstrom von 500ml/min bei ca. $U_{\max} = 50\%$ und bei 1000 ml/min bei ca. $U_{\max} = 40\%$.

Der geringere NO_x-Umsatz bei 1000 ml/min ist darauf zurückzuführen, dass der Reaktor bei diesem Volumenstrom nicht mehr als ideal durchmischt betrachtet werden kann und ein gewisser Schlupf auftritt.

Die Selektivität der NO₂-Bildung beträgt bei den Messungen ohne Propen im Reaktionsgas um 60 % , N₂O wird nicht gebildet. Ist Propen dem Messgas zugemischt, sinkt die NO₂-Selektivität unter 10%., die N₂O-Selektivität beträgt etwa 20% .

Auf Grund der Ergebnisse, die auch mit anderen Materialien bei verschiedene Volumenströmen durchgeführt wurden, ist der Volumenstrom für die vergleichenden Messungen auf 500 ml/min festgesetzt worden. Die Messungen bei 250 ml/min zeigten so hohe Propenumsätze, dass die Reaktorkonzentration an Propen nicht über einen größeren Bereich variiert werden konnte.

10.2 Einfluss von Propen bei verschiedener Materialien

Untersucht werden sollten die Materialien, die bei den Materialscreeningmessungen die besten Ergebnisse für die NO_x-Konversion gezeigt haben.

Ausgewählt wurden das Zirkon-dotierte Material mit 100 m²/g, das Platin-dotierte 73 m²/g und ein Platin-imprägniertes Material mit 0,1% Pt (kalziniert und reduziert, 68 m²/g), das Natrium-dotierte Material (73 m²/g), sowie als Vergleich die nicht dotierten Materialien mit 90 m²/g und 76 m²/g sowie das Material von der Fa. Sachtleben (9428/6) mit einer spezifischen Oberfläche von 300 m²/g.

Für die Messungen wurden Edelstahlplatten mit jeweils etwa 400 mg Probenmaterial beschichtet. Als Zulaufkonzentrationen wurden 300 ppm NO und 6% Sauerstoff vorgegeben, Propen wurde im Bereich bis zu 600 ppm (Zulauf) variiert. Die Reaktortemperatur betrug bei diesen Messungen 100°C.

Zu erkennen ist Abbildung 10.4, dass die Materialien bei Abwesenheit von Propen einen Umsatz von etwa 10% bis 15 % NO_x zeigen. Durch Zugabe von Propen steigt

Einfluss von Kohlenwasserstoffen auf die Katalysatoraktivität

der NO_x-Umsatz zuerst stark an. Bei einer Propenkonzentration von 100 ppm ist der NO_x-Umsatz etwa 3 bis 4 mal so hoch als ohne Zugabe von Propen. Bei weiterer Erhöhung der Propenkonzentration erhöht sich der NO_x-Umsatz mit jeweils etwa 2 bis 2,2 % pro 100 ppm Propen.

Bis auf die Titandioxide mit 90 m²/g und 300 m²/g weisen die Materialien ähnliche NO_x-Umsätze auf ($U_{NO_x}^{150\text{ ppm } C_3H_6}$: 35 % ± 3%). Das TiO₂ mit 90 m²/g zeigt um 10% höhere Umsätze ($U_{NO_x}^{150\text{ ppm } C_3H_6}$: 45%). Auf Grund der Messbedingungen (Gaszusammensetzung der verwendeten Prüfgase) konnten bei dem Sachtleben-Material keine Werte für Propen-Konzentrationen oberhalb 85 ppm Propen ermittelt werden. Bei Interpolation der Werte würde $U_{NO_x}^{150\text{ ppm } C_3H_6}$: 70% betragen.

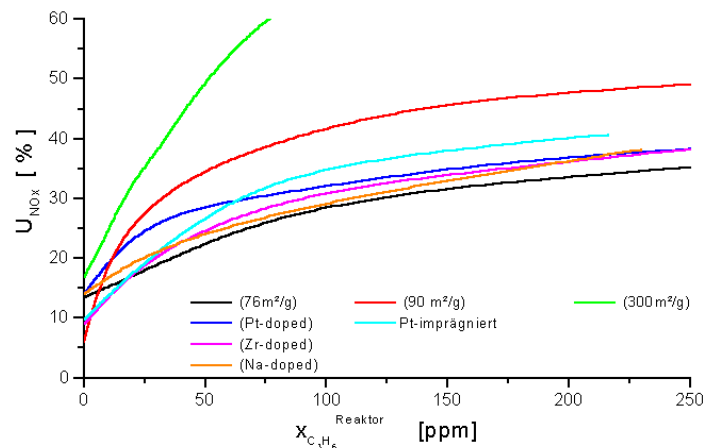


Abbildung 10.4: NO_x-Umsätze für verschiedene Materialien in Abhängigkeit des Propengehalts im Reaktor

Damit die Materialien noch weiter qualitativ unterschieden werden können, ist der NO_x-Umsatz auf die spezifische Oberfläche der Materialien zu beziehen. Wie in vorherigen Kapiteln angeführt, existiert ein Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche und der umgesetzten Stoffmenge. Da die Ausgangskonzentration $c_{NO_x}^0 = c_{NO}^0$ in allen Messungen gleich war, ist die Einführung eines oberflächenspezifischen Umsatzes U_{NO_x} / S_{BET} hier statthaft. Die Abhängigkeit dieses oberflächenspezifischen Umsatzes von der Propenkonzentration im Reaktor sind in der folgenden Graphik abgebildet.

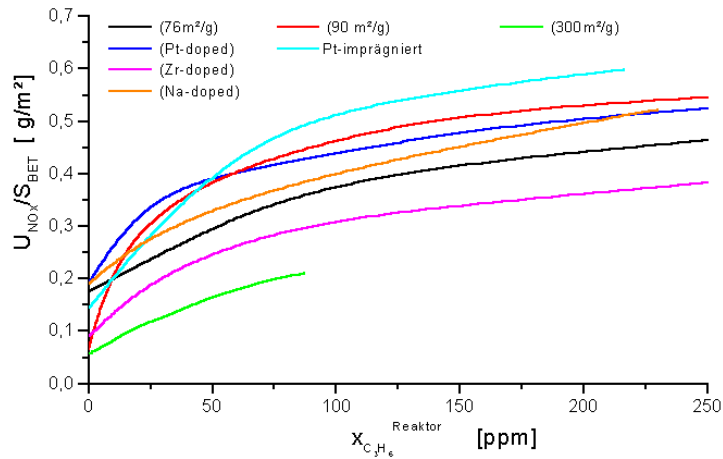


Abbildung 10.5: Oberflächenspezifische NO_x-Umsätze für verschiedene Materialien in Abhängigkeit des Propengehalts im Reaktor

Gut zu erkennen ist der parallele Verlauf der Messwerte für die verschiedenen Materialien bei Propengehalten oberhalb 100 ppm. Die Abweichungen für das Material F604 sind möglicherweise auf Messungenauigkeiten zurückzuführen.

Als Vergleich sind für die Materialien die oberflächenspezifischen Umsätze bei einer Propenkonzentration von 150 ppm in der folgenden Tabelle angegeben:

Material	Dotierung	S _{BET}	$U_{NOx}^{150 ppm C_3H_6} / S_{BET}$
Titandioxid	-	90 m ² /g	0,51 g/m ²
Titandioxid	Na	73 m ² /g	0,44 g/m ²
Titandioxid	-	76 m ² /g	0,42 g/m ²
Titandioxid	Pt	73 m ² /g	0,48 g/m ²
Titandioxid	Pt (imprägn.)	68 m ² /g	0,56 g/m ²
Titandioxid	Zr	100 m ² /g	0,34 g/m ²
Titandioxid“	-	300 m ² /g	~ 0,24 g/m ²

Tabelle 10.1 : Tabellarische Darstellung der oberflächenspezifischen Umsätze für verschiedene Materialien

Den höchsten oberflächenspezifischen Umsatz zeigt das mit Platin imprägnierte Material, gefolgt von dem undotierten Material mit 90 m²/g und dem Platin-dotiertem Material. Die geringsten oberflächenspezifischen Umsätze zeigen das Zirkon-dotierte und das 300 m²/g-Titandioxid.

Propen zeigt für die gemessenen Materialien einen positiven Einfluss auf den NO_x-Umsatz. Dieser lässt sich durch Anwesenheit von Propen um etwa den Faktor vier steigern. Sobald genügend Propen im Reaktionsraum vorhanden ist, ergibt sich ein Maximalwert für den NO_x-Umsatz.

Ohne Propen im Reaktionsgas wird NO zu größten Teil in NO₂ konvertiert (S_{NO_2} zwischen 60% und 80 %), eine N₂O-Bildung konnte hier nicht beobachtet werden. Mit steigender Abgaskonzentration von Propen wird die NO₂-Bildung aus NO immer mehr unterdrückt, bzw. NO₂ wird direkt nach der Bildung durch Propen oder Sauerstoffderivaten reduziert ($S_{\text{NO}_2} = 3\%$). N₂O wird aus NO, bei ausreichender Propenkonzentration mit einer Selektivität von etwa 20% gebildet.

Die unterschiedlichen oberflächenspezifischen Umsätze der nicht dotierten Titandioxide sind möglicherweise über unterschiedliche Rutil-Anatas-Verhältnisse und unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheiten erklärt. Sie sollen im nächsten Abschnitt deswegen noch einmal näher betrachtet werden.

10.3 Einfluss von Propen auf verschieden Titandioxide

Die eingesetzten Titandioxide mit 76 m²/g und 90 m²/g sind Anatase-Rutil-Gemische, Das Sachtleben-Material besteht zum größten Teil aus Anatase. Als weiteres Vergleichsmaterial wurde reiner Anatase (17 m²/g) hinzugenommen. In den folgenden Graphiken sind für diese Materialien die Reaktionsgeschwindigkeit und die oberflächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit für verschiedene Propenkonzentrationen im Reaktor dargestellt.

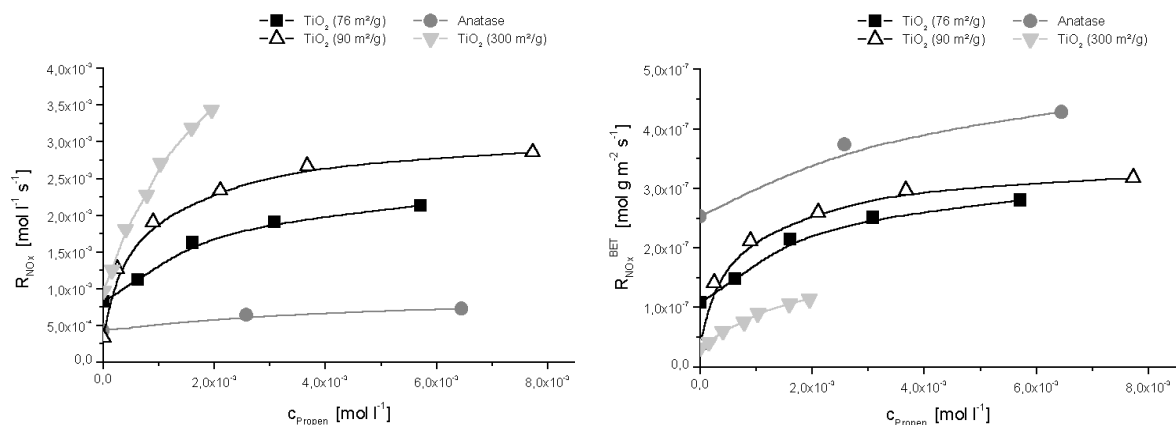


Abbildung 10.6: Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit und oberflächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit für NO_x bei verschiedenen Propenkonzentrationen an Titandioxid

Wie der Graphik zu entnehmen, ist bei dem reinen Anatase die Reaktionsgeschwindigkeit pro Oberfläche am höchsten; die beiden Rutil-Anatas-Gemische sind vergleichbar, wobei das Material mit 90 m²/g etwas höhere Werte erzielt. Die geringsten umgesetzten Stoffanteile pro Oberfläche zeigt das Sachtleben-Material.

Bei Vergleich der ermittelten Stoffanteile NO, NO₂ und N₂O im Reaktorablauf für verschiedene Stoffanteile Propen, hat sich gezeigt, dass

- alle Materialien zeigen, ohne Propen im Reaktorablauf, Werte für die NO₂-Selektivität von 0,7 (bezogen auf den Umsatz von NO)
- bei geringen Propenanteilen ist S_{NO₂} für das Sachtleben-Material am höchsten, gefolgt von den Rutil-Anatas-Gemischen
- für hohe Stoffanteile Propen wird für alle Materialien S_{NO₂} kleiner als 0,03
- bei dem Anatase konnte kein N₂O detektiert werden, die anderen Materialien zeigen eine N₂O-Selktivität von 0,2 (bezogen auf den Umsatz von NO).

Es sind hier hauptsächlich Unterschiede in der Bildung von NO₂ zu erkennen. NO₂ steht im Gleichgewicht mit NO. Durch Sauerstoff wird NO zu NO₂ oxidiert, das thermisch, als auch durch Einwirkung von Licht, wieder in die Edukte zerfallen kann. Begünstigt wird die Bildung von NO₂ voraussichtlich durch auf der Titandioxidoberfläche sitzenden atomaren Sauerstoff (O_{Surface}). Dieser wird durch die NO-Reduktion gebildet. Durch Oxidation von Kohlenwasserstoffen kann diese Spezies von der Oberfläche geholt werden, damit wieder freie Adsorptionsplätze, die für die NO-Konversion benötigt werden, vorhanden sind. Wenn der Kohlenwasserstoff vornehmlich durch adsorbierten, molekularen Sauerstoff oxidiert wird, gelingt dieses nicht vollständig und O_{Surface} führt zur Bildung von NO₂. In welchem Verhältnis molekular und atomar adsorbierter Sauerstoff an der Oxidation des Kohlenwasserstoffes beteiligt sind hängt, neben dem eingesetzten Kohlenwasserstoff, auch vom Material ab. Damit hat das Material sowohl Einfluss auf die Oxidation von NO zu NO₂, als auch auf die NO_x-Reduktion.

Materialien, die durch ihre Oberflächenbeschaffenheit, z.B. Anzahl der Sauerstoffstellen, bewirken, dass der Kohlenwasserstoff hauptsächlich durch adsorbierte Sauerstoffmoleküle oxidiert wird, zeigen geringere umgesetzte Stoffanteile NO_x pro Oberfläche als solche, bei denen durch den Kohlenwasserstoff O_{Surface} von der Oberfläche entfernt wird.

Das Material der Fa. Sachtleben oxidiert demnach sehr gut mit molekularem Sauerstoff. Bei den Rutil-Anatas-Gemischen ist das Material mit 76 m²/g, bezogen auf die

Einfluss von Kohlenwasserstoffen auf die Katalysatoraktivität

Oxidation, geringfügig besser, zeigt aber dadurch schlechtere Werte für den NO_x-Umsatz.

Der Anatase ist getrennt zu betrachten. Durch seine geringe Oberfläche werden nur kleine Stoffmengen umgesetzt, dementsprechend ist der relative Messfehler hier am größten. Bei dem Anatas, als auch dem Sachtleben-Material, muss darüber hinaus mit berücksichtigt werden, dass bei den Messungen zwar die gleiche geometrische Fläche (100 cm² der Platte) mit der gleichen Intensität (mW/cm²) bestrahlt wurde, allerdings die Intensitäten pro BET-Oberfläche sich doch unterscheiden. Da sich in den Adsorptionsmessungen von NO an Titandioxid gezeigt hat, dass mit steigender Beleuchtungsintensität mehr NO adsorbiert wird, ist auch anzunehmen, dass der NO_x-Umsatz von der Lichtintensität abhängt.

Wie zuvor schon mehrfach angeführt, hat Propen einen förderlichen Einfluss auf die NO_x-Konversion. Es ist zu klären, ob andere Kohlenwasserstoffe ähnlich wirken, oder ob die Wirkung auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe beschränkt ist.

10.4 Einfluss verschiedener Kohlenwasserstoffe auf die Katalysatoraktivität

Exemplarisch soll an nicht dotiertem Titandioxid untersucht werden, wie verschiedene Kohlenwasserstoffe die Katalysatoraktivität beeinflussen. Dafür wurde bei Messungen an einem Plattenreaktor mit Gasrückführung Propen durch Propan, bzw. Butan ersetzt. Der Volumenstrom betrug in allen drei Fällen 500 ml/min. In der folgenden Graphiken der Abbildung 10.7 sind für das Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von 76 m²/g die Umsätze für verschiedene Kohlenwasserstoffgehalte im Gasraum des Reaktors wiedergegeben. Die Stoffmengenanteile der Kohlenwasserstoffe im Reaktorlauf betragen jeweils 0, 150, 300, 450 und 600 ppm.

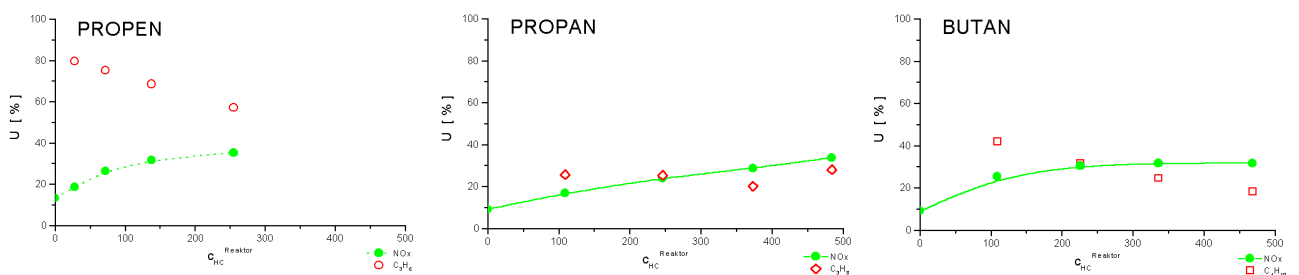


Abbildung 10.7 Darstellung des Umsatzes an NO_x und Kohlenwasserstoff für verschiedene Stoffmengenanteile Propen, Propan und Butan im Reaktor, F605

Der NO_x-Umsatz wird bei allen drei Kohlenwasserstoffen um etwa den Faktor 3 verbessert.

