

Einsatz von Photokatalysatoren bei der Reinigung von Kraftfahrzeugabgasen

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Ilka Hasse
geboren am 3. April 1967 in Peine

2004

Referent:
Korreferent:
Tag der mündlichen Prüfung:

Prof. Dr. Hesse
Priv.-Dozent Dr. Hitzmann
16.12.03

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1999 bis Oktober 2003 bei der Volkswagen AG in der Forschung und Entwicklung in Wolfsburg und am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Prof. Dr. D. Hesse angefertigt. Ihm möchte ich an dieser Stelle herzlich danken für die Überlassung des interessanten Themas, die hilfreichen Diskussionen und sein reges Interesse an dem Projekt. Herrn Priv.-Doz. Dr. B. Hitzmann möchte ich für die Übernahme des Korreferates danken.

Bei der Volkswagen AG möchte ich mich für die Ermöglichung dieses Forschungsprojektes bedanken. Für die gute Zusammenarbeit und die Unterstützung möchte ich mich bei Werner Engeler, Maylis, Olaf und Thomas sowie der gesamten ET8 insbesondere bei Ralf bedanken. Mein besonderer Dank gilt Wolfgang, dem Motorprüfstandsfahrer in Halle 72a.

Den Firmen Corning in Kaiserslautern, JM in London, OMG in Hanau und Osram in München danke ich für die Unterstützung und die zahlreichen Materialproben.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Herrn Prof. Dr. D. Hesse danke ich für das freundliche Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit. Danke Andreas, für die Geduld die Du mit mir hattest.

Meinen Eltern und meinem Bruder danke ich für eine intakte Familie ohne die jegliche Grundlage für mein Studium gefehlt hätte.

Danke Peter! Danke für viele Tassen Capu, die gelegentliche Ablenkung vom Streß des Tages und ganz besonders für Deinen seelischen Beistand. Gut, dass es Dich gibt.

Dank auch an Dr. Broßheit, der nicht ganz unschuldig daran ist, dass ich nach abgeschlossener Ausbildung doch noch studieren gegangen bin: „Wenn Du nicht gehst - wer dann?“

Nicht weil es schwer ist wagen wir es nicht,
sondern weil wir es nicht wagen ist es schwer!

Seneca

Schwierigkeiten sind dazu da an ihnen zu wachsen!

Wo diese Erkenntnis herkommt kann ich nicht sagen,
aber ich habe diesen Spruch das erste- und häufigemal
von meiner Grundschullehrerin gehört und er hat mich
mein Leben lang begleitet. Danke!

Abstract

Einsatz von Photokatalysatoren bei der Reinigung von Kraftfahrzeugabgasen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die photokatalytische NO_x-Reduktion vom Labormaßstab auf den Pkw umgesetzt. Es wurde dazu ein Tauschkatalysator gebaut, in den ein Strahler mit Reflektor sowie ein beschichteter Monolith eingebaut wurde.

Es wurden Abgasmessungen am Rollenprüfstand durchgeführt, um festzustellen, ob die Leistung, die der Strahler benötigt, den Kraftstoffverbrauch erhöht.

Dann wurden Messungen zur Bestimmung der Verteilung der Belichtungsstärke im Monolith und an seiner Stirnfläche durchgeführt. Darauf basierend wurde für Motorprüfstandsversuche ein Monolith geeigneter Geometrie ausgewählt.

Dieser Monolith wurde mit dem Photohalbleiter Titandioxid der Anatas-Modifikation beschichtet und im Synthesegas vor und nach dem Motorprüfstandsversuch auf seine Funktion hin getestet. Es wurden zusätzlich mikroskopische Untersuchungen durchgeführt, um den Zustand der Beschichtung vor und nach dem Motorprüfstandsversuch zu beurteilen.

Schließlich wurden Messungen am Motorprüfstand zur photokatalytischen NO_x-Reduktion zur Abgasnachbehandlung mit Diesellabgas durchgeführt.

Es wurde festgestellt, dass das im Labor sowohl an einem Plattenreaktor als auch an einem Monolith funktionierende System unter Realbedingungen im Diesellabgas keinen NO_x-Umsatz zeigte. Die HC-Oxidation zeigte am Motorprüfstand im Diesellabgas im Vergleich mit dem Laborsystem eine verringerte Aktivität. Gründe hierfür werden aufgezeigt.

Stichworte: Abgasnachbehandlung, photokatalytische NO_x-Reduktion, Titandioxid

Abstract

Use of photocatalysts for diesel exhaust gas cleaning

Within the scope of this thesis it was tried to scale up the photocatalytical NO_x-reduction from laboratory scale to dimensions of passenger cars. Therefore an exchangeable case was built for the catalyst which can contain a bulb with reflector and a coated monolith.

To show whether the power of the bulb has an influence on a cars fuel consumption the emissions were measured during the driving cycle.

Then measurements were taken to determine the distribution of the light intensity within the monolith and on its front surface. Based on this data a monolith with useful geometries was chosen for engine tests on the test bench.

This monolith was coated with the photo semiconductor titanium dioxide in anatas modification and tested in a diesel exhaust like gas mixture before and after the engine tests. To take a deeper look at the state of the coating examinations with a microscope were done also before and after the engine tests.

Finally engine tests on the test bench were done using the photocatalytic NO_x-reduction for a diesel exhaust after treatment.

It is demonstrated that the photocatalytic system shows no NO_x-conversions under real diesel conditions although it is good working in the laboratory with a plate reactor as well as with a monolith in a diesel exhaust like gas mixture. Compared with the laboratory system the HC-oxidation shows less activity in diesel exhaust. Possible reasons were presented in this thesis.

Keywords: exhaust after treatment, photocatalytic NO_x reduction, titanium dioxide

I. Inhaltsverzeichnis

I.	Inhaltsverzeichnis -----	VII
1.	Einleitung und Problemstellung -----	1
2.	Theoretischer Hintergrund -----	6
2.1.	Dieselabgaszusammensetzung -----	6
2.1.1.	Kohlenmonoxid -----	6
2.1.2.	Kohlenwasserstoffe -----	6
2.1.3.	Stickoxide -----	7
2.1.4.	Partikel -----	10
2.1.5.	Schwefeldioxid -----	12
2.1.6.	Kohlendioxid und Kraftstoffverbrauch -----	12
2.2.	Möglichkeiten zur Reduzierung von Dieselabgasemissionen -----	15
2.2.1.	Dieseloxidationskatalysatoren zur Oxidation von CO und HC --	15
2.2.2.	NOx-Speicherkatalysatoren -----	17
2.2.3.	SCR, DeNOx und verwandte Systeme -----	18
2.2.4.	Diesel Partikel Filter (DPF) und kombinierte Systeme zur Abgasreinigung -----	21
2.2.5.	DPNR-System eine Kombination aus NO-Speicherkatalysator und DPF -----	23
2.2.6.	Nachteile der beschriebenen Abgasnachbehandlungsmethoden -	24
2.3.	Theoretische Grundlagen -----	26
2.3.1.	Prinzip der Photokatalyse -----	26
2.3.2.	Titandioxid, Modifikationen und Eigenschaften -----	28
2.3.3.	Die photokatalytische NOx-Reduktion -----	30
3.	Experimenteller Teil -----	41
3.1.	Auslegung eines Photokatalysators zum Einsatz im Pkw -----	41
3.1.1.	Bedingungen zur Auslegung eines Photokatalysators zum Einsatz im Pkw -----	41
3.1.2.	Lichtintensitätsmessung-----	46
3.1.3.	Die Lampen-Reflektoreinheit -----	48
3.1.4.	Motor- und Rollenprüfstand -----	50
3.2.	Vorbereitende Berechnungen und Messungen -----	52
3.2.1.	Leistungsmessung am Rollenprüfstand -----	52
3.2.2.	Bestimmung der Verteilung der Belichtungsstärke im Monolith	54
3.2.3.	Geschwindigkeitsverteilung von Fluidteilchen im Tauschkatalysator -----	72
3.3.	Ergebnisse und Diskussion -----	78
3.3.1.	Mikroskopische Untersuchung eines beschichteten Monolithen vor seinem Einsatz am Motorprüfstand -----	78
3.3.2.	Überprüfung der Funktion des Photokatalysators mit Synthesegas vor seinem Einsatz am Motorprüfstand -----	80
3.3.3.	Versuche am Motorprüfstand -----	82
3.3.4.	Mikroskopische Untersuchung eines beschichteten Monolithen nach Einsatz am Motorprüfstand -----	105
3.3.5.	Überprüfung der Funktion des Photokatalysators mit Synthesegas nach Einsatz am Motorprüfstand -----	113
3.4.	Zusammenfassung -----	115
II.	Literaturverzeichnis -----	117