Aus den Messergebnissen ist zu entnehmen, dass Propen den höchsten Umsatz zeigt (80% bis 60%). Propan weist einen fast konstanten Umsatz um 20 % auf und der Butanumsatz liegt bei 40% bis 20%.

Propen wird sehr schnell umgesetzt, ein großer Teil des Propens wird im Reaktor direkt vollständig oxidiert, ohne in den Mechanismus der NO_x-Reduktion einzugreifen. Propan und Butan sind reaktionsträger, so dass höhere Kohlenwasserstoffgehalte im Reaktor realisiert werden können.

Um die Einflüsse der Kohlenwasserstoffe auf den NO_x-Umsatz besser vergleichen zu können, sind diese noch einmal in der folgenden Abbildung 10.8 zusammengefasst.

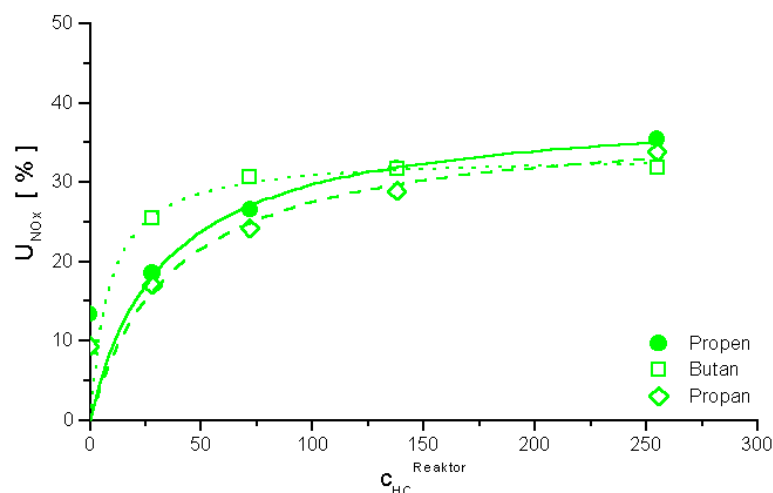


Abbildung 10.8: NO_x-Umsatz bei verschiedenen Stoffmengenanteilen Propen, Propan und Butan im Reaktor, TiO₂ 76 m²/g

Die NO_x-Umsätze liegen auf etwa dem selben Niveau ($U_{NO_x}^{max}$: 33,9% (Propen), 35,4% Propan, 31,8 % Butan). Zu erkennen ist, dass Butan bei geringen Stoffmengenanteilen stärker den NO_x-Umsatz fördert, als Propen oder Propan.

Damit ausgeschlossen werden kann, dass es sich bei den zuvor gefundenen Eigenschaften, um eine Materialeigenschaft handelt, sind die zuvor beschriebenen Messungen mit Propen und Butan bei dem 90 m²/g Titandioxid wiederholt worden. Die ermittelten NO_x-Umsätze sind nachfolgend abgebildet.

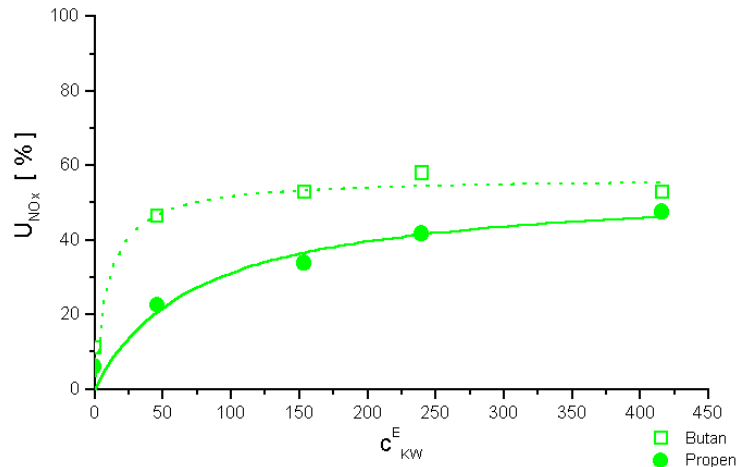


Abbildung 10.9: NO_x-Umsatz bei verschiedenen Stoffmengenanteilen Propen und Butan im Reaktor, TiO₂ 90 m²/g

Gut zu erkennen ist auch hier die Steigerung des NO_x-Umsatzes schon bei geringen Stoffmengenanteilen Butan. Der maximale NO_x-Umsatz von etwa 53% wird bei Stoffmengenanteilen im Reaktor von etwa 50 ppm Butan erreicht.

Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten liegt sicher auch darin begründet, dass Alkene und Alkane unterschiedlich auf der Titandioxidoberfläche adsorbiert werden. Alkene sollten neben der Physisorption auch über das π -System an der Titandioxid-Oberfläche, über Oberflächen-Gitter-O und Ti(IV), chemisorbiert, gesättigte Kohlenwasserstoffe nur über Physisorption adsorbiert werden können.

In dem zuvor beschriebenen Reaktionsmodell wird angenommen, dass aus einem Reduktionsprozess des „NO“ noch adsorbierter atomarer Sauerstoff (O_{Surface}) auf der Titandioxidoberfläche verbleibt. Die Reaktion O_{Surface} und adsorbierter Kohlenwasserstoff wird durch den Adsorptionszustand des Kohlenwasserstoffes mit bestimmt, ebenso wie leicht der adsorbierte Kohlenwasserstoff selber durch adsorbierten molekularen Sauerstoff oxidiert werden kann.

Butan zeigt, unter den gegebenen Bedingungen, von den drei ausgewählten Kohlenwasserstoffen die besten Ergebnisse bezogen auf den NO_x-Umsatz. Das ist zum einen durch die Verfügbarkeit (Adsorption), zum anderen durch die „Reaktions-Trägheit“ gegenüber molekularem Sauerstoff bedingt.

10.5 Einfluss der Dotierung bei verschiedenen Kohlenwasserstoffe

Es hat sich bei den Untersuchungen verschiedener Kohlenwasserstoffen an Titandioxid gezeigt, dass Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen die NO_x-Konversion fördern. Unklar ist dabei geblieben, wie weit die Adsorptionszustände der Kohlenwasserstoffe an dem Titandioxid die Reaktion beeinflussen. Es soll deswegen die Katalysatoraktivität eines Titandioxid mit einem Material verglichen werden, das akzeptor- bzw. donordotiert ist.

In den Modellgasmessungen hat sich gezeigt, dass die besten Ergebnisse mit Metallen erzielt wurden, die ebenso wie Titan in einer drei- und vierwertigen Oxidationsstufe vorliegen können. Diese lassen sich leicht in das TiO₂-Gitter einbauen, ohne die Koordination zu beeinflussen.

Rhodium und Iridium treten in beiden Oxidationsstufen auf. Iridium ist in Oxiden vornehmlich vierwertig (Rutil-Struktur des IrO₂), Rhodium liegt meist in einer dreiwertigen Form vor (Rh₂O₃ : Korund; RhO₂: Rutil-Struktur). Die Ionenradien von Rh³⁺ und Ir⁴⁺ mit jeweils 0,068 nm entsprechen denen des Titan, mit Ti⁴⁺: 0,068 nm.

So würde der Einbau von Rhodium (III) zu zusätzlichen Sauerstofffehlstellen führen, die potentielle Adsorptionsplätze für Sauerstoff darstellen, aber durch die gegenüber Titan geringere Neigung in den vierwertigen Zustand über zu gehen, würde Sauerstoff hier schlechter gebunden.

Die Abbildung 10.10 gibt die ermittelten NO_x-Umsätze für verschieden Stoffanteile Propen (Reaktorausgang) für die beiden Iridium- und Rhodium-dotierten Materialien dar. Zusätzlich sind die Werte für ein nicht dotiertes Titandioxid eingezeichnet. Alle Materialien weisen spezifische Oberflächen um 75 m²/g auf.

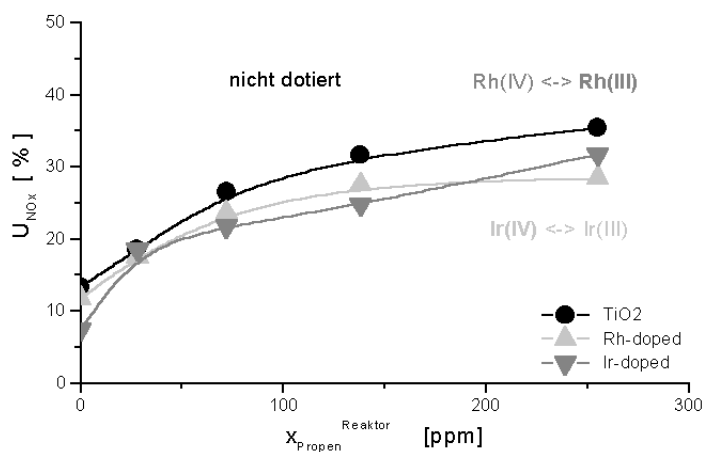


Abbildung 10.10: NO_x-Umsätze in Abhängigkeit des Stoffanteiles Propen für verschiedene dotierte Materialien

Einfluss von Kohlenwasserstoffen auf die Katalysatoraktivität

Die beiden dotierten Materialien zeigen untereinander kaum Unterschiede für den NO_x-Umsatz. Dieser liegt mit maximal etwa 30% jeweils 5% unter den Werten für das nicht dotierte Material.

In der N₂O Bildung sind keine Unterschiede zu erkennen, maximal werden 10 ppm N₂O detektiert.

Das Titandioxid zeigt ohne Kohlenwasserstoff im Reaktionsgas eine höhere Neigung zur NO₂-Bildung (100 ppm gegenüber jeweils 30 ppm NO₂).

Propen wird bei den dotierten Materialien ebenfalls schlechter umgesetzt, etwa um den Faktor 2.

Die Dotierung lässt hier keinen positiven Einfluss auf die Katalysatoraktivität erkennen.

Da bei Alkenen eine Chemisorption möglich ist, durch das π -System an Ti(IV), soll ermittelt werden, ob sich bei Verwendung eines Alkanen die Katalysatoraktivität für das Rhodium-dotierte Material ändert.

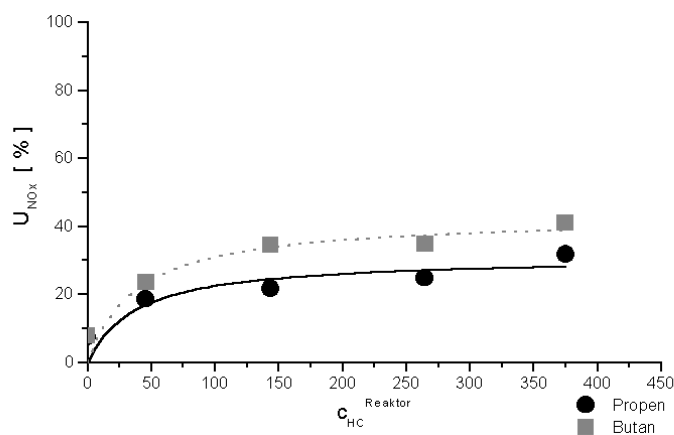


Abbildung 10.11: NO_x-Umsatz in Abhängigkeit von dem Stoffanteil Kohlenwasserstoff, Rh-doped TiO₂

Bei Butan im Reaktionsgas sind NO_x-Umsätze bis etwa 36% ermittelt worden. Dieser Wert ist etwas höher, als der für das undotierte Titandioxid mit U_{NOx}^{max} : 33%. Bei Propen im Reaktionsgas ist U_{NOx}^{max} : 30% gegenüber U_{NOx}^{max} : 35% bei dem Titandioxid.

Bei diesem Verhalten des dotierten Materials, einer niedrigeren Katalysatoraktivität bei Alkenen und einer etwas höheren bei Alkanen, kommen mehrere Einflüsse zum tragen.

Es hat sich in vorangegangenen Messungen gezeigt, dass durch Dotierung, unerheblich ob Donor- oder Akzeptor-dotiert, der NO_x-Umsatz i.A. geringer ausfällt, als bei nicht dotierten Materialien. Zurückzuführen ist dieses u.a. auf eine kürzere Lebens-

dauer der Elektron-Loch-Paare, die an den Fremdatomen schneller rekombinieren (Rekombinationszentren). Einen entscheidenden Einfluss auf die NO_x-Konversion hat der Kohlenwasserstoff. Wenn, wie zuvor schon angeführt, der Kohlenwasserstoff an der belichteten Titandioxidoberfläche über molekular adsorbierten Sauerstoff oxidiert wird, steht nicht mehr genug Kohlenwasserstoff für die Reduktion der Oberfläche zu Verfügung.

Rhodium ist bevorzugt als Rhodium(III) in das TiO₂-Gitter eingebaut. Wird ein Elektron-Loch-Paar (e^- und h^+) durch einen einfallenden Lichtquant generiert, kann das Elektron am Titan(IV), das Defektelektron am Gittersauerstoff getrappt werden. An diesen Stellen wird Sauerstoff (e^-) und NO (h^+) adsorbiert. Ein Trapping des Elektrons kann am Rhodium(III) nicht erfolgen.

Alkane und Alkene werden sicher über unterschiedliche Reaktionsmechnismen oxidiert. So kann, im Gegensatz zu Alkanen, ein Alken über das π -System an einem Defektelektron gebunden werden und über die Bildung von Carbokationen oxidiert werden. Wie diese Vorgänge der Kohlenwasserstoffoxidation im einzelnen ablaufen, ist allerdings noch nicht geklärt.

11 Einfluss von Zuschlagstoffen auf die Katalysatoraktivität

Kohlenwasserstoffe haben einen erheblichen Einfluss auf die NO_x-Konvertierung. Es stellt sich die Frage, ob durch Zuschlagstoffe, die Kohlenwasserstoffe adsorbieren, die Katalysatoraktivität beeinflusst werden kann.

Als Zuschlagstoffe sind fünf verschiedene Zeolithe ausgewählt worden. Mit dem Material 1 und dem Titandioxid mit 90 m²/g wurden verschiedene Edelstahlplatten beschichtet:

- a) Z1F100 Zeolith 1 ohne Beimengung von Titandioxid
- b) Z1F010 Titandioxid
- c) Z1F19 Zeolith 1 und Titandioxid, Verhältnis 10:90
- d) Z1F55 Zeolith 1 und Titandioxid, Verhältnis 50:50
- e) Z1Fpre precoating mit Zeolith 1, zweite Beschichtung mit TiO₂,
Verhältnis ca. 50:50

Probleme bereitete dabei die Beschichtung als precoating. Auf einer getrockneten, mit Zeolith 1 beschichteten Platte ließ sich kein Titandioxid durch Aufspritzen applizieren. Nach Trocknung der beschichteten Platte besaß das Titandioxid keine Haftung auf dem Untergrund. Erst eine Naß-in-Naß Beschichtung ermöglichte eine gewisse Haftfestigkeit. Aus diesem Grund lässt sich für die Beschichtung Z1Fpre kein exaktes Zeolith/Titandioxid-Verhältnis angeben.

Die Gesamtbeschichtungsmenge betrug im Fall a 250 mg/Platte in den Fällen b - e 500 mg/Platte.

Nach Trocknung bei 100°C (3h) wurden die beschichteten Platten für 12h auf 250°C temperiert.

Aus den ermittelten Aktivitäten für die unterschiedlichen Beschichtungen soll ein Zeolith/Titandioxid-Verhältnis ausgewählt werden, bei dem die unterschiedlichen Zeolith-Zuschläge miteinander verglichen werden sollen.

In der folgenden Tabelle 11.1 sind die Ergebnisse für die getesteten Beschichtungen wiedergegeben. Die Werte für den oberflächenspezifischen umgesetzten Stoffanteil sind auf die Oberfläche des verwendeten Titandioxides (90 m²/g) bezogen.

Einfluss von Zuschlagstoffen auf die Katalysatoraktivität

Materialbezeichnung	U NO _x [%]	U C ₃ H ₆ [%]	ΔNO _x [ppm]	Δ C ₃ H ₆ [ppm]	ΔNO _x /S [ppm g/ m ²]	Δ C ₃ H ₆ /S [ppm g/ m ²]
Zeolith 1	14,5	13,6	51	44	-	-
TiO ₂	37,6	83,3	136	269	1,511	2,989
Zeolith 1/ TiO ₂ , 1:9	40,3	92,8	147	298	1,633	3,311
Zeolith 1/ TiO ₂ , 5:5	41,6	98,5	149	320	1,656	3,556
Zeolith 1/ TiO ₂ , precoated	42,7	97,5	156	313	1,733	3,478

Tabelle 11.1 : Ergebnisse der Modellgasmessungen (Titandioxid mit Zuschlägen eines Zeolithen)

Festzustellen ist, dass die Materialien mit Zuschlägen des Zeolithen 1 bessere Ergebnisse zeigen als das Vergleichsmaterial. Der scheinbare Umsatz der Vergleichsprobe Zeolith 1 ist durch Adsorption im Zeolith zu erklären. Werden die Abgaskonzentrationen, die in der Dunkelreaktion ermittelt wurden, als Bezugsgröße zur Berechnung der Umsätze gewählt, so ergeben sich die in der Tabelle 11.2 angegebenen Werte. Durch diese Bezugsgröße wird der am Zeolith adsorbierte Stoffanteil vernachlässigt.