III.	Abbildungsverzeichnis -----	123
IV.	Tabellenverzeichnis -----	129
V.	Abkürzungen -----	130
A	Anhang -----	A I

1. Einleitung und Problemstellung

Die Grenzwerte für die Emissionen von Pkw sollen auch innerhalb der nächsten Jahre weiter gesenkt werden. Daher müssen die Automobilfirmen immer neue Anstrengungen unternehmen, um neue Fahrzeuge mit einer wirkungsvollen Abgasreinigung zu entwickeln. Für Ottomotoren ist dies mit Hilfe des Drei-Wege-Katalysators bereits weitgehend gelungen. Nun sollen Dieselmotoren umweltfreundlicher werden. Zwar sind Dieselmotoren sparsam im Verbrauch, doch die bei der Verbrennung entstehenden Stickoxide verursachen ein Dilemma: je niedriger der Verbrauch desto mehr Stickoxide entstehen.

Die Straßenverkehrs-Zulassungsordnung (StVZO) schreibt für die Typzulassung neuer Kraftfahrzeuge und das Abgasverhalten in Betrieb befindlicher Kfz die Einhaltung bestimmter Emissionsgrenzwerte für die Komponenten Kohlenmonoxid (CO), Stickstoffoxide (NO_x), flüchtige organische Verbindungen (HC) und Partikel vor. Dabei ist die Typzulassung von Pkw einheitlich auf einen Rollen-Prüfstandtest (neuer Europatest, MVEG-Test) zu beziehen. [10]

Der europäische Pkw-Abgastestzyklus (MVEG) wird auf Rollenprüfständen, die wie in Abbildung 1.01 skizziert ausgestattet sind, unter definierten Betriebsbedingungen gefahren.

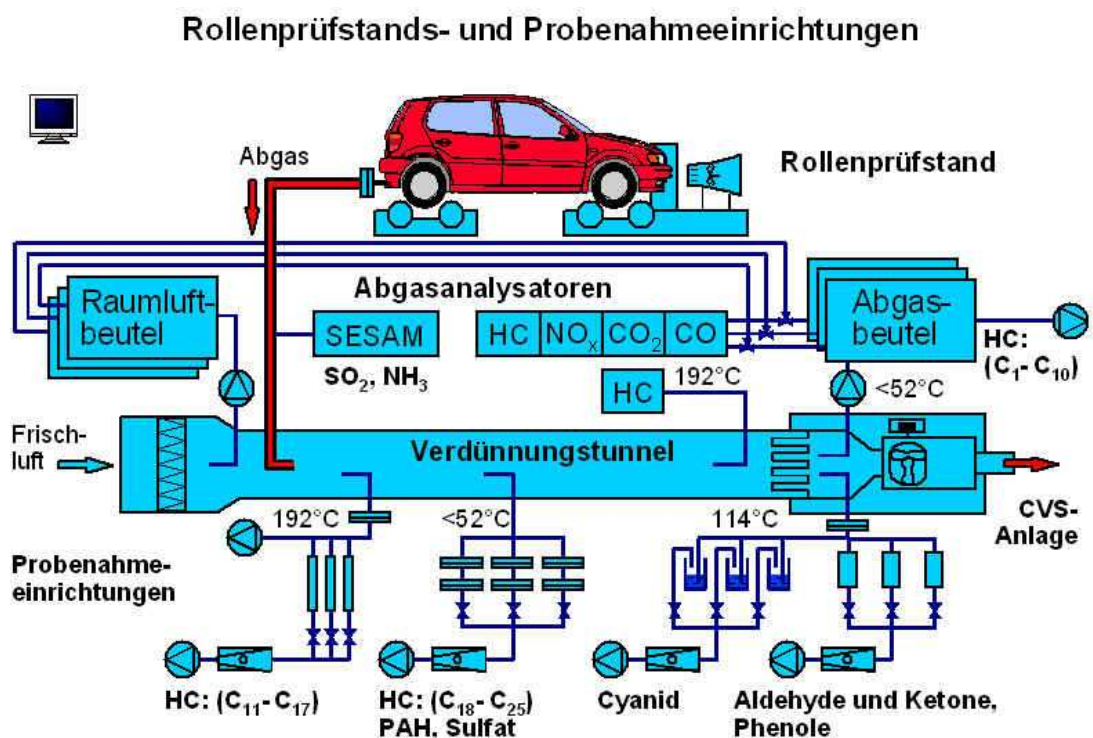


Abbildung 1.01: Rollenprüfstand zur Abgasmessung [15]

Das beim Fahren des Testzyklus emittierte Abgas wird mit gefilterter Frischluft verdünnt und mit einem konstanten Volumen abgesaugt. Ein Teil der Abgasprobe wird dann über Filter geleitet. Zur Bestimmung der Partikel werden die beladenen Filter nach Lagerung unter definierten Bedingungen ausgewogen. Direkt aus dem Verdünnungstunnel können die verschiedenen langkettigen Kohlenwasserstoffe mit mehr als 10 Kohlenstoffatomen bestimmt werden. So sind auch Aromaten und teiloxidierte organische Verbindungen bestimmbar. Der andere Teil des verdünnten Abgases wird in Abgasbeutel geleitet. Daraus werden zur Analyse von kurzen Kohlenwasserstoffen (weniger als 10 Kohlenstoffatomen), NO_x , CO_2 und CO Proben entnommen.