Materialbezeichnung	U NO _x [%]	U C ₃ H ₆ [%]	ΔNO _x [ppm]	Δ C ₃ H ₆ [ppm]	ΔNO _x /S [ppm g/ m ²]	Δ C ₃ H ₆ /S [ppm g/ m ²]
Zeolith 1	0	0	0	4	-	-
TiO ₂	28,9	83,2	92	267	1,022	2,967
Zeolith 1/ TiO ₂ , 1:9	28,3	92,6	86	287	0,956	3,189
Zeolith 1/ TiO ₂ , 5:5	29,4	98,3	87	281	0,967	3,122
Zeolith 1/ TiO ₂ , precoated	31,0	97,3	94	284	1,044	3,156

Tabelle 11.2 : Ergebnisse der Modellgasmessungen bezogen auf die Dunkelreaktion für das System Titandioxid / Zeolith

Die Unterschiede zwischen dem Referenzmaterial und den Titandioxid/Zeolith-Systemen ist in dieser Auflistung nicht mehr so deutlich. Anbetracht der Tatsache, dass durch Mischung mit einem photokatalytisch inertem Material, die für photochemische Prozesse zu Verfügung stehende Oberfläche pro beschichteter Platte geringer wird, relativieren sich die Ergebnisse erneut.

Dieser Annahme folgend, erzielt das Material mit gleichgroßem Anteil Titandioxid und Zeolith die besten Ergebnisse.

Erklären lässt sich eine Verbesserung der Katalysatoraktivität durch folgende Überlegung. Bei hohen Kohlenwasserstoffumsätzen verarmt über die Reaktorlänge das Reaktionsgas ständig an Kohlenwasserstoff. Ein gewisser Anteil passiert den Reaktor

als Schlupf. Dieser Anteil kann durch den Zeolithen gespeichert werden, da er ein höheres Adsorptionsvermögen gegenüber Kohlenwasserstoffen besitzt, als das Titandioxid. Der im Zeolith adsorbierte Kohlenwasserstoff steht im Gleichgewicht mit den übrigen Komponenten in der Gasphase. Wird Kohlenwasserstoff wieder desorbiert, zum Beispiel durch eine Verdrängung einer Komponente die im Überschuß vorliegt, steht er dem Reaktionsystem wieder zu Verfügung, und zwar diesmal direkt in Oberflächennähe. Er ist damit wieder verfügbar und kann, nach Adsorption am Titandioxid, die Katalysatoraktivität förderlich beeinflussen.

Die Messungen mit den weiteren Zeolithen werden auf Grund der zuvor diskutierten Ergebnisse an 1:1 Mischungen durchgeführt.

11.1 Vergleich verschiedener Zeolith-Zuschläge auf die Katalysatoraktivität

In der folgenden Graphik sind die NO_x-Umsätze für die verschiedenen Zeolith-Zuschläge gegenüber dem Stoffmengenanteil Propen im Reaktor (CSTR) aufgetragen. Als Vergleich sind die entsprechenden Werte für „reines“ Titandioxid mit eingezeichnet.

Die Materialien mit Zuschlägen von den Zeolithen 2, 3 und 4 zeigen dabei für geringe Propenkonzentrationen eine höhere NO_x-Konversion als das Vergleichsmaterial. Das Material mit dem Zeolithen 3 zeigt dabei Maximal-Werte um 75%, mit Zeolith 4 um 50% und Zeolith 2 um 40%.

Zuschläge mit den Zeolithen 1 und 5 weisen im Materialvergleich geringere Umsatzraten als der Standard auf.

Bei Stoffmengenanteilen Propen im Reaktor oberhalb 150 ppm sinken die Umsätze von allen Materialien mit Zuschlägen unter das Niveau des Vergleichsmaterials. Dieses Absinken ist sicher zum Teil durch die geringere Menge an photokatalytisch aktiven Material zurückzuführen (Beschichtungsmenge aller Proben : 450–500 mg/100 cm²).

Einfluss von Zuschlagstoffen auf die Katalysatoraktivität

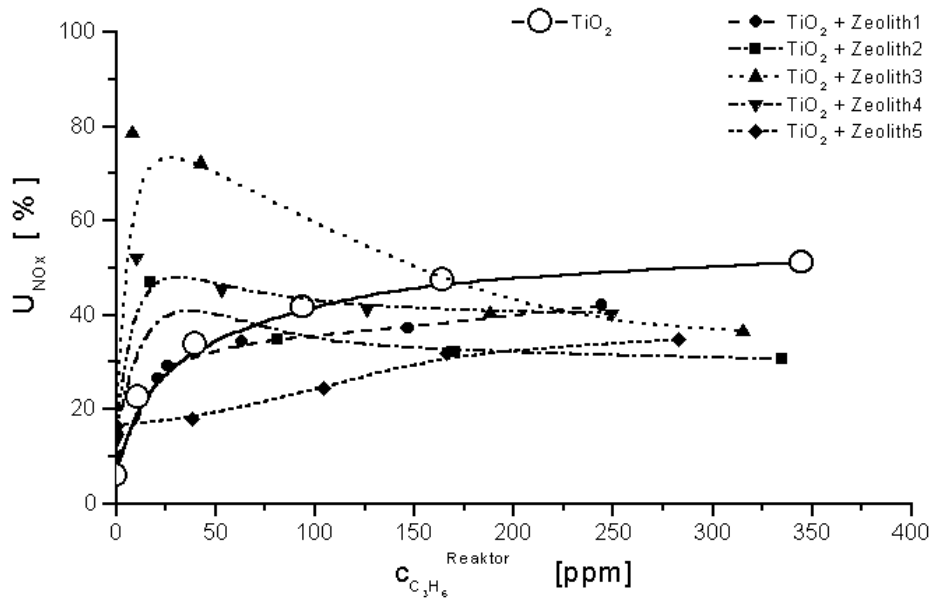


Abbildung 11.1: Darstellung des Umsatzes an NOx bei verschiedenen Zeolith-Zuschlägen, TiO_2 90 m²/g

Es stellt sich allerdings die Frage, warum die Zuschläge mit den Zeolithen 2,3 und 4 bei kleinen Propenkonzentrationen so hohe NOx-Umsätze aufweisen. Als Vergleich sind in der Abbildung 11.2 die Umsätze für Propen dargestellt.

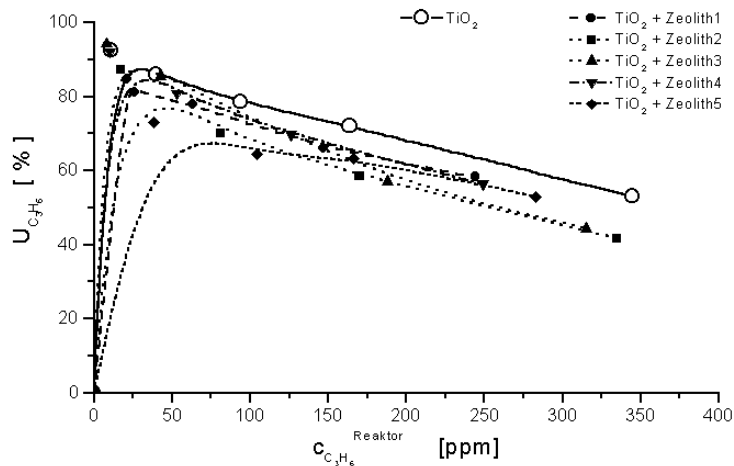


Abbildung 11.2: Darstellung des Umsatzes an Propen bei verschiedenen Zeolith-Zuschlägen, TiO_2 90 m²/g

Abgesehen von geringen Abweichungen ist kein auffälliger Unterschied in dem Umsatzverhalten zu erkennen. Die geringeren Umsatzraten (ca. 10 %) gegenüber dem Referenzmaterial resultieren aus der geringeren, absoluten aktiven Oberfläche.

Der hohe Umsatz bei kleinen Propankonzentrationen ist durch eine Photoaktivität der Materialien nicht zu erklären. Es hätte dann auch eine gesteigerte NO_x-Konversion ohne die Zugabe von Propen vermerkt werden müssen. Adsorption am Zeolithen kann ebenfalls nicht in Betracht gezogen werden, da keine Dunkelreaktion über den Reaktionszeitraum der vorherigen Messungen festgestellt werden konnte.

Zu untersuchen ist in weiteren Messungen, welche Einflüsse der Zeolithzuschlag auf die Katalysatoraktivität nimmt.

11.2 Langzeitstabilität der Katalysatoraktivität (Zeolith 3 / F582)

In den vorangehend beschriebenen Messungen ist, im Besonderen bei dem Gemisch Titandioxid und Zeolith 3, aufgefallen, dass hier bei Stoffmengenanteilen Propen im Reaktor um 50 ppm der NO_x-Umsatz Werte von 70 bis 80 % erreicht und bei höheren Propenanteilen der Umsatz bis unter 40% sinkt. Dieses Verhalten konnte bisher bei Titandioxiden oder dotierten Titandioxiden nicht verzeichnet werden. Hier ist allgemein zu beobachten, dass der NO_x-Umsatz durch steigende Kohlenwasserstoffkonzentrationen bis auf einen Endwert gesteigert werden kann, dieser Wert bleibt innerhalb der Messbedingungen, mit maximal 600 ppm Kohlenwasserstoff im Reaktorzulauf, konstant.

Inwieweit sich höhere Propenkonzentrationen sich auf die Aktivität der Mischung TiO₂ / Zeolith 3 auswirken, soll in einer Langzeitmessung untersucht werden. Es wurde als Stoffmengenanteil Propen 600 ppm im Reaktorzulauf vorgegeben. Nach 60 h wurde der Anteil Propen auf 150 ppm und nach weiteren 9 h auf 50 ppm erniedrigt. Diese Einstellung wurde für ca. 90 h beibehalten und danach der Anteil Propen auf 100 ppm erhöht. Die ermittelten NO_x-Umsätze aus dieser Messung sind in der folgenden Abbildung angegeben

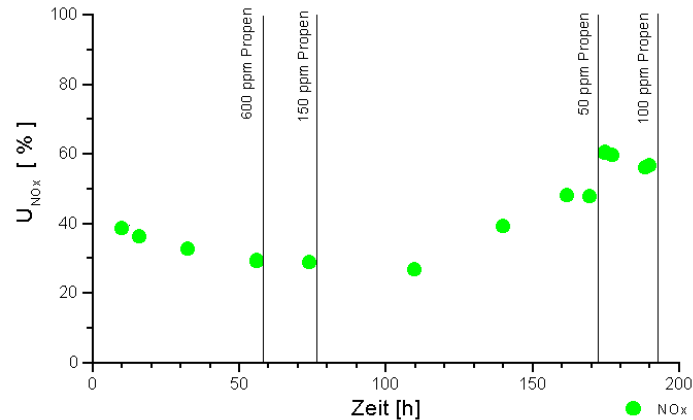


Abbildung 11.3: Zeitliche Darstellung des Umsatzes an NO_x bei einer Mischung TiO₂/ Zeolith 3

Bei einem Stoffmengenanteil von 600 ppm Propen im Zulauf sinkt der NO_x-Umsatz während 60 h von 40 % auf 30%. Propen oder Reaktionsprodukte des Propen blockieren einen Teil der Oberflächenplätze, NO_x kann hier nicht mehr umgesetzt werden. Bei einer Erniedrigung des Stoffmengenanteils Propen auf 150 ppm im Reaktor-zulauf bleibt der NO_x-Umsatz nach 10 h bei 30%. Erst eine weitere Erniedrigung auf 50 ppm Propen lässt den NO_x-Umsatz nach 85 h auf 50 % ansteigen, dieser Wert bleibt über weitere 10 h konstant. Wird der Propenanteil hiernach auf 100 ppm erhöht, steigt der NO_x-Umsatz weiter und beträgt nach etwa 20 h etwa 60%.

Propen kann solch eine Blockade der Titandioxidoberfläche selber nicht hervorrufen. Bei Messungen mit Titandioxid ohne einen Zuschlag kann es bei sehr hohen Kohlenwasserstoffanteilen zwar auch zu einer Blockade führen, aber bei einer Erniedrigung des Kohlenwasserstoffanteils verbrennt der auf der Oberfläche adsorbierte Kohlenwasserstoff und die Umsätze für NO_x und Propen stabilisieren sich nach maximal 1h. Es ist damit nicht geklärt, welchen Einfluss die Zeolithe auf die Katalysatoraktivität haben. Adsorptionsmessungen sollen weitere Informationen liefern.

11.3 Adsorptionsverhalten der Zeolithe 1 und 3

Die beiden Zeolithe 1 und 2 sind für Adsorptionsmessungen gewählt worden, weil der Zeolith 1 als Zuschlag zum Titandioxid bei der Aktivitätsmessung (vergl. Abb. 13) ähnliche NO_x-Umsätze wie das „reine“ Titandioxid gezeigt hat, wogegen der Zeolith 3 bei geringen Propenanteilen eine erhöhte Katalysatoraktivität hervorrief.

Auf Grund der Tatsache, dass die Zeolithe (ohne TiO₂-Zusatz) keine photokatalytische Aktivität aufweisen, konnten die Messungen an unbelichteten Materialien durchgeführt werden.

Die Aufnahme der Adsorptionsisothermen bei 373 K erfolgte mit einem automatisch arbeitenden Sorptionsgerät der Fa. Micromeritics (ASAP 2000). Als Messgase wurden Stickstoffmonoxid, Propen und Propan eingesetzt. Für die verschiedenen Gase wurde jeweils eine Probe über 12 h bei 300°C unter Vacuum (10⁻³ mbar) ausgeheizt.

11.3.1 Adsorptionsisothermen des Zeolith 1

Der Abbildung 11.4 sind die Werte des adsorbierten, relativen Volumen für verschiedene Drücke zu entnehmen.

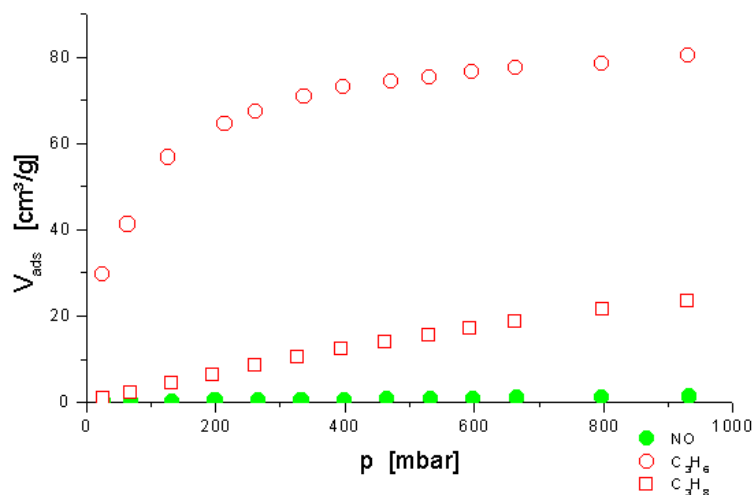


Abbildung 11.4: Darstellung der Adsorptionsisotherme für NO, Propen und Propan am Zeolith 1

NO wird nur schwach adsorbiert ($V_{\text{ads}}^{1013 \text{ mbar}} = 1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$). Das adsorbierte Volumen von Propan beträgt bei 1 bar $V_{\text{ads}}^{1013 \text{ mbar}} = 25 \text{ cm}^3/\text{g}$, und von Propen $V_{\text{ads}}^{1013 \text{ mbar}} = 81 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Zu bemerken ist, dass bei einer Wiederholungsmessung (nach Evakuieren auf 10^{-3} mbar) die Werte der adsorbierten Stoffmengen für NO und Propan reproduziert werden konnten, Propan in der Wiederholungsmessung keine Adsorption mehr aufweist. Dieses deutet auf eine Reaktion des Propen an der Zeolithoberfläche hin, die zu Verbindungen führt, die durch Evakuieren nicht von der Oberfläche desorbiert werden können. Die entstehen Verbindungen blockieren die Oberfläche.

11.3.2 Adsorptionsisothermen des Zeolith 3

Die Adsorptionsisothermen für den Zeolithen 3 sind in der folgenden Graphik abgebildet.

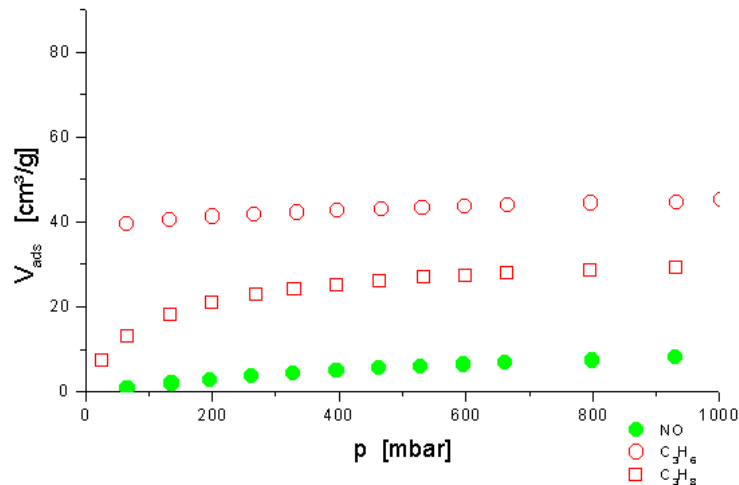


Abbildung 11.5: Darstellung der Adsorptionsisotherme für NO, Propen und Propan am Zeolith 3

Im Vergleich zum Zeolith 1 wird NO stärker ($V_{\text{ads}}^{1013 \text{ mbar}} = 9 \text{ cm}^3/\text{g}$) und Propan mit $V_{\text{ads}}^{1013 \text{ mbar}} = 29 \text{ cm}^3/\text{g}$ in etwa gleich stark adsorbiert. Propen liegt mit $V_{\text{ads}}^{1013 \text{ mbar}} = 45 \text{ cm}^3/\text{g}$ um etwa den Faktor 2 niedriger als bei dem Zeolithen 1.

Eine Bestimmung der BET-Oberfläche (Stickstoffkapillarkondensationsmessung) liefert für den Zeolith 1 eine Oberfläche von $637 \text{ m}^2/\text{g}$ und für den Zeolith 3 eine von $339 \text{ m}^2/\text{g}$.

Unter Einbeziehung des Platzbedarfs für ein Molekül errechnet sich für Propan eine Oberflächenbelegung von 90% der Monolayerkapazität bei beiden Zeolithen.

Beide Zeolithe sind wahrscheinlich H-acid und bewirken eine Polymerisation von Propan. Die Polymerisate blockieren die Oberfläche.

Einfluss von Zuschlagstoffen auf die Katalysatoraktivität

Propan wird bei 1bar bis zu 29% beim Zeolith 1, bzw. 63% der Monolayerkapazität des Zeolith 3 adsorbiert. Für NO ergeben sich Werte von 1% (Zeolith 1) und 8% (Zeolith 3) der Monolayerkapazität.

Der Zeolith 3 ist polarer als der Zeolith 1, das Verhältnis der adsorbierten Mengen NO zu Propan verschiebt sich zu Gunsten des NO.

Die Reaktionsprodukte des Propen an der H-aciden Oberfläche des Zeolith 3 sind der Grund für die gesteigerte Katalysatoraktivität bei kleinen Stoffmengenanteilen Propen. Es entstehen reaktive Zwischenprodukte, die fördernd auf die NO-Reduktion wirken. Bei höheren Propenanteilen wirken diese sich allerdings negativ aus, da sie Oberflächenplätze auch auf dem Titandioxid blockieren, bzw. höhermolekulare Polymerisate gebildet werden, die die Blockierung hervorrufen. Durch den geringen Dampfdruck und die geringe Reaktivität sind diese Blockaden nur langsam durch Desorption oder Oxidation mit Sauerstoff aufzuheben

Bei einer Reaktion des Propen an der Zeolith-Oberfläche, dürfen mit Alkanen die eingetretenen Effekte auf den NO_x-Umsatz nicht auftreten. Alkene können durch Protonierung der π -Bindung Carbokationen bilden, die durch Angriff eines weiteren Alkens die Polymerisierung einleiten.

In einer weiteren Messung soll deswegen der Einfluss von Butan auf die Katalysatoraktivität einer Mischung von F582 und Zeolith 3 untersucht werden.

11.3.3 Einfluss von Butan auf die Katalysatoraktivität (Zeolith 3 / TiO₂)

In der Abbildung 11.6 ist der NO_x-Umsatz für Titandioxid und einem Zuschlag von Zeolith 3 bei verschiedenen Stoffmengenanteilen Butan wiedergegeben.

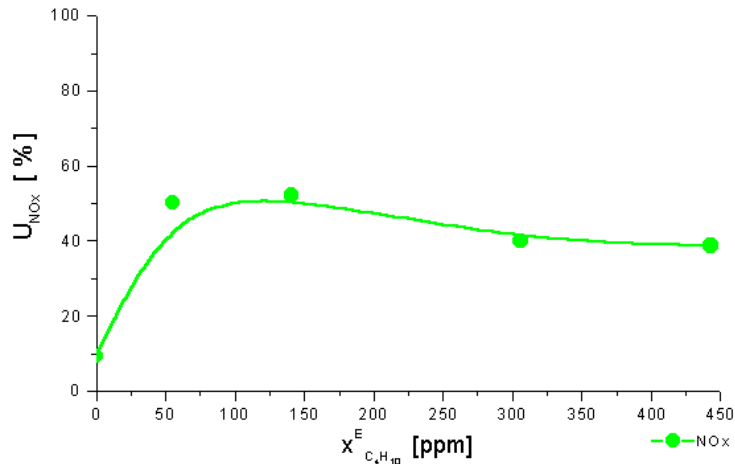


Abbildung 11.6: Darstellung des Umsatzes an NO_x für verschiedene Stoffanteile Butan (Reaktorablauf) bei einer Mischung TiO₂ / Zeolith 3

Bei Stoffmengenanteilen von 50 bis 100 ppm Butan im Reaktorablauf ist der NO_x-Umsatz etwa 50%. Bei höheren Anteilen sinkt er auf etwa 40%.

50% NO_x-Umsatz wird ebenso mit dem „reinen“ Titandioxid F582 erreicht. Der NO_x-Umsatz sinkt hier aber nicht bei höheren Butananteilen.

Das Absinken des NO_x-Umsatzes bei höheren Stoffmengenanteilen Butan bei Zeolithzuschlag ist auf die geringere photokatalytisch aktive Oberfläche zurückzuführen (bei gleicher Gesamtbeschichtungsmenge), die bei höheren Butananteilen zum Teil für die NO_x-Reduktion blockiert werden kann. Zeolithe haben keinen Einfluss auf die Katalysatoraktivität bei Einsatz von Alkanen im Reaktionsgas.

12 Einfluss der Beschichtungsmenge auf die Katalysatoraktivität

Bei den Modellgasmessungen ist festgestellt worden, dass sich bei Beschichtungsmengen oberhalb 300 mg/Platte der Umsatz sich nicht mehr mit der Beschichtungsmenge ändert. Dieses sollte noch einmal an unterschiedlich beschichteten Platten bei verschiedenen Propangehalten überprüft werden. Die Abbildung 12.1 zeigt den NO_x-Umsatz in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils Propan im Abgas für verschiedene Beschichtungsmengen.

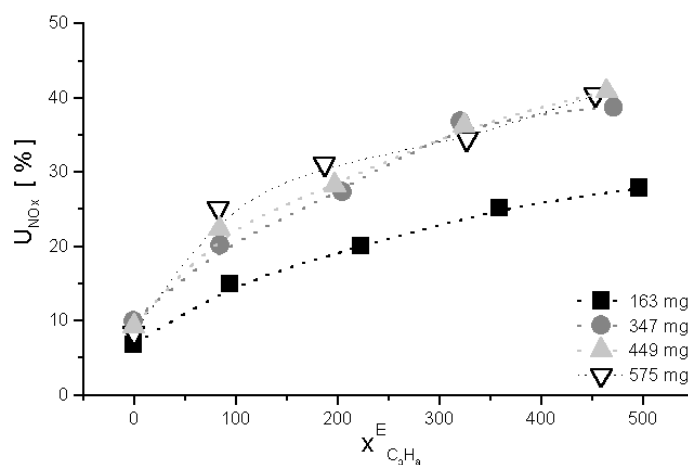


Abbildung 12.1: Darstellung des NO_x-Umsatzes in Abhängigkeit vom Stoffanteil Propan für verschiedene Beschichtungsmengen, TiO₂ 90 m²/g

Bei den Platten, die mit 347 mg, 449 mg und 575 mg Titandioxid beschichtet wurden, sind nur geringe Unterschiede ($\pm 3\%$) für den NO_x-Umsatz zu verzeichnen. Bei einer Beschichtungsmenge von 163 mg liegen die Werte für den NO_x-Umsatz etwa um 15% niedriger.

Für die N₂O- und NO₂-Bildung aus NO lassen sich keine Unterschiede für alle Beschichtungsmengen erkennen.

Ein besser Vergleich der Ergebnisse ist bei einer Auftragung des NO_x-Umsatzes gegen die Beschichtungsmenge für verschiedene Stoffmengenanteile Propan im Reaktorablauf möglich (s. Abbildung 12.2).

Bei Werten oberhalb etwa 300 bis 350 mg/Platte ändert sich der NO_x-Umsatz nur noch geringfügig. Dieses ist für alle Stoffmengenanteile Propan festzustellen.

Erklären lässt sich dieses Verhalten durch die Eindringtiefe des eingestrahlten UV-Lichts in die Titandioxidschicht. Wenn ein Lichtquant auf einen TiO_2 -Partikel trifft, wird es in den meisten Fällen absorbiert und bei diesem Vorgang ein Elektron-Loch-Paar generiert. In tiefere Schichten gelangen Photonen über den Raum zwischen den Partikeln oder durch Reflektion. Die Transmission in dem Titandioxid gehorcht dem Lambert-Beerschen-Gesetz und kann für tiefer liegende Partikel vernachlässigt werden.

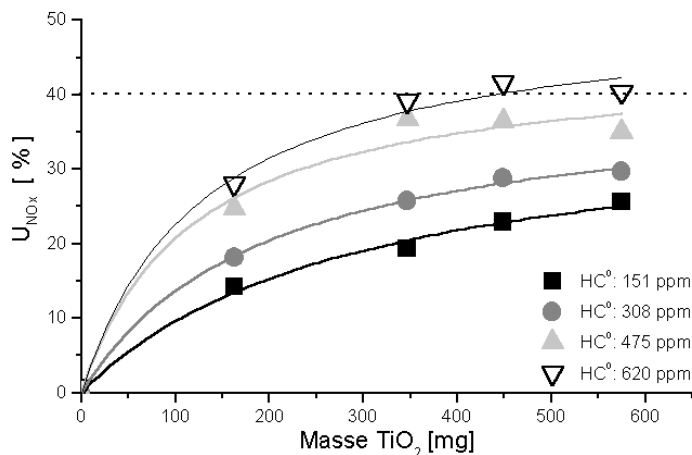


Abbildung 12.2: Darstellung des NO_x -Umsatzes in Abhängigkeit von der Beschichtungsmenge für verschiedene Stoffanteile Propan

Bei einer Beschichtungsmenge von $350 \text{ mg}/100 \text{ cm}^2$ und einer Stampfdichte von $0,2 \text{ g}/\text{cm}^3$ errechnet sich die Höhe des Materials auf der Platte, und damit die Eindringtiefe, zu $175 \text{ }\mu\text{m}$. Wird die Dichte der Titandioxidbeschichtung mit $0,7 \text{ g}/\text{cm}^3$ angenommen, der Wert ist durch Trocknung einer wässrigen TiO_2 -Suspension ermittelt worden, ergibt sich eine Eindringtiefe von $50 \text{ }\mu\text{m}$. Dieses würde bei einer Korngröße (Sekundärpartikel) von ca. $5 \text{ }\mu\text{m}$ etwa 10 Schichten entsprechen.

13 Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Katalysatoraktivität

Der Sauerstoffanteil im Reaktionsgas übt einen entscheidenden Einfluss auf die Katalysatoraktivität aus. Zum einen ist er notwendig, um Kohlenwasserstoffe zu oxidieren, zum anderen hat sich in Messungen gezeigt, dass NO unter sauerstofffreien Bedingungen nicht photokatalytisch reduziert werden kann.

Um den Einfluss von Sauerstoff zu überprüfen, wurden ein Zirkonium dotiertes Material (0,5% ZrO₂, 48 m²/g) eingesetzt und der NOx-Umsatz für verschiedene Sauerstoffkonzentrationen in dem als Strömungsrohr betriebenen Plattenreaktor ermittelt.

Dieses Material zeigte bei den Modellgasmessungen gegenüber einem Titandioxid erhöhte Umsätze. Das Material ist von besonderem Interesse, da ZrO₂ als Sauerstoffionenleiter fungieren kann.

In der folgenden Graphik ist die Abhängigkeit des NOx-Umsatzes vom Sauerstoffmolenbruch x_{O_2} dargestellt.

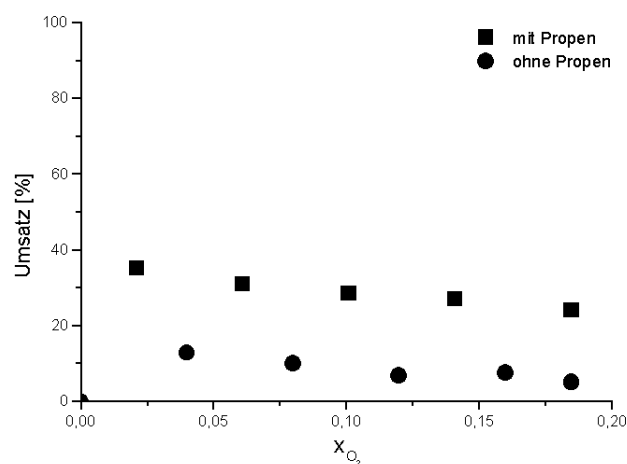


Abbildung 13.1: Sauerstoffabhängigkeit des NOx-Umsatzes, Zr-doped TiO₂, T=373 K

Die Messung wurde einmal in Abwesenheit von Propen (Kreise) und einmal mit 300 ppm Propen (Quadrate) durchgeführt. Die NOx-Ausgangsanteile betragen in beiden Fällen 300 ppm NOx, entsprechend 300 ppm NO.

Ohne den Zusatz von Propen ist bei Abwesenheit von Sauerstoff keine NOx-Konversion zu ermitteln. Mit steigendem Sauerstoffgehalt steigt der NOx-Umsatz an und erreicht einen konstanten Wert von ca. 7 %.

Mit 300 ppm Propen im Reaktorzulauf steigt der NOx-Umsatz sehr viel steiler an und erreicht einen konstanten Wert von ca. 27%.

Propen verbessert damit den umgesetzten NO_x-Stoffmengenanteil um etwa den Faktor vier.

Ob bei Anwesenheit von Propen der umgesetzte NO_x-Stoffmengenanteil bei Sauerstoffmolenbrüchen zwischen 0,02 bis 0,06, entsprechend 2% bis 6%, einen Maximalwert durchläuft, ist nicht sichergestellt. Vergleichbare Arbeiten am System TiO₂ (300 m²/g) / NO / O₂ [14] belegen dieses nicht. Vielmehr wird nach einem Anstieg ein konstanter Wert erreicht. Das leichte Absinken des NO_x-Umsatzes ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass auch mit zunehmendem Sauerstoffgehalt der Propenumsatz steigt und auf Grund der Kopplung mit der NO-Reduktion ein geringerer Umsatz resultiert.

Es hat sich bei den Untersuchungen zur Kohlenwasserstoffabhängigkeit der Katalysatoraktivität gezeigt, dass mit zunehmendem Propengehalt der NO₂-Anteil sinkt. Es ist aus diesem Grund von Interesse, wie sich der Sauerstoffanteil auf die NO₂-Produktion auswirkt. In der folgenden Abbildung ist die Konzentration an NO₂ im Reaktorablauf als Funktion des Sauerstoffmolenbruchs wiedergegeben. Ausgangskonzentration für NO war jeweils 300 ppm, im ersten Fall war kein Propen im Reaktorzulauf, im zweiten Fall betrug die Propenkonzentration 300 ppm.

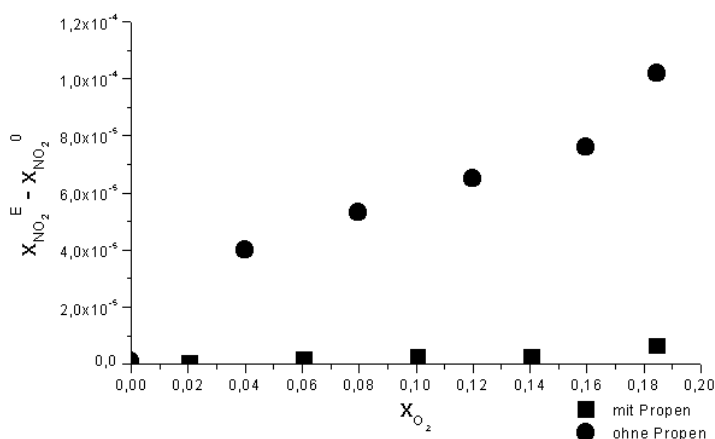


Abbildung 13.2: NO₂ Anteils in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils, Zr-doped TiO₂, T=373 K

In Abwesenheit von Propen steigt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt der NO₂-Anteil. Bei Zugabe von Propen entsteht kein oder nur kaum NO₂.

Die NO₂-Bildung aus NO und O₂ ist als Gleichgewichtsreaktion abhängig von der Sauerstoffkonzentration. Bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen wird das gebildete NO₂ zu NO reduziert. Ist die Bildungsgeschwindigkeit von NO₂ geringer als die

Reduktionsgeschwindigkeit ist bei ausreichend hohen Kohlenwasserstoffanteilen kaum NO_2 im Reaktionsgas zu finden.

Eine signifikante Änderung der N_2O -Bildung konnte bei diesem Material nicht festgestellt werden. Sowohl für die Messung mit Propen als auch für die ohne Propen lagen die N_2O -Anteile unter 5 ppm.

13.1 Einfluss von Sauerstoff bei hohen Beleuchtungsstärken

Adsorptionsmessungen mit Sauerstoff an Titandioxid haben gezeigt, dass durch Licht die adsorbierte Stoffmenge erhöht werden kann. Insofern ist es von Interesse, wie sich bei größeren Beleuchtungsstärken der Sauerstoffgehalts auf das Umsatzverhalten auswirkt. Untersucht wurde der Einfluss an dem $90 \text{ m}^2/\text{g}$ Titandioxid für Sauerstoffanteile zwischen 1% und 11% bei einer Beleuchtungsstärke von $1,04 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

Da möglicherweise die NO_x -Reduktion über Sauerstoffleerstellen abläuft, wurde die Reaktortemperatur auf 200°C erhöht. Bei höheren Temperaturen ist eine schnellere Gleichgewichtseinstellung der Leerstellenkonzentration in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck zu erwarten.