Der gesamte Fahrzyklus des MVEG besteht, wie man Abbildung 1.02 entnehmen kann, aus 40 Sekunden Vorlaufzeit („Heutiges Verfahren“ Abbildung 1.02), einem Stadtzyklus (ECE), der viermal gefahren wird und einem Außerorts-Zyklus (EUDC), der einmal durchfahren wird. Insgesamt dauert der Test 1220 Sekunden bei einer Fahrstrecke von 11,007 Kilometern mit einer maximalen Geschwindigkeit von 50 km/h im ersten Teil und 120 km/h im zweiten Teil. [17]

Ab der Grenzwertstufe EU III, die im Jahr 2000 eingeführt wurde, ist ein modifizierter Test („Zuk. Verfahren“ in Abbildung 1.02) vorgeschrieben, der im Gegensatz zu früheren Verfahren die Kaltstartphase voll berücksichtigt und eine teilweise Verschärfung der Grenzwerte bedeutet. [10]

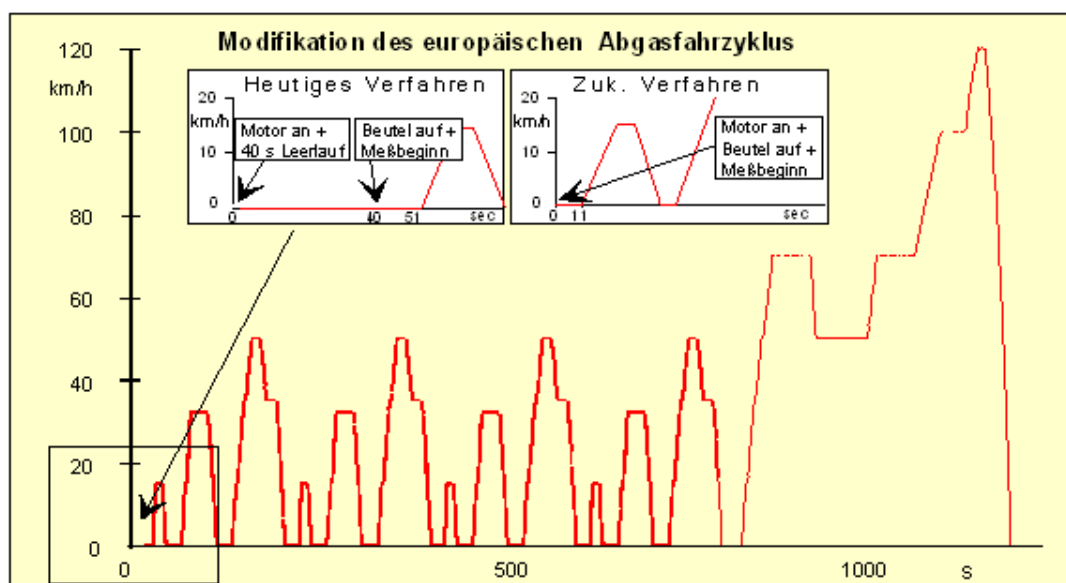


Abbildung 1.02: MVEG-Fahrzyklus am Rollenprüfstand [16]

Bis zum Jahr 2000 war die Emission von NO_x und HC als Summenwert aus beiden Schadstoffen limitiert. Erst ab EU III ist NO_x für sich geregelt. [9] Derzeit erlaubt die in Europa geltende EU III Norm für Diesel-Pkw Stickoxid- und Kohlenwasserstoff-Emissionen von insgesamt 0,56g/km. Zum Jahr 2005 soll der Grenzwert auf 0,3g/km erniedrigt werden.

Zudem soll auch für das Jahr 2005, als freiwillige Verpflichtung der deutschen Automobilhersteller, der Flottenverbrauch ihrer Neufahrzeuge um 25% bezogen auf das Jahr 1990 abgesenkt werden. Auf europäischer Ebene hat der europäische Automobilverband ACEA in 1995 ebenfalls eine Zusage abgegeben, im Jahr 2008 den durchschnittlichen CO_2 -Ausstoß der Neufahrzeuge auf 140g/km CO_2 zu reduzieren. Dieses entspricht ebenfalls einer 25%igen Minderung.

Durch den Einsatz von Oxidationskatalysatoren in sauerstoffreichen Abgasen ist keine Entstickung und Verminderung des Partikelausstoßes die eine weitere Problematik des Dieselmotors darstellt, möglich.

Die europaweit für 2005 beschlossenen bzw. angestrebten Abgasgrenzwerte für Pkw sind in der Abbildung 1.03 zusammengestellt.

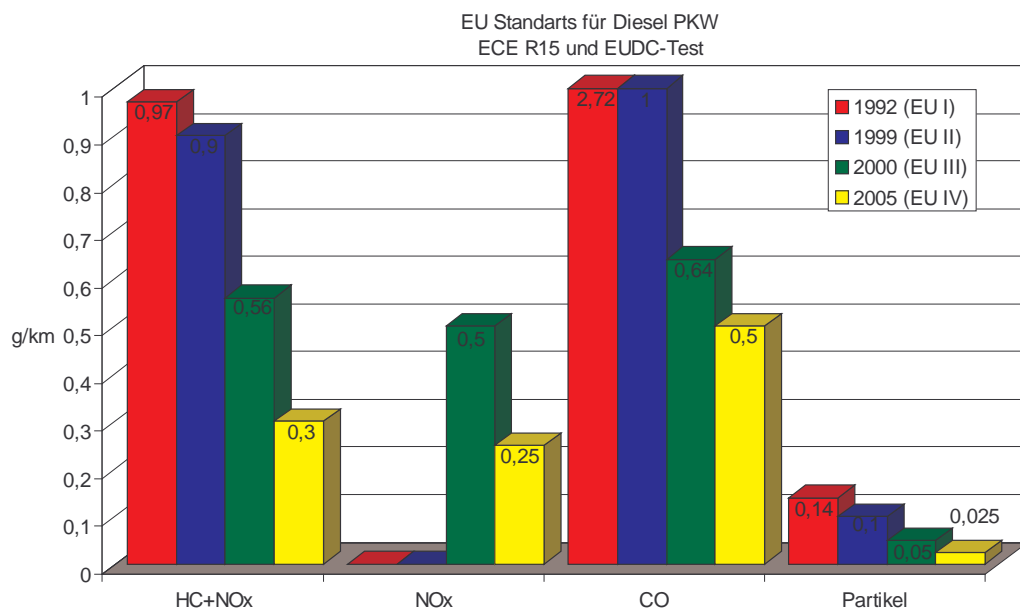


Abbildung 1.03: Abgasgrenzwerte für Diesel-Pkw in der EU [9]

Für neu zugelassene Ottomotor-Pkw sind ab dem Jahr 2000 On-Board-Diagnose-Systeme verpflichtend, die die Funktion der Abgasreinigungsverfahren

gewährleisten. Für neu zugelassene Diesel-Pkw gilt diese Vorschrift ab 2003. Für leichte Nutzfahrzeuge orientieren sich die Grenzwerte an denen für Pkw; bei schwereren Fahrzeugen sind jedoch etwas höhere Werte zulässig. [10]

Auch in den USA gibt es vergleichbare Vorschriften mit ähnlichen oder sogar noch schärferen Limitierungen.

Bei der Einhaltung der Grenzwerte der NO_x -Emission ergibt sich folgende Problematik: Der bei Ottomotoren bewährte Drei-Wege-Katalysator funktioniert nicht beim Mager- und Dieselmotor, da sie den Kraftstoff mit hohem Luftüberschuss verbrennen und Sauerstoff im Abgas die katalytische Zersetzung der Stickoxide behindert. Die höhere Luftmenge bedingt auch niedrigere Abgastemperaturen, die sich negativ auf die Wirksamkeit des Katalysators auswirken. Ein Ottomotor erreicht im Leerlauf Abgastemperaturen von 550 bis 750°C und in der Volllast ca. 900°C, während ein Dieselmotor im Leerlauf 100 bis 200°C im Volllastbereich etwa 500°C erreicht.

Als vielversprechend, für die Reduzierung der NO_x -Emissionen bei Dieselfahrzeugen werden derzeit unter anderem Abgasnachbehandlungssysteme diskutiert, die auf der Niedertemperaturplasma-Technologie oder auf der heterogenen Photokatalyse basieren.

Grundidee der plasmainduzierten Abgasreinigung bei niedriger Temperatur ist folgendes Verfahren: Abgas wird in einen Reaktor geleitet, in dem ein nicht-thermisches Plasma durch Stöße mit hochenergetischen Elektronen Radikale erzeugt. Durch diese reaktionsfreudigen Molekül-Bruchstücke werden chemische Prozesse ausgelöst bei denen bevorzugt Schadstoffe angegriffen werden. Zur Beseitigung der Kohlenwasserstoffe können Sauerstoff- oder Hydroxid-Radikale dienen. Durch diese Radikale wird eine Oxidation zu CO_2 und Wasser eingeleitet. Zur Reduktion von Stickoxid zu Stickstoff und Sauerstoff sind Stickstoff-Radikale nötig. Es zeigt sich, dass diese plasmainduzierte Reduktion von Stickoxiden gerade in Abgasen mit viel Sauerstoff und Wasser nicht ohne weiteres funktioniert. Prozesse, die mit Sauerstoffatomen oder Hydroxid-Radikalen starten, überwiegen gegenüber denen, bei denen Stickstoff-Radikale angeboten werden. Als Reaktionsprodukt des NO tritt deshalb vor allem NO_2 auf: Das Plasmaverfahren baut diesen Schadstoff also nicht zu Stickstoff und Sauerstoff ab, sondern liefert höhere Oxidationsprodukte. [11] [12] [13]

Eine andere Alternative ist die heterogene Photokatalyse. Als katalytisch aktive

Substanz können Halbleitermaterialien wie beispielsweise ZnO, MoO₃ oder TiO₂ genutzt werden. Bei Bestrahlung mit UV-Licht, dessen Energie größer ist als die Bandlückenenergie, werden Elektronen-Loch-Paare generiert, die Redoxreaktionen in Gang setzten, welche im günstigsten Fall zur Totaloxidation der Schadkomponenten und zur Reduktion der NO_x-Spezies führt. [14]

Problematisch ist allerdings noch die Realisierung eines solchen Abgasreinigungssystems, da es bisher kaum Erfahrungen über die Möglichkeiten der technischen Realisierung solcher Anlagen gibt.

Gerade im Pkw liegen spezielle Anforderung vor. Wichtig in diesem Zusammenhang ist die mechanische Festigkeit der Anlage. Speziell bei Verwendung einer Lampe mit Reflektor ist es notwendig diese bruchstabil in der Abgasanlage zu lagern. Ein weiteres Problem ist der eingeschränkte Bauraum unter dem Fahrzeug. Es muss eine möglichst große Katalysatoroberfläche, ausreichend beleuchtet und unter dem Fahrzeug untergebracht werden. Wünschenswert wäre auch, dass das System sofort arbeitet, wenn man es einschaltet. Die Lampe sollte möglichst schnell ihre Betriebstemperatur erreichen, damit die Schadstoffreduzierung im Abgas unverzüglich beginnt.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wird daher der Frage nachgegangen, ob der Einsatz eines Photokatalysators zur Abgasreinigung an einem Diesel-Pkw geeignet ist. Als Katalysatormaterial wird dabei TiO₂ in der Anatas Modifikation eingesetzt, weil über dieses Material relativ viele Aussagen vorliegen. Der im Rahmen der Untersuchungen entwickelte Katalysator wird mit Abgas beaufschlagt, das von einem Pkw-Dieselmotor stammt, der auf einem Motorprüfstand betrieben wird.

Um der Aktualität des Themas: „Abgasnachbehandlung“ gerecht zu werden, wurden insbesondere die Diskussionen zu den Abgasreinigungsverfahren im Internet berücksichtigt.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1. Diesellabgaszusammensetzung

Diesellabgase setzen sich aus einer Vielzahl von Komponenten, größtenteils harmlosen Stoffen, wie etwa gasförmigem Stickstoff und Wasserdampf, zusammen. Der Anteil der Hauptschadstoffe Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC) und Stickoxide (NO_x) beträgt bei Fahrzeugen ohne Katalysator etwa ein Prozent, mit Katalysator liegt er deutlich darunter. Dieser Prozentsatz ist für ein einzelnes Auto gering, aber bei der großen Anzahl verkaufter Autos summieren sich die Schadstoffe. Ein weiteres Problem schafft der mit rund 18 Prozent hohe Anteil an Kohlendioxid (CO₂), der zwar für den Menschen ungiftig ist, aber vermutlich Einfluss auf das Erdklima nimmt.

2.1.1. Kohlenmonoxid (CO)

Kohlenmonoxid ist ein geruchloses Gas, das bei Verbrennung unter Luftmangel, wie dies im Zylinder in gewissen Bereichen oft der Fall ist, entsteht. Da CO ein Atemgift mit einer hohen Affinität zum Hämoglobin im Blut ist, vermindert es den Sauerstofftransport und kann bei hohen Konzentrationen zum Tod durch Erstickten führen. Außerdem trägt es in mäßigem Umfang zur Bildung von bodennahem Ozon bei. Zu Beginn der Abgasgesetzgebung in den Siebziger- und Achtzigerjahren galt der Bekämpfung von Kohlenmonoxid großes Augenmerk. Heute stellt dieses Produkt der Luftmangelverbrennung bei der Entwicklung von Dieselmotoren kaum eine Hürde dar. Die Emission von CO ist bekanntermaßen prozessbedingt von Haus aus gering (Luftüberschussverbrennung). Ottomotoren mit nahezu stöchiometrischer Verbrennung brauchen Oxidationskatalysatoren, um die gesetzlichen Vorschriften im Fahrzeugbereich einzuhalten. CO ist heute normalerweise selbst in der Luft von Ballungszentren so gut wie kein Problem mehr. [2] [7] [9]

2.1.2. Kohlenwasserstoffe (HC)

Die Komponente HC ist ein Gemisch aus mehreren hundert Stoffen dazu gehören nicht nur Kohlenwasserstoffe sondern auch teiloxidierte organische Verbindungen. Von lufthygienischem Interesse sind insbesondere Aromaten, wie Benzol, Toluol, Xylol, und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sowie Aldehyde, wie beispielsweise Formaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein und Benzaldehyd. [10] Entsprechend unterschiedlich sind die Gerüche: Sie variieren von aromatisch bis stechend. Für die Auswirkung auf die menschliche Gesundheit gibt es eine ähnliche

Bandbreite. Manche HC besitzen, zumindest in hoher Konzentration, narkotisierende Wirkung. Andere reizen die Schleimhäute oder sind mehr oder weniger giftig. Bestimmte, sogenannte aromatische HC, wie etwa Benzol gelten als krebserregend. Von relevanter Bedeutung - bei üblichen atmosphärischen Konzentrationen - sind HC im Zusammenhang mit der Bildung von Smog. Die Leitsubstanz hierbei ist Ozon. [7] Wie man der Tabelle im Anhang 1 entnehmen kann, sind Ethen und Formaldehyd die HC-Komponenten mit dem prozentual höchsten Anteil im Dieselaabgas.