Der Volumenstrom wurde auf $2000 \text{ ml}/\text{min}$ eingestellt, damit bei der Reaktion der Sauerstoffanteil konstant bleibt. Die Stoffanteile im Zulauf an Propan und NO sind auf jeweils 300 ppm eingeregelt worden.

Wie der Abbildung 13.3 zu entnehmen, ist bei einem Sauerstoffanteil von 1% der NO_x -Umsatz etwa 12%. Mit zunehmendem Sauerstoffanteil steigt der NO_x -Umsatz, bei etwa 8% wird ein Umsatz von 43% NO_x ermittelt. Bei weiterer Erhöhung des Sauerstoffanteils (11%) ist keine weitere Änderung zu erkennen (U_{NO_x} : 42%).

Der Propan-Umsatz ist ähnlich abhängig vom Sauerstoffanteil. 9 % Propan werden bei 1%, 43% Propan bei Sauerstoffanteilen über 8% umgesetzt.

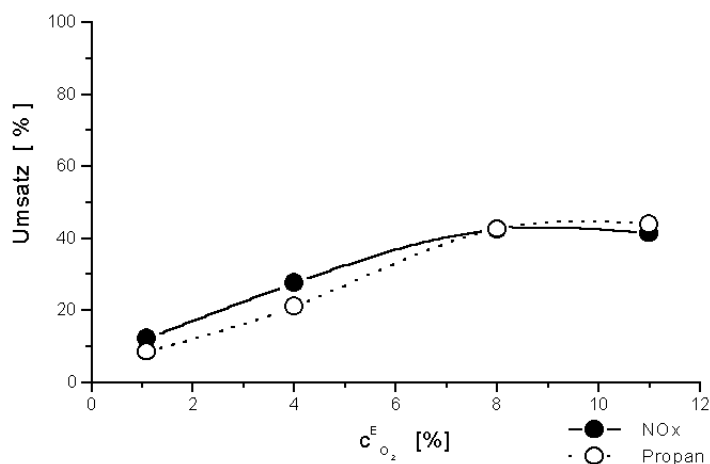


Abbildung 13.3: Darstellung des NOx- und Propan-Umsatzes in Abhängigkeit von dem Stoffanteil Sauerstoff

Bei einer Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration (s. Abbildung 13.4) wird eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit für die Umsetzung von NOx in Höhe von $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aus den Daten ermittelt. Diese Geschwindigkeit liegt etwa um den Faktor 4 bis 5 höher als die bei niedriger Temperatur und einer geringeren Beleuchtungsstärke.

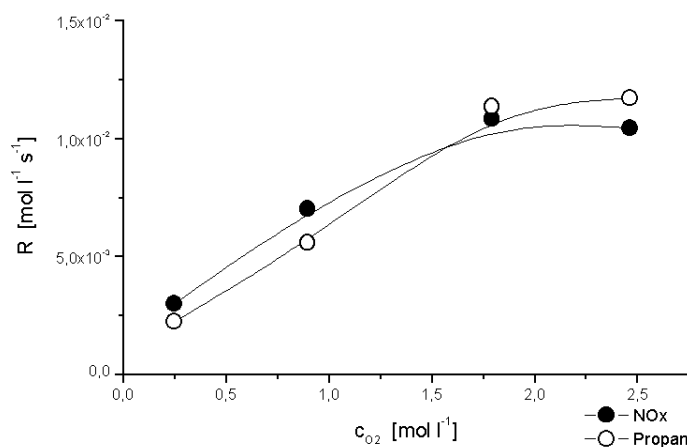


Abbildung 13.4: Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration

Limitierend auf den NOx-, als auch auf den Propanumsatz, wirkt sicher die erreichbare Oberflächenkonzentration an Sauerstoff. Es ist angebracht, um die aufgetretenen Effekte zu klären, den Einfluss des Sauerstoffs auf den Umsatz der Stickoxide zu betrachten.

Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Katalysatoraktivität

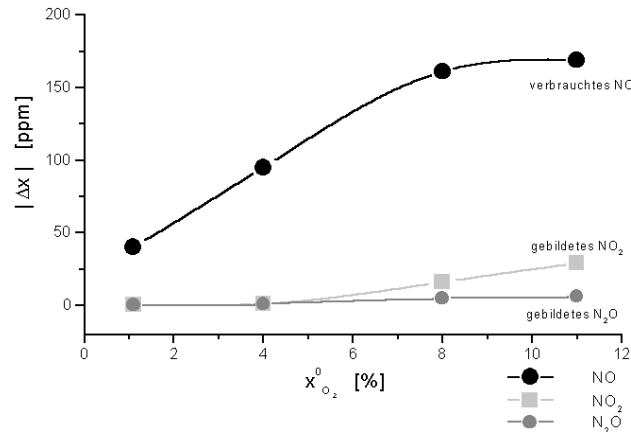


Abbildung 13.5: Umgesetzte Stoffanteile NO, N₂O und NO₂ in Abhängigkeit von dem Stoffanteil Sauerstoff

NO wird mit steigendem Sauerstoffanteil besser umgesetzt. Bei Sauerstoffanteilen über 8% ändert sich der Anteil an verbrauchtem NO nicht mehr. Hier ist jetzt eine Erhöhung der NO₂ Produktion festzustellen.

N₂O wird nicht signifikant mehr produziert (2 ppm N₂O bei 1% Sauerstoff, 6 ppm N₂O bei 11%).

Sauerstoff ist notwendig für die NO-Reduktion. Dabei ist noch unklar, über welche Stickstoff-Sauerstoff-Spezies der Zerfall erfolgt. Ohne die Einstrahlung von Licht zeigen, bei Anwesenheit von Sauerstoff, weder NO noch Propan an einer TiO₂-Oberfläche eine Reaktion; davon ausgenommen sei die thermische Einstellung des NO/NO₂-Gleichgewichts. Dementsprechend ist sowohl die Propanoxidation als auch die NO-Reduktion abhängig von der Konzentration photosorbiertem Sauerstoffs an der Oberfläche. Diese erhöht sich mit steigendem Sauerstoffanteil im Reaktionsgas. Dieser photosorbierte Sauerstoff kann mit NO reagieren, was letztendlich zu atomarem Sauerstoff an der Oberfläche führt. Dieser kann Kohlenwasserstoffe oxidieren als auch NO zu NO₂.

Propan und Sauerstoff können nur dann an der TiO₂-Oberfläche reagieren, wenn beide nah genug adsorbiert sind. Propan wird nur physisorbiert, es muss für eine Reaktion in der Nähe des, an einem Elektron adsorbierten Sauerstoffs sein. Gleichzeitig wird an dem Hole sicher NO adsorbiert.

Bei hohen Sauerstoffkonzentrationen konkurrieren NO-Reduktion, NO-Oxidation und Propanoxidation um den photoadsorbierten Sauerstoff. Wenn hier ein großer Teil des

photosorbierten Sauerstoffs durch NO-Oxidation und anschließenden NO₂-Zerfall verbraucht wird, stagnieren NO-Reduktion und Propanoxidation.

14 Einfluss von Wasser auf die Katalysatoraktivität

Wasser, als ein Hauptprodukt der Verbrennung von fossilen Brennstoffen, kann die photokatalytische Aktivität der verschiedenen Materialien beeinflussen. Wie sich Wasser auf den NO_x- und Kohlenwasserstoff-Umsatz auswirkt, sollte für verschiedene Materialien ermittelt werden.

Bei den Messungen wurde ein Teilgasstrom des Synthesegases durch eine temperierte (20°C) Blasensäule geleitet und dort mit Wasser gesättigt. Durch Variation des Verhältnisses $\dot{V}_{\text{Stickstoff(Trocken)}} : \dot{V}_{\text{Stickstoff (Wasser gesättigt)}}$ sind Wasseranteile von 0% bis 1,4% bei den Messungen realisiert worden. Überprüft wurden die Wasseranteile mit einem elektronischen Hygrometer.

Bei allen Messungen ist der Plattenreaktor als Strömungsrohrreaktor betrieben worden. Soweit nicht anders angeführt, betrug der Gesamtvolumenstrom 250 ml/min, die Reaktortemperatur 100°C. NO und Propen wurden jeweils in einer Konzentration von 300 ppm zugeführt.

In der folgenden Abbildung ist der oberflächenspezifische Umsatz an NO_x für Titandioxid (TiO₂, 90 m²/g), für ein mit 0,1% Platin imprägniert (68 m²/g) und Platin dotiertes Material (73 m²/g) wiedergegeben. Die Platinmaterialien erschienen von besonderem Interesse, da sie zum einen eine hohe Katalysatoraktivität zeigen, zum anderen Platin bei thermischen DeNO_x-Katalysatoren eingesetzt wird.

Einfluss von Wasser auf die Katalysatoraktivität

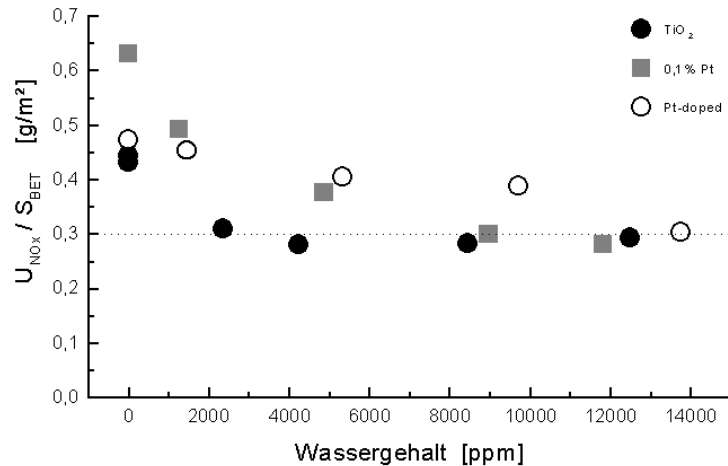


Abbildung 14.1: Darstellung des NO_x-Umsatzes als Funktion der Wasserkonzentration (verschiedene Materialien)

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, sinkt der oberflächenspezifische NO_x-Umsatz bei Zugabe von Wasser. Bei dem Titandioxid sinkt der Wert U_{NO_x}/S_{BET} von 0,45 (ohne Zusatz von Wasser) auf einen Wert U_{NO_x}/S_{BET} von 0,3 bei 4000 ppm Wasser, eine weitere Erhöhung des Wassergehaltes zeigt keinen weitergehenden Einfluss. Ein entsprechender Trend ist bei dem Platin imprägnierten Material zu erkennen. Hier sinkt der Wert U_{NO_x}/S_{BET} von 0,62 (ohne Wasser) auf ebenfalls 0,3 (9000 ppm Wasser). Das Platin dotierte Material weist Werte für U_{NO_x}/S_{BET} zwischen 0,47 (ohne Wasser) und 0,3 (14000 ppm Wasser) auf.

Bei allen drei Materialien ist für den Umsatz an Propen keine Änderung durch die Zugabe von Wasser zu erkennen. Diese Materialien setzen unter den Messbedingungen die 300 ppm Propen vollständig um. Leider ist es nicht möglich, die Ergebnisse weiter zu interpretieren. Da der Reaktor als Strömungsrohr betrieben wurde, ist nicht zu erkennen, welche Abhängigkeit zwischen Wassergehalt und NO_x-Umsatz besteht, da nicht zu ermitteln ist, inwieweit der Propenumsatz gleichzeitig beeinflusst wird.

Bei den angeführten Messungen ist der Kohlenwasserstoff fast vollständig umgesetzt worden. Da ein Zusammenhang zwischen der Kohlenwasserstoffkonzentration im Reaktor und dem NO_x-Umsatz besteht, sind weitere Messungen zu besserer Beurteilung des Einflusses von Wasser auf die Katalysatoraktivität durchgeführt worden.

14.1 Einfluss von Wasser auf die Katalysatoraktivität bei verschiedenen Temperaturen

Da bei der für die vorangegangenen Messungen gewählten Temperatur von 100°C Wasser einen Dampfdruck von 1 bar aufweist, und damit leicht auf der Titandioxidoberfläche adsorbiert werden kann, erscheint es sinnvoll, eine höhere Reaktionstemperatur einzustellen.

Die folgende Abbildung gibt die NO_x-Umsätze an einem Titandioxid (90 m²/g) für verschiedene Wassergehalte wieder.

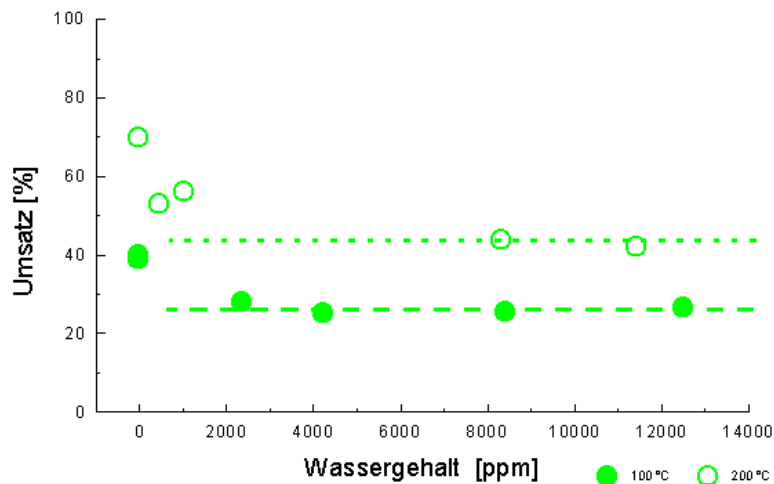


Abbildung 14.2: Darstellung des NO_x-Umsatzes in Abhängigkeit vom Wasseranteil bei 100°C und 200°C

Zu erkennen ist das Absinken des NO_x-Umsatzes bei einer Temperatur von 100°C (373 K) von ca. 40% auf ca. 30%. Bei einer Temperatur von 200°C (473 K) wird der NO_x-Umsatz von ca. 70%, ohne Zusatz von Wasser, auf ca. 45%, bei Wassergehalten oberhalb 1%, reduziert.

Bei beiden Messungen ist für Wassergehalte bis etwa 0,5% festzustellen, dass der NO_x-Umsatz auf 70% des Ausgangswertes sinkt, und oberhalb dieses Wertes sich nicht mehr signifikant ändert.

Eine höhere Temperatur begünstigt die Reaktion insgesamt. Durch den Einfluss von Propen kann allerdings keine quantitative Aussage getroffen werden. Durch den Betrieb des Reaktors als Strömungsrohr ist die Konzentration im Reaktor längenabhängig. Wird Propen durch die höhere Temperatur schneller oxidiert, verarmt das Reaktionsgas nach einer kürzeren Reaktorlänge, als bei der niedrigeren Temperatur, an Propen.

Einfluss von Wasser auf die Katalysatoraktivität

Diese Abhängigkeit der Propenkonzentration von der Reaktorlänge, für den als Strömungsrohr zu betrachtenden Plattenreaktor, ist schon zuvor beschrieben worden.

In vorangegangenen Messungen hat sich gezeigt, dass es für die NO_x-Konversion weitestgehend unerheblich ist, ob NO_x als NO oder NO₂ vorliegt. Beide stehen im Gleichgewicht, das von Temperatur und Sauerstoffgehalt abhängig ist. Das Gleichgewicht verschiebt sich bei höheren Temperaturen zu Gunsten des NO. Bei tieferen Temperaturen ist die Einstellung des NO/NO₂-Gleichgewicht gehemmt. Durch den eingesetzten Kohlenwasserstoff können beide Komponenten an der belichteten Tioxid-Oberfläche reduziert werden. Ist der Kohlenwasserstoff im vorderen Reaktorabschnitt umgesetzt worden, wird nur noch NO zu NO₂ oxidiert.

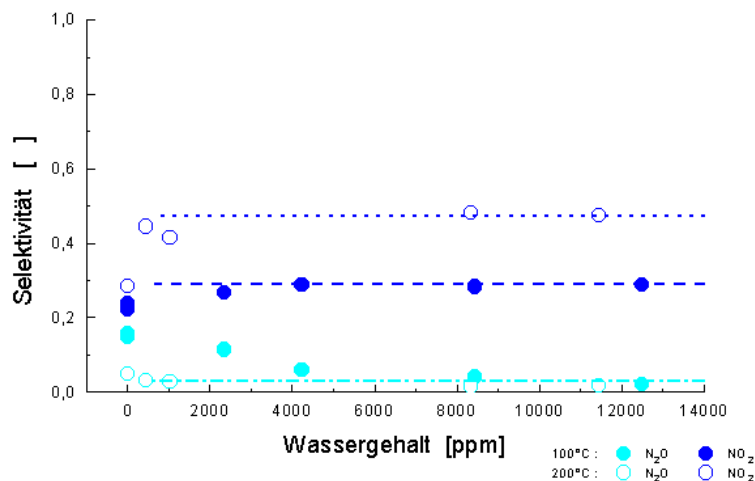


Abbildung 14.3: Darstellung der NO₂ und N₂O-Selektivität bezogen auf die NO-Umsetzung in Abhängigkeit vom Wassergehalt bei 100°C und 200°C

Für Wassergehalte oberhalb 0,5 % ist sowohl die NO₂- als auch die N₂O-Selektivität für die Umsetzung von NO unabhängig vom Wasseranteil. Bei der höheren Temperatur wird aus NO mehr NO₂ gebildet, die NO₂- Selektivität steigt von 0,3 auf einen Wert von 0,5. Die N₂O-Selektivität ist nahezu unabhängig von der Temperatur und beträgt etwa 0,05.