2.1.3. Stickoxide (NO_x)

Von den verschiedenen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen, die man kennt, spielen - was die Luftverschmutzung betrifft - vor allem Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2) eine große Rolle. Beide werden unter der Formel NO_x zusammengefasst und als Stickoxide oder nitrose Gase bezeichnet. Beide Gase (NO farblos, NO_2 rotbraun) sind überaus giftig. Stickoxide sind die Vorläufersubstanz für Sommersmog und sind auch mit für das Waldsterben verantwortlich. [7] In die Luft emittierte Stickoxide können mit der Luftfeuchtigkeit zu salpetriger Säure (HNO_2) und Salpetersäure (HNO_3) reagieren, die als Saurer Regen wieder auf die Erde zurückkommen.

Der Anteil der anthropogenen Stickoxidemissionen, der jenen natürlichen Ursprungs zumindest in industriell - urbanen Gebieten bei weitem übersteigt, stammt zum Großteil aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe bei hohen Temperaturen. Hauptverursacher ist der KFZ - Verkehr - abhängig von Fahrzeug, Fahrverhalten und Wartung. An zweiter Stelle stehen Kraftwerks - und Industriefeuerungsanlagen, der Rest kommt von Kleinverbrauchern bzw. Haushalten.

Die NO_x -Emissionen von Verbrennungsmotoren entstehen zum geringeren Teil durch Oxidation von Stickstoffverbindungen aus dem Kraftstoff. Der größte Anteil entsteht aber hauptsächlich durch Reaktion von Luft-Stickstoff und Luft-Sauerstoff bei hohen Temperaturen in den Brennkammern des Motors.[10]

Die Emission von Stickoxiden erfolgt überwiegend als NO . Nach Austritt in die Luft erfolgt die Umwandlung eines Teils des NO zu NO_2 . Die Oxidation des NO zu NO_2 geschieht in den ersten Minuten nach der Emission im wesentlichen durch zwei Mechanismen [18]:

1. durch direkte Reaktion mit Luftsauerstoff



2. durch Reaktion mit dem Ozon der Umgebungsluft



Im normalen Arbeitsbereich des Ottomotors ist bei stöchiometrischem Luft-Kraftstoff-Verhältnis (Luftzahl $\lambda = 1$) die Verbrennungstemperatur und damit die NO_x -Bildungsrate am höchsten (vergleiche Abbildung 2.01).

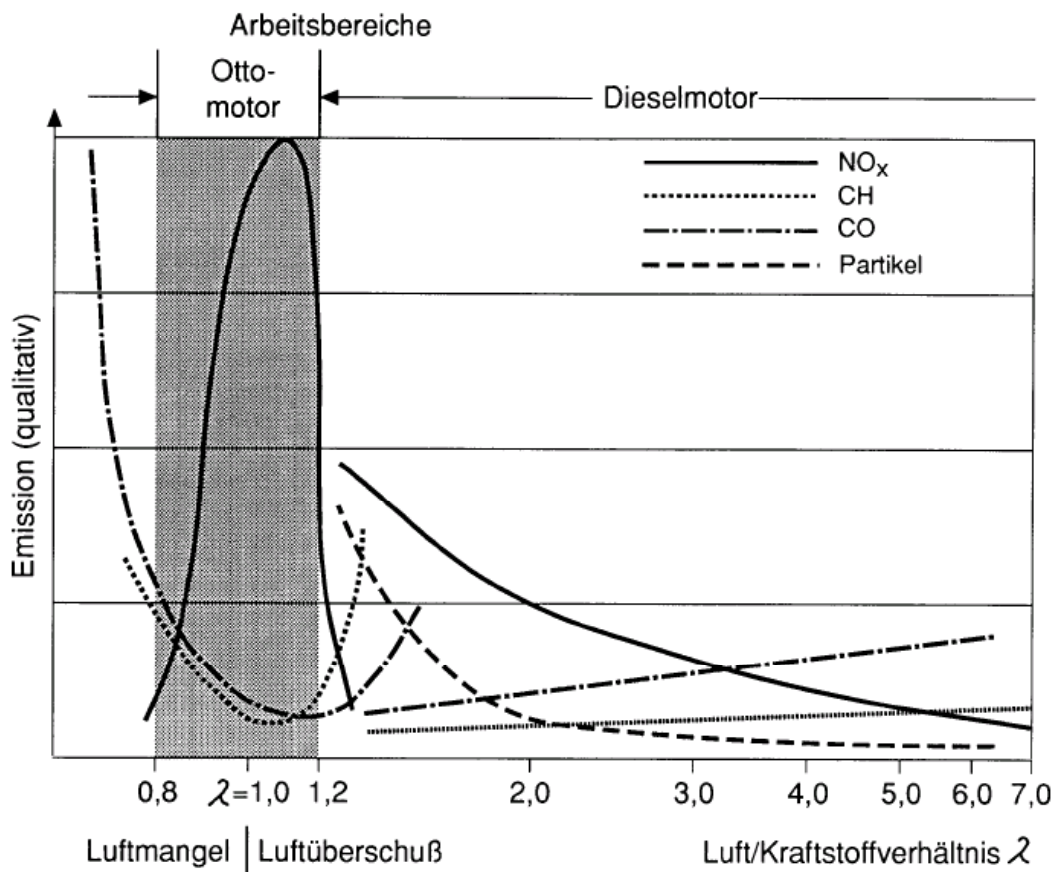


Abbildung 2.01: Vergleich der NO_x -, CH-, Partikel- und CO-Emissionen von Otto- und Dieselmotor [10]

Da Dieselmotoren im Gegensatz zu Ottomotoren mit Luftüberschuss betrieben werden und deshalb niedrigere Verbrennungstemperaturen aufweisen, emittieren sie bei vergleichbarer Leistung weniger CO, HC und NO_x als Ottomotoren (Abbildung 2.01).

Mit steigender Motordrehzahl nehmen auch die NO_x -Emissionen zu. Da mit erhöhter

Motordrehzahl die Verbrennungstemperatur und der Verbrennungsdruck steigen, verringern sich dabei anteilmäßig die Emissionen der nur teilweise "verbrannten" Komponenten Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe, die bevorzugt durch unvollständige Verbrennung des Gemisches und durch Flammenlöschung an Zylinder- und Kolbenwandzonen entstehen. [10]

Bei sehr hohen Motordrehzahlen und Fahrgeschwindigkeiten im Vollastbereich steigen allerdings wegen der häufig damit verbundenen "fetteren" Einstellung des Luft-Kraftstoffgemisches bei Ottomotoren ("Vollast-Anreicherung") die CO- und HC-Emissionen ebenso wie der streckenbezogene Kraftstoffverbrauch wieder deutlich an. Bei Diesel-Motoren sind die NO_x- und Rußemissionen im Vollastbereich am höchsten (Vergleiche Abbildung 2.01). [10]

Nachdem der Hauptverursacher der NO_x-Emissionen im Bereich des Kraftfahrzeugverkehrs zu suchen ist, sind als wirksamste Vermeidungsstrategien der Verzicht bzw. sparsamster Einsatz des Kraftfahrzeuges zu nennen. Der Einsatz eines Katalysators bewirkt zwar eine Verminderung der Emissionen, sorgt aber für keine Abnahme der NO_x-Immissionen. Bei Dieselmotoren wurde bislang mit innermotorischen Maßnahmen, wie später Einspritzzeitpunkt, Abgasrückführung und Einspritz- sowie Brennverlaufsformung, die Schadstoffemissionen reduziert. Die Maßnahmen zur innermotorischen Senkung der Stickoxidemissionen sind üblicherweise mit einem Ansteigen des Kraftstoffverbrauchs verbunden. Dies führt einerseits zu einem wirtschaftlichen Nachteil für den Fahrzeughalter, andererseits zu vermehrtem Ausstoß des Treibhausgases CO₂, welches bei gegebenem Kraftstoff direkt proportional zum Verbrauch ist. Deshalb muss danach getrachtet werden, den Ausstoß von Stickoxiden ohne Verbrauchserhöhung zu senken. Darüber hinaus gibt es eine Reihe technischer Gründe, niedrige Stickoxidemissionen bei gleichzeitig geringem Kraftstoffverbrauch zu realisieren. Dazu gehören die zusätzlichen thermischen Bauteilbelastungen durch die erhöhte Brennstoff-Energie. Sie führt zu mechanischen Problemen in den Bereichen Zylinderkopf, Kolben und Turbolader, und das Schmieröl ist höheren Belastungen ausgesetzt.

Künftige Abgasgrenzwerte bedingen die weitere Nachbehandlung des Abgases. Die Abbildung 2.02 zeigt gemessene Konvertierungsraten eines Drei-Wege-Katalysators gemäß A. Lowi und W.P.L. Carter [19] wie er zur Reinigung des Abgases aus Otto-

Motoren eingesetzt wird.

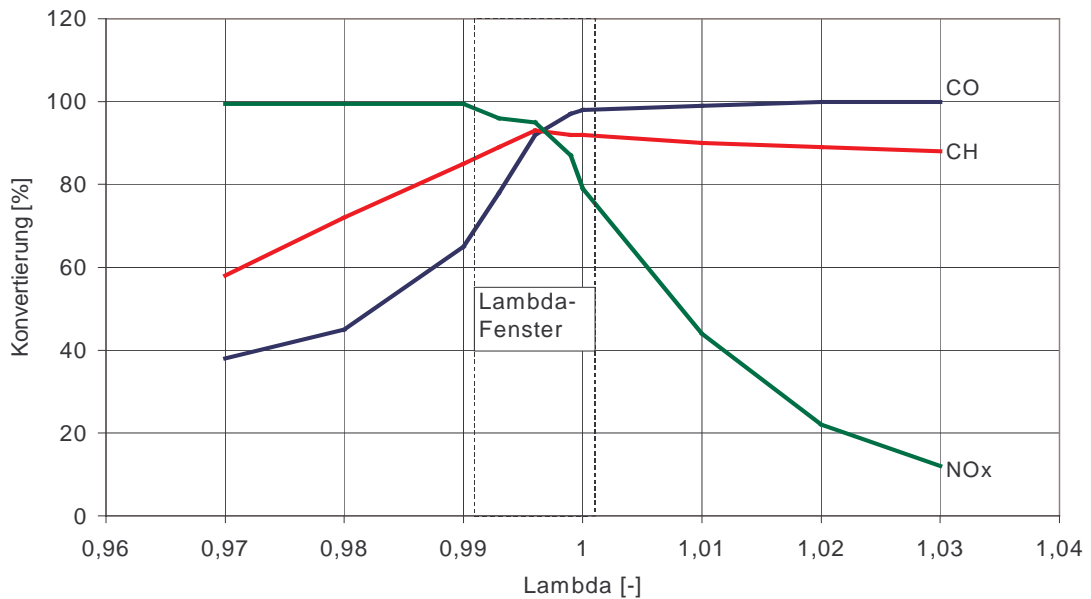


Abbildung 2.02: Konvertierungsraten beim Drei-Wege-Katalysator [9]

Für den Dieselmotor ist die bekannte und am weitesten verbreitete Möglichkeit – die nichtselektive katalytische Reduktion, die neben Oxidationsreaktionen im Abgaskatalysator von lambdageregelten Ottomotoren stattfindet (Drei-Wege-Katalysatoren) – nicht anwendbar. Als Reduktionsmittel fungieren dort C_mH_n , CO und H_2 , die im Abgas von Ottomotoren vorhanden sind. Bei Luftüberschuss, wie es beim Diesel der Fall ist, kommt es zu einem vorzeitigen Verbrauch dieser Reduktionsmittel, weil die Oxidationsreaktionen schneller ablaufen als die Reduktionsmechanismen. Es sind in solchen Fällen Reduktionsmittel erforderlich, die nur selektiv mit dem Stickoxid, reagieren. Prozessbedingt kommen also bei Dieselmotoren nur Verfahren in Frage, wie Adsorberkatalysatoren und die selektive katalytische Reduktion. Ottomotoren mit geregelter Drei-Wege-Katalysator haben daher hinsichtlich der Stickoxide große Vorteile gegenüber herkömmlichen Dieselmotoren. Dies gilt sowohl für benzin- als auch gasbetriebene Motoren. [9]

2.1.4. Partikel

Bei der unvollkommenen Verbrennung von Dieselmotoren entstehen Partikel. Darunter ist im Sinne der Gesetzgeber die Gesamtheit jener Materie zu verstehen, die sich mittels eines definierten Filters im verdünnten Abgasstrom auffangen lässt. Bei den so genannten organischen Partikeln handelt es sich um Ruß und daran angelagerte

Kohlenwasserstoffe. Die Kohlenwasserstoffanteile bestehen zum Teil aus unverbranntem Kraftstoff, zum Teil aus unverbranntem Schmieröl. Bild 2.03 zeigt beispielhaft die Zusammensetzung von Dieselpartikeln. „Anorganische“ Partikel bestehen aus verschiedensten Bestandteilen wie Schmiermitteladditiven, Metallspänen, Wasser, Salzen usw. Die Gefährlichkeit von Dieselruß liegt im geringen Durchmesser der Rußpartikel von 20 nm bis 1 µm. Diese Rußteilchen haben lungengängige Größe. An sie angelagerte Kohlenwasserstoffmoleküle können so direkt auf menschliches und tierisches Gewebe einwirken.

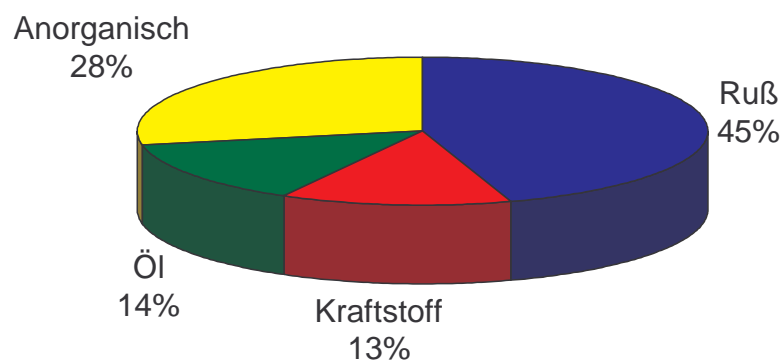


Abbildung 2.03: Zusammensetzung von Dieselpartikeln [9]