Unter der Annahme, dass NO nur zu NO₂ oxidiert wird, bzw. nur zu N₂O oder Stickstoff reduziert wird, ergibt sich aus den umgesetzten Stoffanteilen für die Umsetzung von NO:

	Oxidation von NO	Reduktion von NO	
100°C	27 % NO ₂	14% N ₂ O	59% N ₂
200°C	48 % NO ₂	20% N ₂ O	32% N ₂

Zu beachten ist, dass bei 200°C etwa die doppelte Menge NO umgesetzt wird als bei 100°C.

Wasser verringert die Aktivität maximal um den Faktor 2. Oberhalb von etwa 0,5 % Wasser im Reaktionsgas ändert sich das Umsatzverhalten nicht mehr. Es muss deswegen Oberflächenplätze geben, an denen Wasser fest gebunden wird und die, durch die Belegung mit Wasser, nicht mehr für die Reaktion zu Verfügung stehen. Da die Zahl dieser Oberflächenplätze, z.B. energetisch stark exponierte Gitterdefekte wie Stufen, begrenzt ist, wird auch der Wassereinfluss limitiert.

14.2 Einfluss von Wasser auf die Katalysatoraktivität bei verschiedenen Kohlenwasserstoffkonzentrationen

Wie zuvor angeführt, hat die Kohlenwasserstoffkonzentration im Reaktor einen erheblichen Einfluss auf die NO_x-Konversion. Zum Vergleich verschiedener Wassergehalte auf den Umsatz ist in den folgenden Messungen der Plattenreaktor mit einer Umwälzpumpe (Gasrückführung) betrieben worden. Der Stoffmengenanteil im Reaktorzulauf ist für NO_x fest auf 300 ppm eingeregelt worden, der Sauerstoffanteil betrug jeweils 6% und der Volumenstrom 500 ml/min. Der Propenanteil ist im Bereich zwischen 0 und 600 ppm variiert worden. In der abgebildeten Graphik sind die NO_x-Umsätze in Abhängigkeit von dem Stoffmengenanteil Propen im Reaktor für Wassergehalte von 0 %, 0,15 %, 0,8 % und 1,5 % dargestellt.

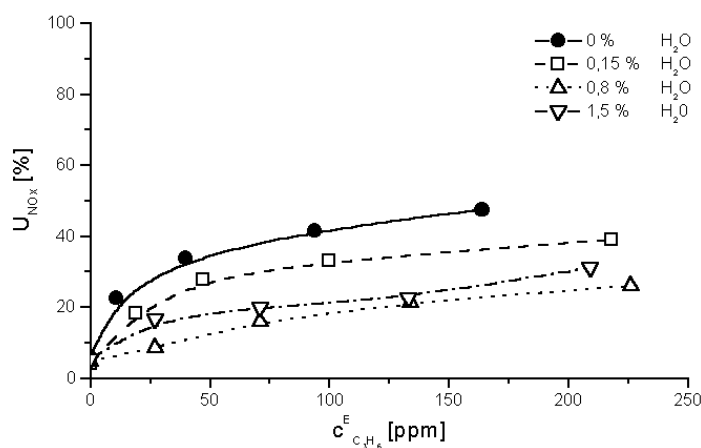


Abbildung 14.4: NO_x-Umsatz in Abhängigkeit von dem Stoffanteil Propen am Reaktorausgang bei verschiedenen Wassergehalten, T=373 K

Einfluss von Wasser auf die Katalysatoraktivität

Zu erkennen ist, dass durch die Zugabe von Wasser der NO_x-Umsatz negativ beeinflusst wird.

So ist einem Stoffmengenanteil von 150 ppm Propen U_{NO_x} (0% H₂O) = 46%, U_{NO_x} (0,15% H₂O) = 36%, U_{NO_x} (0,8% H₂O) = 22% und U_{NO_x} (1,5% H₂O) = 25%.

Der Wert für einen Wassergehalt von 1,5 % fällt aus dieser Reihe. Das ist durch eine geringere Zulaufkonzentration an NO begründet. Die umgesetzten Stoffanteile NO_x sind im Bereich der Messung bei 0,8 % Wasser.

In der folgenden Graphik sind die Umsätze von Propen als Funktion des Stoffanteil Propen im Reaktorablauf für verschiedene Wassergehalte abgebildet.

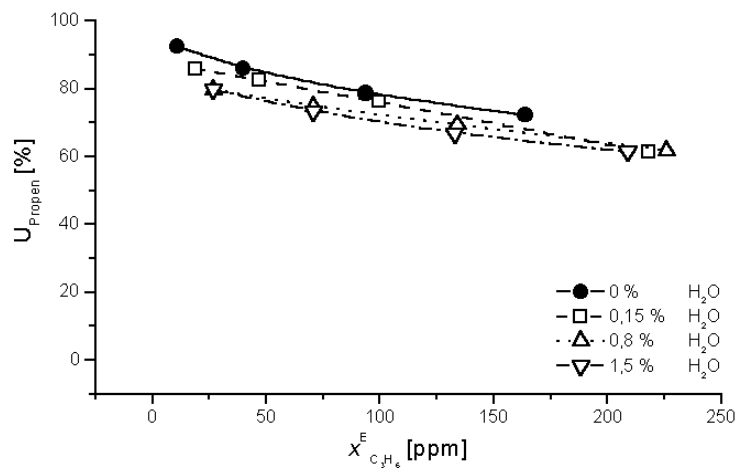


Abbildung 14.5: Darstellung des umgesetzten Stoffmengenanteils Propen in Abhängigkeit von Stoffanteil Propen am Reaktorausgang in bei verschiedenen Wassergehalten

Wasser hemmt den Umsatz von Propen. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Wassergehalt der Propenumsatz abnimmt. Bei Wasseranteilen oberhalb 0,8% ist keine weitere Minderung des Propenumsatzes zu erkennen. Gegenüber NO_x wird der Umsatz nicht um maximal den Faktor 2 gesenkt, sondern um etwa 10 %.

Diese Ergebnisse bestätigen die Annahme, dass Wasser nur eine feste Anzahl von Oberflächenplätzen blockieren kann. Die NO-Reduktion wird dabei stärker negativ beeinflusst, als die Oxidation von Propen.

15 Zusammenfassung

In der Arbeit ist der Frage nachgegangen worden, durch welche Faktoren die photokatalytische Aktivität von Titandioxid beeinflusst werden kann. Von besonderem Interesse war hierbei der Einfluss von Materialmodifikationen. Für die Untersuchungen wurden Metallplatten mit den verschiedenen Materialien beschichtet und an einem Modellgasmessplatz in einen dafür entwickelten Plattenreaktor eingesetzt, und der Umsatz der Reaktionskomponenten unter verschiedenen Bedingungen verglichen. Von besonderem Interesse ist hierbei die Reduktion von NO in Gegenwart von Sauerstoff.

Bei Adsorptionsmessungen hat sich gezeigt, dass NO eine starke Abhängigkeit gegenüber der Beleuchtungsstärke zeigt. Durch die Einstrahlung von UV-Licht kann die adsorbierte Stoffmenge etwa um den Faktor 10 erhöht werden. Die maximal adsorbierte Stoffmenge steigt dabei linear mit der Beleuchtungsstärke an. Bei hohen Beleuchtungsstärken ist eine Photokorrosion des Materials festgestellt worden, die zu zusätzlichen Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche führt.

Zwischen der spezifischen Oberfläche und dem NO_x-Umsatz ist für verschiedene Titandioxide ein linearer Zusammenhang gefunden worden. Aus diesem Grund wurden für einen Vergleich der Materialien die Umsätze auf die spezifische Oberfläche bezogen.

Insgesamt ist bei allen dotierten Materialien zu erkennen, dass mit höherer Dotierung die Katalysatoraktivität sinkt. Zurückzuführen ist das, auf die Problematik, dass bei Zumischungen im Prozentbereich sich einzelne Kristallite bilden, und der Anteil der photokatalytisch aktiven Fläche mit zunehmendem Gehalt sinkt.

Eine deutliche Erhöhung der Katalysatoraktivität ist bei keinem der untersuchten Materialien festgestellt worden. Es ist aber je nach Material zu erkennen, dass gegenüber einem Referenzmaterial die Umsätze für die NO_x-Reduktion und die Propenoxidation in unterschiedlichem Maße beeinflusst werden.

Verglichen mit einem Titandioxid mit ähnlicher Oberfläche sind die Propenumsätze bei den Materialien mit Cer, Zink, Iridium und Platin erhöht, bei den übrigen Materialien erniedrigt. Die oberflächenspezifischen NO_x-Umsätze für die Materialien mit Zirkonium, Cer, Iridium und Platin sind vergleichbar mit einem undotiertem Material.

Zusammenfassung

Begründet ist dieses Verhalten durch die Möglichkeit, dass diese Metalle in mehreren Wertigkeitsstufen vorliegen können. Sie können damit durch Elektronenaufnahme, bzw. Abgabe die Oxidations- und Reduktionsprozesse günstig beeinflussen.

Als weiterer Trend ist zu erkennen, dass Dotierungen mit dreiwertigen Metallionen einen eindeutig negativen Einfluss haben. Scheinbar beeinflussen vierwertige Dotierungen die Aktivität am geringsten, bzw. können wie im Fall des Zirkoniumdioxids eine geringe fördernde Wirkung zeigen.

Eine Imprägnierung mit Platin zeigt gegenüber einem reinem Titandioxid eine erhöhte Aktivität in Bezug auf den NO_x- und Propenumsatz.

Unterschiede im Umsatzverhalten zeigen auch Titandioxide, die in verschiedenen Strukturen vorliegen. Prinzipiell zeigen dabei Materialien mit einem höheren Anatas-Anteil bessere Ergebnisse, als solche mit einem höheren Rutilanteil. Wieweit die Sauerstoffleerstellenkonzentration an der Oberfläche Einfluss nimmt, kann aus den Daten nicht ersehen werden.

Eine bathochrome Verschiebung der Adsorptionskante ist für Erdalkalimetall-dotierte Titandioxide in Filtermessungen, mit im Strahlengang eingesetzten Langpassfiltern, gefunden worden. Die restlichen Materialien zeigten in den Messungen nicht so eindeutige Ergebnisse.

Kohlenwasserstoffe haben eine fördernde Wirkung auf die NO_x-Reduktion. Diese wird etwa um den Faktor vier gesteigert. Dabei zeigen Zusätze von Propen und Propan ähnliche Effekte auf den NO_x-Umsatz. Butan weist auf Grund der höheren adsorbierten Stoffanteile eine geringfügig höhere NO_x-Konversion auf.

Da ein Rhodium-dotiertes Material gegenüber reinem Titandioxid mit Propen einen geringeren, mit Butan einen höheren NO_x-Umsatz zeigt, ist davon auszugehen, dass gesättigte Kohlenwasserstoffe einen anderen Reaktionsmechanismus haben, als ungesättigte, und dass die Übergangszustände dabei durch das Rhodium im Falle des Butan besser stabilisiert werden können.

Zuschläge von einem H-aciden Zeolith zeigen bei geringen Propenanteilen im Reaktionsgas eine erhöhte Katalysatoraktivität, bei höheren Propengehalten wird die Oberfläche blockiert. Alkane zeigen dieses Verhalten nicht. Bedingt wird dieses durch Polymerisate, die durch Reaktion des Alken an der Zeolithoberfläche entstehen und

durch den geringen Dampfdruck an der Oberfläche verbleiben und so günstig auf die NO_x-Reduktion wirken können.

Wasser hemmt den Umsatz. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Wassergehalt sowohl der NO_x- als auch der Propenumsatz gesenkt werden. Bei Wasseranteilen oberhalb 0,8% ist keine weitere Minderung mehr zu erkennen. Der NO_x-Umsatz wird um maximal den Faktor 2 gesenkt, der Propen-Umsatz um etwa 10 %.

Diese Ergebnisse bestätigen die Annahme, dass Wasser nur eine feste Anzahl von Oberflächenplätzen blockieren kann. Die NO-Reduktion wird dabei stärker negativ beeinflusst, als die Oxidation von Propen.

Sauerstoff nimmt in der NO-Reduktion eine Schlüsselrolle ein. Ohne Sauerstoff im Reaktionsgas ist keine Umsetzung zu erkennen. Ohne Kohlenwasserstoffe im sauerstoffhaltigen Reaktionsgas stagniert der NO_x-Umsatz bei etwa 10%, während, mit Propan im Reaktionsgas, bis zu Sauerstoffgehalten von 8 bis 10% ein linearer Anstieg und danach eine Stagnation im NO_x-Umsatz zu erkennen ist.

Je nach Sauerstoffgehalt und Gehalt an reduzierenden Kohlenwasserstoffen ändert sich die Selektivität der NO-Umsetzung. Ob die Reduktion zu N₂O, bzw. N₂ dominiert oder die Oxidation zu NO₂ ist dabei materialabhängig. Diese Materialabhängigkeit kann durch Dotierungen beeinflusst werden.

Wird angenommen, dass der Reaktionsmechanismus nach der in Kapitel 3.2.4 vorgestellten photokatalytische Bildung von NO₃ abläuft, wird verständlich, warum die meisten Dotierungen nicht reaktionsfördernd sind. Durch sie werden Zwischenniveaus in der Bandlücke etabliert, über die die Rekombination des Elektron-Loch-Paares ablaufen kann. Diese Rekombination steht in Konkurrenz mit der Rekombination über die Reaktion der adsorbierten Spezies.

Literatur

- [1] Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie; 8. Auflage; Band Titan; Verlag Chemie; Weinheim; (1951)
- [2] Hollemann, A. F.; Wieberg, E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie; 91.-100. Auflage; Walter de Gruyter; Berlin, New York; (1985)
- [3] Römpp: Chemie Lexikon; 9. Auflage; Georg Thieme Verlag; Stuttgart, New York, (1992)
- [4] Serpone, N.; Pelizzetti, E.: Photokatalysis-Fundamentals and Applications; J. Wiley & Sons; New York; (1989)
- [5] Korte, F.: Lehrbuch Ökologische Chemie; 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, (1987)
- [6] Grohe, H.; Otto- und Dieselmotoren; 11. Auflage; Vogel Fachbuch; (1995)
- [7] Coogan, J. J.: Barrier Discharge Treatment of VOCs in Oxygen Lean Gas Mixtures, AOTs-2 Conference, Ontario, Canada; (1995)
- [8] Grothaus, M.G.; Fanick, E.R.; Bannon, D.; Bykowski, B.B.; Grimes, M.: Pulsed corona reaktor for efficient Destruction of hazardous gases; Southwest Research Institute Internal Research and Development Programm; Project No. 10-9857
- [9] Burggraaf, P. ; Process Exhaust Treatment; Semiconductor International; pp. 44-47; (1993)
- [10] Fanick, E.R.; Grothaus, M.G.; Bykowski, B.B.; Raybone, D.; Hall, S.: Reduction of diesel NOx/Particulate Emission using a Nonthermal plasma; Proceeding; Diesel Engine Emission Reduktion Workshop, La Jolla, California, (1995)
- [11] Rogers, J.W.; Nejezchleb, A.J.; Neely, W.C.; Newhouse, E.I.; Federle, S.P.; Littrell, D.M.: The Removal of Nitric Oxide using a Non-Thermal Plasma Discharge Device, 2. International Conference on Advanced Oxidation Technologies, San Francisco, CA, (1996)
- [12] Chang, B.; Garcia, M.: Compact de-NOx-er for automotive exhaust; Department of Energie, Washington, DC; (1996)
- [13] Lopp, S.: Untersuchungen zur Katalysatoraktivität und -selektivität am Beispiel der photokatalytischen NO-Reduktion und der Propen-Oxidation an ausgewählten Halbleitern, Dissertation, Universität Hannover, (1997)
- [14] Kösters, M.: Untersuchungen zur photokatalytischen NO-Reduktion in Gegenwart von Sauerstoff und Propen; Dissertation, Universität Hannover, (1999)

-
- [15] Hoshino, K.; Peterson, N.L.; Wiley, C.L.; Diffusion and Point Defects in TiO_{2-x} ; Journal of Physics and Chemistry of Solids; Vol. 46; No. 12; p. 1397; (1985)
- [16] Haul, R.; Dümbgen, G.; Sauerstoff-Selbstdiffusion in Rutil-Kristallen; Journal of Physics and Chemistry of Solids; Vol. 26; p.1; (1981)
- [17] Marucco, J.F.; Gautron, J.; Lemasson, P.: Thermogravimetric and Electrical Study of Non-Stoichiometric Titaniumdioxide TiO_{2-x} between 800 and 1100°C; Journal of Physics and Chemistry of Solids; Vol. 42; p.363; (1981)
- [18] Gautron, J.; Marucco, J.F.; Lemasson, P.: Reduction and Doping of Semiconducting Rutile; Material Research Bulletin; Vol. 16; p.575; (1981)
- [19] Henrich, V.E.; Cox, P.A.; The Surface Science of Metal Oxides; Cambridge University Press; (1994)
- [20] Harloff, J.: Herstellung und Untersuchung unterstoichiometrischer TiO_2 -Plasmaspritzschichten; Diplomarbeit; Freie Universität Berlin; (1994)
- [21] Jedamzik, R.: Aufbau eines CARS-Experiments zum Nachweis der NO-Reduktion in Abgasen durch Wechselwirkung mit einem mikrowellenangeregtem Plasma; Diplomarbeit; Universität Düsseldorf; (1995)
- [22] Bosch GmbH: Kraftfahrtechnisches Taschenbuch, 22. Auflage, VDI-Verlag, (1995)
- [23] Eckhoff, St.: Untersuchungen zur katalytischen Aktivität eines Diesel-DeNOx-Katalysators auf der Basis von $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$; Dissertation, Universität Hannover ;1998)
- [24] Jochheim, J.: Investigation on the catalytic activity of a diesel-deNOx-catalyst based on $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$; Dissertation, Hannover; 1998
- [25] Fridell, E.; Skogtundh, M.; Johansson, St.; Westerberg, B.; Törnqvist, A.; Smedler, G.: Investigations of NOx Storage Catalysts; 4th Internat. Kongress on Catalysis and Automotive Pollution Control, CAPOC 4, Brüssel O 22 (1997)
- [26] Neuendorf, St.; Experimentelle Untersuchungen zur Minderung der Partikel- und Stickoxidemissionen aus Pkw-Dieselmotoren mit Oxidationskatalysatoren und selektiver katalytischer Reduktion; Dissertation, Universität Clausthal (1994)
- [27] Jochheim, J.; Hesse, D.; Warren, J.P.; Wilkins, A.J.J.; Twigg, M.V.; Düsterdiek, Th.; Engeler, W.; Neyer, D.; A. Study of the Catalytic Reduction of NOx in Diesel Exhaust; SAE 12f 1, 11 (1996)
- [28] Chang, B.; Garcias, A.: Compact De-Nox-er for automotive exhaust; NTIS PC A 01/ MF A01 (1996)