An den Dieselpartikeln angelagerte organische Bestandteile wurden gemäß eines Berichtes der Internationalen Krebsforschungsagentur IARC (International Agency for Research on Cancer) in die Gruppe 2A, das heißt als wahrscheinlich Krebs auslösend, eingestuft. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, dass alkoholische Getränke in Gruppe 1 (Krebs erregend für Menschen) geführt werden. Obwohl die Genotoxizität des Dieselabgases bislang nicht epidemiologisch nachgewiesen wurde, sind Dieselmotoren und ihr Partikelaustritt mit wechselnder Intensität Gegenstand der öffentlichen Diskussion. Bislang sind nur Dieselmotoren einer Limitierung bezüglich der Partikelmasse unterworfen. Es existieren Grenzwerte für die emittierte Partikelmasse von Dieselfahrzeugen, nicht aber von Fahrzeugen mit Ottomotoren. Es gibt Hinweise darauf, dass auch die Anzahl der Partikel und deren Größe einen Einfluss auf die menschliche Gesundheit haben. Die Anzahl der einwirkenden Ultrafeinpartikel scheinen wichtiger als ihre Masse zu sein, da Transport und Ablagerung der Teilchen in den Atemwegen durch ihren Durchmesser bestimmt werden. Je kleiner die Partikel sind desto tiefer dringen sie in die feinen Verästelungen der Lunge ein. Forschungen zur

Klärung der Wirkung von Partikeln auf den menschlichen Organismus und der Partikel-Messmethoden werden derzeit durchgeführt. Zukünftige Abgasgesetze werden auch für benzinbetriebene Ottomotoren Partikelgrenzwerte vorsehen. Die verschärften Partikelgrenzwerte der nächsten Jahre werden bei Dieselmotoren vermutlich den Einsatz von Filtersystemen notwendig machen. [7] [8] [9]

2.1.5. Schwefeldioxyde (SO₂)

Schwefel ist als unerwünschte Komponente im Kraftstoff enthalten und oxidiert im Motor hauptsächlich zu SO₂. Wegen des niedrigen Schwefelgehaltes der Treibstoffe ist die SO₂-Emission bei Verbrennungsmotoren grundsätzlich als sehr gering zu bezeichnen. SO₂ trägt zum sauren Regen und zur Smogbildung bei. Dieselmotoren beinhalten mehr Schwefel als Benzin. Erdgas enthält keinen Schwefel. Deshalb sind Dieselmotoren bezüglich des SO₂ etwas benachteiligt. In Zukunft werden Dieselmotoren aus Gründen der Abgasnachbehandlung deutlich geringere Schwefelgehalte (seit 2000 max. Schwefelgehalt 350ppm und ab 2005 max. Schwefelgehalt 50ppm [32]) aufweisen als bisher. Damit tritt das Problem der Schwefeldioxyd-Emission zusehends in den Hintergrund. [9]

2.1.6. Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Kraftstoffverbrauch

Wie Eingangs schon erwähnt hat die Automobilindustrie zugesagt den CO₂-Ausstoß neuer Pkw zu reduzieren. Es ist daher notwendig einen Blick auf die verschiedenen Möglichkeiten zur seiner Reduzierung zu werfen.

Erhöht sich der Kraftstoffverbrauch eines Motors so steigt auch seine CO₂-Emission. Wie viel CO₂ bei einem bestimmten Verbrauch gebildet wird, hängt vom Kraftstoff ab. Entscheidend für die CO₂-Emission eines Motors ist das Verhältnis von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen im Kraftstoff. Herkömmliche Dieselmotoren und Benzine bestehen zu rund 85 bis 87 Massenprozent aus Kohlenstoff und zu 13 bis 15 Prozent aus Wasserstoff. Bei Erdgas beträgt das C:H-Verhältnis 75:25, bei Rapsmethylester (RME; „Biodiesel“) 77:12, der Rest von 11% besteht aus Sauerstoff. Nach diesen Verhältnissen würde ein benzinbetriebener Ottomotor etwas weniger CO₂ verursachen als ein Dieselmotor, Erdgas läge bei 86% eines Dieselmotors, ausgedrückt in kmol CO₂/kg Brennstoff. Die Heizwertunterschiede und der Energieaufwand bei der Herstellung und Verteilung der Kraftstoffe verzerren diese Zahlen etwas, sodass Diesel besser abschneidet als Benzin. Um den globalen Effekt quantifizieren zu können, müssen die

Emissionen von der Quelle bis zum Rad („well-to-wheel“) berücksichtigt werden. Der CO₂-Ausstoß des Fahrzeuges alleine ist zur Beurteilung des Treibhauseffektes nicht ausreichend. Abbildung 2.04 zeigt einen Vergleich für Pkw. [22]

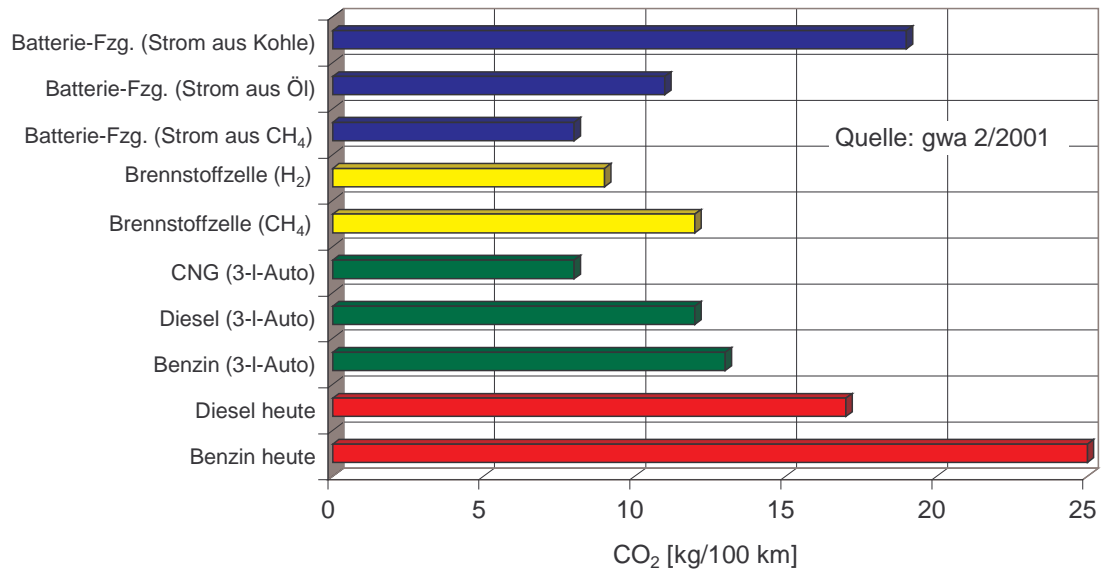


Abbildung 2.04: CO₂-Ausstoß „well-to-wheel“ von Pkw [9]

Verallgemeinernd gilt, dass ein Kammermotor (IDE) rund fünfzehn Prozent Verbrauchsvorteil gegenüber einem konventionellen Ottomotor hat. Ottomotoren mit direkter Einspritzung weisen im Rollenprüfstandstest ungefähr die Verbrauchswerte von IDE-Triebwerken auf. [23] Gegenüber diesen besitzen Dieselmotoren mit Direkteinspritzung (DE) wiederum rund 15 Prozent Verbrauchsvorteil. DE-Ottomotoren wird ein Entwicklungspotenzial zugeschrieben, das sie hinsichtlich ihres Kraftstoffverbrauchs in die Nähe guter DE-Dieselmotoren bringen kann. [24] Einen Vergleich für Pkw zeigt Abbildung 2.04. Seit einiger Zeit werden vielerorts vollvariable Ventilsteuerzeiten und Ventilhuber entwickelt, z.B. elektromechanische Ventiltriebe. [25] Diese eröffnen zusätzliche Potenziale für eine Verringerung des Kraftstoffverbrauchs und damit der CO₂-Emission.