- [29] Mizuno, A.; Shimizu, K.; Matsuoka, T.; Furuta, S.: Reactive adsorption of NO_x using discharge plasma Proceedings 29th IAS Annual Meeting 3 (1994)
- [30] Kisch, H.: What Is Photocatalysis; Photocatalytic - Fundamentals and Applications; Eds.: Serpone, N.; Pelizzetti, E; Wiley; Interscience; New York 1 (1989)
- [31] Linsebigler, A.L.; Lu, G.; Yates, J.T.: Photocatalysis on TiO₂-surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results; Chem. Rev. 95, 735 (1995)
- [32] Henning, H.; Rehorek, D.:– Photochemische und photokatalytische Reaktionen an Koordinationsverbindungen; Akademie Verlag Berlin (1987)
- [33] Becker, H.Q.G.; Böttcher, H.; Dietz, F.; Rehorek, D.; Roewer, G.; Schiller, K.; Timpe, H.-J.: Einführung in die Photochemie; Deutscher Verlag der Wissenschaft (1991)
- [34] Wayne, R.P.: Principles and Applications Of Photochemistry Oxford University Press (1988)
- [35] Timpe, H.- J.: Light Induced Conversion of Chemicals Ecological Systems Kontakte 1, 14 (1993)
- [36] Leermakers, P.A., Thomas, H.T.; Weiss, L.D.; James, F.C.: J. Am. Chem. Soc. 20, 5075 (1956)
- [37] Terenin, A.: Adv. Catal. 15 (1964) 227
- [38] Henning, H.; Rehorek, D.: Photochemische und photokatalytische Reaktionen von Koordinationsverbindungen Stuttgart: Teubner (1988)
- [39] Bonc-Bruevic, V.L.; Kalasnikov, S.G.: Halbleiterphysik VEB-Berlin (1982)
- [40] Bickley, R.I.: Heterogeneous Photocatalysis Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors, Ed.: M. Schiavello; 457 (1985)
- [41] Von Hippel, A; Kalnajs, J; Westphal, W.B.: Protons, Dipol, and Charge Carriers in Rutite J, Phys. Chem. Solids 23, 779 (1962)
- [42] Gerischer, H.; Heller, A.; J. Electrochem. Soc. 139, 113 (1992)
- [43] Rothenberger, G.; Moser, J.; Grätzel, M.; Serpone, N.; Sharma, D.K.: J. Am. Chem. Soc. 107, 8054 (1985)
- [44] Kamat, P.V.: Photochemistry on Nonreactive and Reactive (Semiconductor) Surfaces Chem. Rev. 93, 267 (1993)
- [45] Bickley, R.I.: Some Experimental Investigations of Photosorption Phenomena at the Gas-Solid Interface Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors; Ed. M. Schiavello; 491 (1985)
- [46] Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; Light-Induced Redox Reaction in Nanocrystalline Systems; Chem. Rev. 95, 49 (1995)

-
- [47] Yoneyama, H.: Electrochemical Aspects of Light-Induced Heterogeneous Reactions on Semiconductors Critical Reviews in Solid State and Materials; Sciences 18, 1, 69 (1993)
- [48] Gerischer, H.: Photoelectrochemical Catalysis of the Oxidation of Organic Molecules by Oxygen on Small Semiconductors Particles with TiO_2 as an Example; Electrochimica Acta 38, 1, 3 (1993)
- [49] Gerischer, H.: Conditions for an Efficient Photocatalytic Activity Of TiO_2 ; Particles Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air; ed, D.F. Gllis, H. Al- Ekabi; Elsevier Science Pub.; 1(1993)
- [50] Anpo, M.; Chiba, K.; Tomonari, M.; Coluccia, S.; Che, M.; Fox, M.A.: Photocatalysis on Native and Platinum-Loaded TiO_2 and ZnO Catalysts-Origin of Different Reactivities on Wet and Dry Metal Oxides; Bull. chem. soc. Jpn. 64, 543 (1991)
- [51] Hengelein, A.; Weller, H.; Solare Photochemie. Kolloidale Halbleiter-Katalysatoren und modifizierte Halbleiterschichten Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben; 6329033 A; Hahn-Meitner-Institut, Berlin (1992)
- [52] Schiavello, M.: Basic Concepts in Photocatalysis; Physicatalysis and Env. 351 (1988)
- [53] Van Damme, H.: Supports in Photocatalysis; Serpone, N.; Pelizzetti, E.: Photocatalysis-Fundamentals and Applications John Wiley & Sons; 176 (1989)
- [54] Hagen, J.: Technische Katalyse; Eine Einführung VGH-Verlag (1996)
- [55] Hadjiivaov, K. I.; Klissurski, D. G.: Surface Chemistry of Titania (Anatase) and Titania-supported Catalysts; Chem, Society Review 61 (1996)
- [56] Greenwood, N.N.; Earnshaw, A.: Chemie der Elemente; VCH-Verlag (1990)
- [57] Müller, U.: Anorganische Strukturchemie; Teubner Studienbücher Chemie (1991)
- [58] Vishwanathan, V.: Photodesorption of Oxygen on Titanium Dioxide Surface- Participation of Hydroxyl Groups; Indian Journal of Chemistry 25 A, 772, (1987)
- [59] Auguststynski, J.: The Role of the Surface Intermediates in the Photoelectrochemical Behaviour of Anatas and Rutil; Electrochimica Acta 38, 1, 43 (1993)
- [60] Lu, G.; Linsebigler, A.; Yates, J.T.: The adsorption and photodesorption of oxygen on the TiO_2 (110) surface J. Chem. Phys. 102,11, 4657 (1995)
- [61] Anpo, M.; Chiba, K.; Tomonari, M.; Coluccia, S.: Photocatalysis on Native and Platinum-Loaded TiO_2 and ZnO Catalysts - Origin of Different Reactivities on Wet and Dry Metal Oxides - Hull. Chem. Soc. Jpn. 84, 543 (1991)

- [62] Pichat, P.; Herrmann, J.-M.: Adsorption-Desorption, Related Mobility and Reactivity in Photocatalysis Photocatalysis and Applications: Ed. N.Serpone, E. Pelizzetti; 217 (1989)
- [63] Pichat, P.; Herrmann, J.-M.; Courbon, H.; Disdier, J.; Mozzanega, M.-N.: Photocatalytic Oxidation of Various Compounds over TiO_2 and Other Semiconductor Oxides; Mechanistic Considerations Can. J. Chem. Eng. 60, 27 (1982)
- [64] Courbon, H.; Pichat, P.: Room-temperature Interaction of NO with Ultraviolet-illuminated Titanium Dioxide J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 80, 3175 (1984)
- [65] Yamashita, H.; Ichihashi, Y.; Anpo, M.; Hashimoto, M.; Louis, C.; Che, M.: Photocatalytic Decomposition of NO at 275 K on Titanium Oxides Includes within Y-Zeolite Cavities: The Structure and the Role of the Active Sites Physical Chemistry 100, 40, 16041 (1996)
- [66] Anpo, M.; Yabuta, M.; Kodama, S.; Kubokawa, Y.: Photocatalytic Isomerization of Butenes over TiO_2 . Photo-Formed Active Species and Characteristics of Reaction; Bull. Chem. Soc. Jpn. 59, 259 (1986)
- [67] Caot, N. W., Cole, J. R.: Photocatalysis of the Reaction between Ammonia and Nitric Oxide on TiO_2 Surface; Journal of Catalysis 134 (1992) 317
- [68] Bredemeyer, N.H.: Untersuchungen zur Adsorption von verschiedenen Gasen an mit UV-Licht bestrahltem Titandioxid; Diplomarbeit, Universität Hannover, Institut für Technische Chemie (1997)
- [69] Bredemeyer, N.; Hesse, D.: Untersuchungen zur photoassistierten Adsorption von Gasen an belichtetem Titandioxid; Chem.-Ing.- Techn., (1998)
- [70] Suda, Y.: Interaction of Benzene, Cyclohexene, and Cyclohexane with the Surface of Titanium Dioxide (Rutile); Langmuir 4, 147 (1988)
- [71] Suda, Y.; Nagao, M.: Adsorption of Organic Molecules on Titanium Dioxide (Rutile) Surface; J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 83, 1739 (1987)
- [72] Anpo, M.; Tamonari, M. Fox, M.A.: In situ photoluminescence of TiO_2 as a Probe of Photocatalytic Reactions; J. Phys. Chem. 93, 7300 (1989)
- [73] Herrmann, J.-M.; Disdier, J.; Mozzanega, M.-N.; Pichat, P.: Heterogeneous Photocatalysis: In Situ Photoconductivity Study of TiO_2 during Oxidation of Isobutane into Acetone; J. Catalysis; 60, 309 (1979)
- [74] Pichat, P.; Herrmann, J.-M.; Courbon, H.; Disdier, J.; Mozzanega, M.-N.: Photocatalytic Oxidation of Various Compounds over TiO_2 and Other Semiconductor Oxides, Mechanistic Considerations Canad. J. of Chem. Engineering; 60, 27 (1982)

-
- [75] Schaper, K.: Untersuchungen zur photokatalytischen Abgasreinigung; Forschungsberichte VDI, Reihe 15: Umwelttechnik, Nr. 145 (1995)
- [76] Keitz, H.A.E.: Lichtbrechungen und Lichtmessungen; Philips Technische Bibliothek (1967)
- [77] Majewski, W.A.; Ambs, J.L.; Bickel, K.; Nitrogen Oxides Reaction in Diesel Oxidation Catalyst; SAE, 950374, (1995)
- [78] Wayne, P.P.: Principles and Applications of Photochemistry; Oxford University Press (1988)
- [79] Kantscheva, M. M.; Hushev, V. Ph.; Hadjiivanov, K. I.: Nitrogen Dioxid Adsorption on Deuteroylated Titania (Anatase); J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88, 20, 3087 (1992)
- [80] Ramis, G.; Busca, G; Lorenzelli, V.; Forzatti, P.: Fourier Transform Infrared Study of the Adsorption and Coadsorption of Nitric Oxide, Nitrogen Dioxide and Ammonia on TiO₂ Anatase; Applied Catalysis 64, 243 (1990)
- [81] Pichat, P.; Herrmann, J.-M.; Disdler, J.; Mozzanega, M.-N.: Photocatalytic Oxidation of Propen over Various Oxides of 320 K. Selektivty J. Phys. Chem, 83, 24, 3123 (1979)
- [82] Sasaki, M.; Hamada, H.; Kintaichi, Y.; Ito, T.: Sulfate-promotes Metal Oxide Catalysts of the Selektive Reduction of Nitrogen Monoxide by Propane in Oxygen-rich Atmosphere Chemistry Letters 2179 (1991)
- [83] Kintaichi, Y.; Hamada, H.; Tabata, M. Sakaki, M.; Ito, T.; Selektive Reduction of Nitrogen Monoxides with Hydrocabones over Solid Acid Catalysts in Oxygen-rich Atmospheres; Catalysis Letters 5, 239 (1990)
- [84] Formenti, M.; Juiller, F.; Meriaudeau, P.; Teichner, S.J.: Heterogeneous Photocatalysis for Partial Oxidation of Paraffins; Chem. Technol. 1, 680 (1971)
- [85] Ivers-Tiffée, E.: Vorlesungsscripte/HTML-Präsentationen; Institut für Werkstoffkunde; Karlsruhe; (1999)
- [86] De Buhr, Stefan: Adsorptionsmessungen von NO an TiO₂ bei unterschiedlichen Temperaturen; Schwerpunktpraktikum; Universität Hannover (1999)
- [87] Degussa-Huels AG, Produktinformationen „Aerosile“, HTML-Präsentation, www.degussa.de
- [88] Sachtleben Chemie GmbH, Produktinformationen, HTML-Präsentation, www.sachtleben.de
- [89] Bredemeyer, N.H.: Dissertation; in Vorbereitung, Universität Hannover, Institut für Technische Chemie (2001)

- [90] Breuer, H.D.: Influence of Transition Metal Dopants on the Fluorescence Lifetimes of Titanium Dioxide; Proceedings of the Joint Meeting of the French, German and Swiss Section of EPA 1996. - Konstanz, (1996)
- [91] Breuer, H.D.: Photoreactivity of Iron Doped Titanium Dioxide: Influence of Preparation Parameters on Charge Carrier Dynamics; Proceedings of "The Fourth International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air" Albuquerque, NM, USA. (1999)
- [92] Eisele, I.: Physik of Adsorption on Metal Oxide Surfaces, www.unibw-muenchen.de/campus/ET9
- [93] Nanophysik, Vorlesungsskript, www.tu-chemnitz.de/physik/AFKO
- [94] Eltzner, K.: Gravimetrische und Deuterium-NMR-Untersuchungen zur Adsorption von Wasser und Stickstoffbasen auf Rutil und Anatas; Dissertation; Universität Dortmund (1989)
- [95] Jones, P.; Hockey, J.A.: Trans. Far. Soc., 67, 2669 u. 2679 (1971)

Anhang

A.1 Abkürzungen

A_{ads}^{∞}	maximal belegte Fläche
c^0	Reaktorzulaufkonzentration
c^E	Reaktorablaufkonzentration
D_{50}	Mittlerer Partikeldurchmesser
dHC	umgesetzter Stoffanteil Kohlenwasserstoff
dNOx	umgesetzter Stoffanteil NOx
$f(W)$	Fermifunktion
k	Boltzmannkonstante
n	Elektronendichte
n_{ads}^{∞}	maximale adsorbierte Stoffmenge
p	Löcherdichte
S_{BET}	spezifische Oberfläche (BET-Auswertung)
STP	Standard Temperature Pressure
t_{eq}	Messzeit vor Gleichgewichtsbestimmung (Gerätevorgabe ASAP 2000)
U_{HC}	Kohlenwasserstoff-Umsatz
U_{NOx}	NOx-Umsatz
V_{ads}^{∞}	maximales adsorbiertes Volumen
$V_{ads,rel}^{1000\text{mbar}}$	relatives adsorbiertes Volumen bei 1000 mbar
$V_{ads,rel}^{900\text{mbar}}$	relatives adsorbiertes Volumen bei 900 mbar
W_F	Ferminiveau
W_{Fi}	Ferminiveau in einem intrinsischen Halbleiter
W_G	Bandlückenenergie
W_L	Energie des Leitungsbands
W_V	Energie des Valenzbands
$z(W)$	Zustandsdichte

A.2 Tabelle der Messwerte

Dotierung	Anteil (Oxid)	S _{BET}	U _{NOx} [%]	U _{HC} [%]	dNOx [ppm]	dHC [ppm]	dNOx/S [ppm g/m ²]	dHC/S [ppm g/m ²]
--	0 %	21 m ² /g	2,7	4,4	8	13	0,39	0,63
--	0 %	50 m ² /g	23,1	84,5	69	254	1,39	5,07
--	0 %	76 m ² /g	25,7	78,0	77	234	1,01	3,08
--	0 %	82 m ² /g	38,2	96,5	115	290	1,40	3,53
--	0 %	90 m ² /g	40,2	98,0	121	294	1,34	3,27
--	0 %	300 m ² /g	56,2	97,2	169	292	0,56	0,97
Al ₂ O ₃	0,2 %	50 m ² /g	18,2	59,7	55	179	1,09	3,58
Al ₂ O ₃	9,9 %	29 m ² /g	17,5	33,7	53	101	1,81	3,49
Fe ₂ O ₃	0,9 %	51 m ² /g	17,4	40,9	52	123	1,02	2,41
Fe ₂ O ₃	2,0 %	50 m ² /g	7,6	6,8	23	20	0,46	0,41
Fe ₂ O ₃	7,0 %	50 m ² /g	4,7	4,0	14	12	0,28	0,24
SiO ₂	0,3 %	54 m ² /g	20,9	84,7	63	254	1,16	4,71
SiO ₂	5,0 %	61 m ² /g	17,5	58,8	53	176	0,86	2,89
SiO ₂	7,0 %	93 m ² /g	19,6	64,4	59	193	0,63	2,08
SiO ₂	8,0 %	65 m ² /g	11,5	42,8	35	128	0,53	1,98
SiO ₂	16,0 %	48 m ² /g	5,3	15,7	16	47	0,33	0,98
SiO ₂	25,0 %	79 m ² /g	3,5	22,0	11	66	0,13	0,84

Tabelle A.1 Ergebnisse der Modellgasmessungen, Messplatz mit Massenspektrometer

Dotierung	Anteil (Oxid)	S _{BET}	U _{NOx} [%]	U _{HC} [%]	dNOx [ppm]	dHC [ppm]	dNOx/S [ppm g/m ²]	dHC/S [ppm g/m ²]
-	0%	76 m ² /g	41,5	69,9	134	211	1,76	2,78
-	0%	90 m ² /g	41,6	98,4	138	304	1,53	3,38
-	0%	300 m ² /g	36,1	99,7	123	297	0,41	0,99
ZrO ₂	0,5%	48 m ² /g	26,8	58,0	89	182	1,85	3,79
ZrO ₂	0,3%	51 m ² /g	29,5	66,1	96	211	1,88	4,14
ZrO ₂	0,5%	100 m ² /g	42,4	97,0	134	290	1,34	2,90
Li ₂ O	0,3%	76 m ² /g	21,7	38,0	71	116	0,93	1,53
Na ₂ O	0,3%	73 m ² /g	35,7	91,3	117	282	1,60	3,86
K ₂ O	0,3%	77 m ² /g	14,0	28,1	43	78	0,56	1,01
BaO	0,3%	74 m ² /g	19,6	31,9	63	96	0,85	1,30
BaO	1,0%	76 m ² /g	26,0	60,9	88	196	1,16	2,58
MgO	0,3%	77 m ² /g	18,3	31,5	58	92	0,75	1,19
CaO	0,3%	86 m ² /g	24,5	41,8	79	122	0,92	1,42
SrO	0,3%	75 m ² /g	22,9	54,8	72	153	0,96	2,04
Ce ₂ O	0,3%	71 m ² /g	34,7	91,9	116	284	1,63	4,00
ZnO	0,3%	75 m ² /g	32,9	83,0	108	253	1,44	3,37
SnO ₂	0,3%	74 m ² /g	29,2	64,5	95	182	1,28	2,46
Ir ₂ O ₃	0,3%	75 m ² /g	36,9	90,2	120	276	1,60	3,68
PdO	0,3%	74 m ² /g	29,1	60,3	99	190	1,34	2,57
Rh ₂ O ₃	0,3%	72 m ² /g	21,3	34,1	72	114	1,00	1,58
PtO ₂	0,3%	73 m ² /g	38,7	93,7	123	269	1,68	3,68

Tabelle A.2 Ergebnisse der Modellgasmessungen, Messplatz mit FTIR-Spektrometer

A.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Abhängigkeit der Schadstoffkonzentration von dem Luftmengenverhältnis λ	6
Abbildung 2.1:	Modellvorstellung zum photokatalytischen Zerfall von NO an einer Katalysatoroberfläche	11
Abbildung 3.1:	Koordinationsoktaeder von Rutil (a), Brookit (b) und Anatas (c)	14
Abbildung 3.2:	Spaltflächen des Rutils, i) $\langle 110 \rangle$, ii) $\langle 101 \rangle$, iii) $\langle 100 \rangle$ -Fläche	15
Abbildung 3.3:	Spaltflächen des Anatas, i) $\langle 001 \rangle$, ii) $\langle 100 \rangle$, iii) $\langle 011 \rangle$ -Fläche	15
Abbildung 3.4:	Phasendiagramm für Ti-O Verbindungen	16
Abbildung 3.5:	Adsorption verschiedener Moleküle an einer TiO_2 $\langle 110 \rangle$ Fläche [19]	19
Abbildung 3.6:	Aufspaltung der Energieniveaus als Funktion des Kernabstandes	21
Abbildung 3.7:	Fermifunktion, Zustandsdichte und Elektronenverteilung bei $T > 0$ K	22
Abbildung 3.8:	Zustandsdichte (z), Elektronen (n) und Löcherdichte (p) in einem dotiertem Halbleiter	24
Abbildung 3.9:	Lebensdauer eines Elektron-Loch-Paar in Abhängigkeit von der Lage des Fermi-Niveau	26
Abbildung 3.10:		27
Abbildung 3.11:		27
Abbildung 3.12:		27
Abbildung 3.13:	Bandstruktur für stoichiometrisches und nichtstoichiometrisches Titandioxid	28
Abbildung 3.14:	Bandverbiegung bei einem n-Halbleiter in Abhängigkeit von der Oberflächenladung	29
Abbildung 3.15:	Chemisorption von einem Gas (Akzeptor) an einer n-Halbleiteroberfläche, vor und nach der Adsorption	30
Abbildung 3.16:	Reaktionsschema der NO_3 -Bildung an belichtetem Titandioxid	32
Abbildung 3.17:	Reaktionschema der NO_3 -Bildung an belichtetem Titandioxid im Bändermodell	32
Abbildung 4.1:	Schematischer Aufbau eines Modellgasmessplatzes	34
Abbildung 4.2:	Plattenreaktor mit aufgesetztem Lampengehäuse	35
Abbildung 4.3:	Rußspuren auf einer beschichteten Platte	36
Abbildung 4.4:	Schwärzungsgrad der Platte	36
Abbildung 4.5:	Darstellung der Transmission für verschiedene Langpassfilter	37
Abbildung 4.6:	Darstellung der spektralen Verteilung der Intensität für eine UV-Lampe HPA 400	38
Abbildung 4.7:	Darstellung der Lampenspektrums bei Einsatz verschiedener Langpassfilter	39
Abbildung 4.8:	Lichtverteilung für 315 –400nm auf der Katalysatorplatte, HPA 400, $d=10\text{cm}$	41
Abbildung 4.9:	IR-Absorptionsspektrum von NO	44
Abbildung 5.1:	Darstellung der Messwerte einer Materialscreeningmessung am Beispiel des Titandioxides P25	47
Abbildung 5.2:	Adsorptionsisotherme für Sauerstoff an 9428/1, $T=308$ K	50
Abbildung 5.3:	Adsorptionsisotherme für Stickstoff-monoxid an 9428/1, $T=308$ K	50
Abbildung 5.4:	Adsorptionsisotherme für Propan an 9428/1, $T=308$ K	51
Abbildung 5.5:	Adsorptionsisotherme für Butan an 9428/1, $T=308$ K	51
Abbildung 5.6:	Adsorptionsisotherme für Propen an 9428/1, $T=308$ K	52
Abbildung 5.7:	Auftragung des adsorbierten Volumens Stickstoffmonoxid an Titandioxid ($90\text{m}^2/\text{g}$) als Funktion der Zeit bei einem Gleichgewichtsdruck von 800 mbar, $T = 373$ K	54

Abbildung 5.8:	Adsorptionsisotherme für Stickstoffmonoxid an Titandioxid (90 m ² /g), T= 373 K	54
Abbildung 5.9:	Adsorptionsisotherme für NO an TiO ₂ (300 m ² /g) bei unterschiedlichen Lichtintensitäten	55
Abbildung 5.10:	Abhängigkeit der maximal adsorbierten Stoffmenge von der Lichtintensität	56
Abbildung 5.11:	Abhängigkeit der Adsorptionskoeffizienten für die Photosorption von der Lichtintensität	57
Abbildung 5.12:	Adsorptionsisotherme für NO an Titandioxid (300 m ² /g), T= 333 K, bei unterschiedlicher Messzeit	58
Abbildung 5.13:	Instationäre Adsorption von NO an TiO ₂ (300 m ² /g), T=333 K	60
Abbildung 5.14:	Belegte Fläche bei einer instat. Adsorption von NO an TiO ₂ (300m ² /g),T=333K	60
Abbildung 6.1:	Photokatalytische Reaktion an einem Katalysatorkorn	63
Abbildung 6.2:	Korngrößenverteilungen für unterschiedlich dispergierte Titandioxide (gem. Fa. Degussa)	64
Abbildung 6.3:	Konvertierungsraten bei unterschiedlich dispergierten Titandioxiden	65
Abbildung 6.4:	Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die NO _x -Konversion	66
Abbildung 6.5:	Umsatz und oberflächenspezifischer Umsatz für Aluminium-dotiertes TiO ₂	67
Abbildung 6.6:	Umsatz und oberflächenspezifischer Umsatz für Eisen-dotiertes TiO ₂	68
Abbildung 6.7:	Umsatz und oberflächenspezifischer Umsatz für Silicium-dotiertes TiO ₂	69
Abbildung 6.8:	Umsatz und oberflächenspezifischer Umsatz für Zirkonium-dotiertes TiO ₂	69
Abbildung 6.9:	Umsatz und oberflächenspezifischer Umsatz für Alkalimetall-dotiertes TiO ₂	70
Abbildung 6.10:	Umsatz und oberflächenspezifischer Umsatz für Erdalkalimetall-dotiertes TiO ₂	71
Abbildung 6.11:	Umsatz und oberflächenspezifischer Umsatz für Metall-dotiertes TiO ₂	72
Abbildung 7.1:	Wellenlängenabhängigkeit des umgesetzten Stoffanteils NO und NO ₂ an TiO ₂ (300 m ² /g)	73
Abbildung 7.2:	Wellenlängenabhängigkeit des umgesetzten Stoffanteils NO _x und Propen an TiO ₂ (300 m ² /g)	74
Abbildung 7.3:	Wellenlängenabhängigkeit des relativen umgesetzten Stoffanteils NO _x und Propen an TiO ₂ (300 m ² /g)	75
Abbildung 7.4:	Vergleich des relativen, umgesetzten Stoffanteils Propen mit der Absorption bei verschiedenen Wellenlängen für TiO ₂ (300 m ² /g)	76
Abbildung 7.5:	Absorptionskurven verschiedener Materialien	78
Abbildung 9.1:	Änderung der Reaktorkonzentration und des umgesetzten Stoffanteil mit der Reaktorlänge, TiO ₂ , 90 m ² /g, T=373 K	85
Abbildung 9.2:	Abhängigkeit der Quasi-Reaktionsgeschwindigkeit von der Reaktorlänge, TiO ₂ , 90 m ² /g, T=373K	86
Abbildung 9.3:	Änderung der NO _x -Reaktionsgeschwindigkeit mit der mittleren Propenkonzentration, TiO ₂ , 90 m ² /g, T=373 K	87
Abbildung 9.4:	Darstellung des umgesetzten Stoffanteils für unterschiedliche Reaktorflächen, TiO ₂ , 90 m ² /g, T=373 K	88
Abbildung 9.5:	Änderung des Umsatzes und umgesetzten Stoffanteils in Abhängigkeit vom Volumenstrom, TiO ₂ , 90 m ² /g, T=333 K	89

Abbildung 9.6:	Quasi-Reaktionsgeschwindigkeit für verschiedene Volumenströme, TiO ₂ , 90 m ² /g, T=333K	90
Abbildung 9.7:	Umgesetzter Stoffanteil und Quasi-Reaktionsgeschwindigkeit für verschieden Volumenströme, ZrO ₂ doped TiO ₂ , 90 m ² /g, T=373 K	91
Abbildung 9.8:	Umgesetzter Stoffanteil und Reaktionsgeschwindigkeit für verschieden Volumenströme, Pt/TiO ₂ , 90 m ² /g, T=373K	91
Abbildung 10.1:	Darstellung des NO _x -Umsatzes und der Selektivität für unterschiedliche Propenkonzentrationen im Reaktorablauf, 250 ml/min	95
Abbildung 10.2:	Darstellung des NO _x -Umsatzes und der Selektivität für unterschiedliche Propenkonzentrationen im Reaktorablauf, 500 ml/min	95
Abbildung 10.3:	Darstellung des NO _x -Umsatzes und der Selektivität für unterschiedliche Propenkonzentrationen im Reaktorablauf, 1000 ml/min	95
Abbildung 10.4:	NO _x -Umsätze für verschiedene Materialien in Abhängigkeit des Propengehalts im Reaktor	97
Abbildung 10.5:	Oberflächenspezifische NO _x -Umsätze für verschiedene Materialien in Abhängigkeit des Propengehalts im Reaktor	98
Abbildung 10.6:	Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit und oberflächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit für NO _x bei verschiedenen Propenkonzentrationen an Titandioxid	99
Abbildung 10.7	Darstellung des Umsatzes an NO _x und Kohlenwasserstoff für verschiedene Stoffmengenanteile Propen, Propan und Butan im Reaktor, F605	101
Abbildung 10.8:	NO _x -Umsatz bei verschiedenen Stoffmengenanteilen Propen, Propan und Butan im Reaktor, TiO ₂ 76 m ² /g	102
Abbildung 10.9:	NO _x -Umsatz bei verschiedenen Stoffmengenanteilen Propen und Butan im Reaktor, TiO ₂ 90 m ² /g	103
Abbildung 10.10:	NO _x -Umsätze in Abhängigkeit des Stoffanteiles Propen für verschiedene dotierte Materialien	104
Abbildung 10.11:	NO _x -Umsatz in Abhängigkeit von dem Stoffanteil Kohlenwasserstoff, Rh-doped TiO ₂	105
Abbildung 11.1:	Darstellung des Umsatzes an NO _x bei verschiedenen Zeolith-Zuschlägen, TiO ₂ 90 m ² /g	110
Abbildung 11.2:	Darstellung des Umsatzes an Propen bei verschiedenen Zeolith-Zuschlägen, TiO ₂ 90 m ² /g	110
Abbildung 11.3:	Zeitliche Darstellung des Umsatzes an NO _x bei einer Mischung TiO ₂ / Zeolith 3	112
Abbildung 11.4:	Darstellung der Adsorptionsisotherme für NO, Propen und Propan am Zeolith 1	113
Abbildung 11.5:	Darstellung der Adsorptionsisotherme für NO, Propen und Propan am Zeolith 3	114
Abbildung 11.6:	Darstellung des Umsatzes an NO _x für verschiedene Stoffanteile Butan (Reaktorablauf) bei einer Mischung TiO ₂ / Zeolith 3	116
Abbildung 12.1:	Darstellung des NO _x -Umsatzes in Abhängigkeit vom Stoffanteil Propan für verschiedene Beschichtungsmengen, TiO ₂ 90 m ² /g	117
Abbildung 12.2:	Darstellung des NO _x -Umsatzes in Abhängigkeit von der Beschichtungsmenge für verschiedene Stoffanteile Propan	118
Abbildung 13.1:	Sauerstoffabhängigkeit des NO _x -Umsatzes, Zr-doped TiO ₂ , T=373 K	119

Abbildung 13.2:	NO ₂ Anteils in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils, Zr-doped TiO ₂ , T=373 K	120
Abbildung 13.3:	Darstellung des NO _x - und Propan-Umsatzes in Abhängigkeit von dem Stoffanteil Sauerstoff	122
Abbildung 13.4:	Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration	122
Abbildung 13.5:	Umgesetzte Stoffanteile NO, N ₂ O und NO ₂ in Abhängigkeit von dem Stoffanteil Sauerstoff	123
Abbildung 14.1:	Darstellung des NO _x -Umsatzes als Funktion der Wasserkonzentration (verschiedene Materialien)	125
Abbildung 14.2:	Darstellung des NO _x -Umsatzes in Abhängigkeit vom Wasseranteil bei 100°C und 200°C	126
Abbildung 14.3:	Darstellung der NO ₂ und N ₂ O-Selektivität bezogen auf die NO-Umsetzung in Abhängigkeit vom Wassergehalt bei 100°C und 200°C	127
Abbildung 14.4:	NO _x -Umsatz in Abhängigkeit von dem Stoffanteil Propen am Reaktorausgang bei verschiedenen Wassergehalten, T=373 K	128
Abbildung 14.5:	Darstellung des umgesetzten Stoffmengenanteils Propen in Abhängigkeit von Stoffanteil Propen am Reaktorausgang in bei verschiedenen Wassergehalten	129

A.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1:	Abgasgrenzwerte (EURO-Normen)	5
Tabelle 4.1:	Strahlungsintensität der HPA 400 bei verschiedenen Filtern	39
Tabelle 5.1	Ergebnisse der NO Adsorption an TiO ₂ bei unterschiedlichen Intensitäten	55
Tabelle 5.2	Ergebnisse der NO Adsorption an TiO ₂ bei unterschiedlichen Intensitäten	58
Tabelle 7.1	Vergleich der Filterwellenlängen $\lambda_0^{\text{C}_3\text{H}_6}$ für verschiedene dotierte Titandioxide (I)	77
Tabelle 7.2	Vergleich der Filterwellenlängen $\lambda_0^{\text{C}_3\text{H}_6}$ für verschiedene dotierte Titandioxide (II)	77
Tabelle 7.3	Vergleich der Filterwellenlängen $\lambda_0^{\text{C}_3\text{H}_6}$ für verschiedene Titandioxide	78
Tabelle 8.1:	Ergebnisse des Materialscreenings für mit Platin imprägnierte Titandioxide	82
Tabelle 9.1	Vergleich der maximalen Quasi-Reaktionsgeschwindigkeiten	92
Tabelle 10.1 :	Tabellarische Darstellung der oberflächenspezifischen Umsätze für verschiedene Materialien	98
Tabelle 11.1 :	Ergebnisse der Modellgasmessungen (Titandioxid mit Zuschlägen eines Zeolithen)	108
Tabelle 11.2 :	Ergebnisse der Modellgasmessungen bezogen auf die Dunkelreaktion für das System Titandioxid / Zeolith	108
Tabelle A.1	Ergebnisse der Modellgasmessungen, Messplatz mit Massenspektrometer	141
Tabelle A.2	Ergebnisse der Modellgasmessungen, Messplatz mit FTIR-Spektrometer	142