PKW im Japan-Test; Masse 1250 kg (Elektromobil und Brennstoffzelle: 1500 kg)

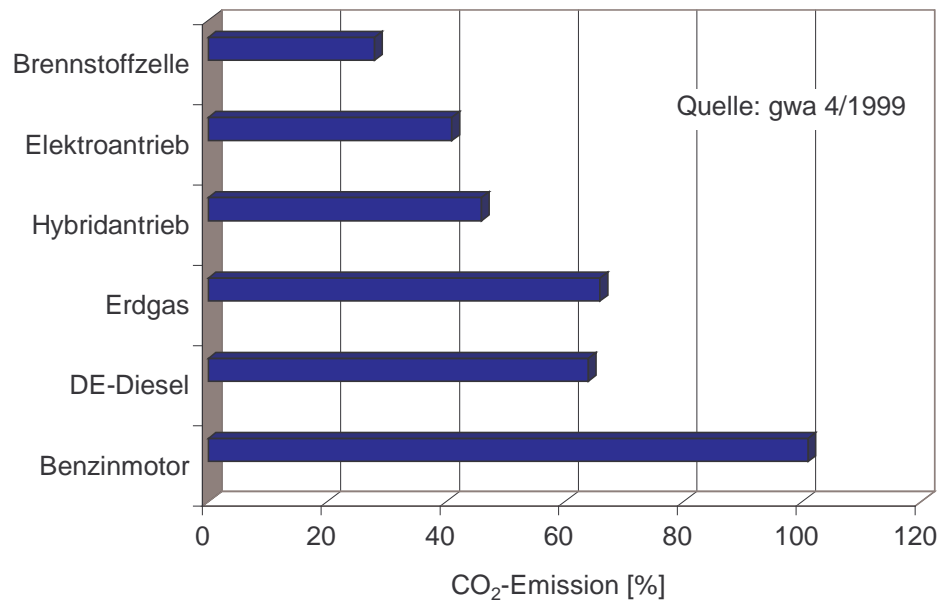


Abbildung 2.05: CO₂ -Emissionen für Pkw-Antriebe [9]

Untersuchungen an Lkw mit Erdgasmotoren und stöchiometrischer Verbrennung zeigen, dass die Fahrbedingungen (stockender Verkehr mit großen Niedriglastanteilen, Überlandbetrieb) einen erheblichen Einfluss auf die CO₂-Emission ausüben. Im Stadtverkehr ist das Fahrzeug mit Gasmotor gegenüber dem Dieselmotor im Nachteil; im zügigen Überlandverkehr emittiert der Gasmotor weniger CO₂. [26] [9]

2.2. Möglichkeiten zur Reduzierung von Dieselasgasemissionen

Die Maßnahmen zur Reduzierung der Abgasemissionen können grob in zwei Gruppen eingeteilt werden: die sogenannten innermotorischen Maßnahmen, zu denen Abgasrückführung, Wassereinspritzung oder die Art der Verbrennungsführung gehören und die Abgasnachbehandlungssysteme wie z.B. Katalysator, Partikelfilter etc. .

In den folgenden Abschnitten soll näher auf die Abgasnachbehandlungsmöglichkeiten eingegangen werden.

2.2.1. Dieseloxidationskatalysatoren zur Oxidation von CO und HC

Wissenschaftlich betrachtet wird unter einem Katalysator ein Stoff verstanden, der chemische Reaktionen herbeiführt oder beschleunigt, ohne sich selbst zu verändern. Die Aufgabe des Katalysators in der Fahrzeugtechnik ist es, schädliche Abgaskomponenten in unschädliche umzuwandeln und dadurch insbesondere den Ausstoß von Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffen (HC) und Stickoxiden (NO_x) bei gegebener Verweilzeit zu verringern.

In Diesel-Pkw werden sogenannte Oxidationskatalysatoren eingesetzt. Dabei werden im Abgas vorhandene Kohlenwasserstoffe sowie vorhandenes Kohlenmonoxid zu einem hohen Prozentsatz in die Produkte Wasserdampf und Kohlendioxid umgesetzt. Stickoxide lassen sich jedoch mit dem Oxidationskatalysator in sauerstoffhaltigen Abgasen in nur sehr geringen Umfang beeinflussen. [28]

Ein Dieselskatalysator besteht aus einem wabenförmigen Keramikträger, der mit einem edelmetallhaltigen Washcoat bestehend meist aus Aluminiumoxid, Zeolith und Platin beschichtet ist. Der Wabencharakter ergibt sich durch eine Vielzahl feiner quadratischer Kanäle, auch Zellen genannt, die den Monolith getrennt durch extrem dünne Wände in Strömungsrichtung der Abgase durchziehen. Die Zelldichte (Anzahl der Kanäle im Katalysator) bemisst sich nach den Anwendungskriterien, wie z.B.

Strömungswiderstand, Bruchfestigkeit, geforderte geometrische Flächen der Zellwandungen sowie das Anspringverhalten des Katalysators. [28] Derzeit werden im Dieselsbereich überwiegend Monolithe mit 350cps ($= 54 \text{ Zellen pro cm}^2$) und einer Zwischenwandstärke von 5,5mil ($= 0,14 \text{ mm}$) verwendet. Die Einheit [mil] ist ein Längenmaß aus den USA 1mil entspricht 1/1000 Zoll bzw. 25,400µm. Die Einheit [cps] = Cells per square inch gibt die Anzahl der Zellen pro Quadratinch im Monolith

an. Ein Monolith mit 1,68 Liter Volumen und etwa 6 Zoll (= 153 mm) Baulänge weist über 5900 Kanäle auf, deren Wandungen eine geometrische Gesamtfläche von annähernd $4,4 \text{ m}^2$ ergeben.

Die eigentliche Reaktion erfolgt am Edelmetall Platin. Dort chemisorbieren Kohlenwasserstoff-, Kohlenmonoxid- und Sauerstoffmoleküle und das Edelmetall ermöglicht die Reaktion zu CO_2 und Wasser. Da das Platin als Kristallite (Cluster) fein auf dem Träger verteilt ist, ergeben sich pro Abgasanlage bis zu 2000 m^2 Reaktionsfläche. [30] Eine unerwünschte Nebenreaktion ist die Oxidation von SO_2 zu SO_3 , da hieraus eine Emission von Sulfat oder Schwefelsäure resultiert. Die Sulfate führen zu einer zusätzlichen Partikelemission, da sie sich auf den Probenahmefiltern zur Partikelbestimmung absetzen. Die Menge des Schwefeltrioxids ist abhängig vom Schwefelgehalt des Kraftstoffes. [64] Es werden daher von der Automobilindustrie Dieselkraftstoffe mit geringen Schwefelgehalten gefordert. Problematisch ist auch die thermische Alterung des Katalysators. Das ehemals fein verteilte Platin sintert zusammen und der Katalysator verliert an aktiver Oberfläche.

Um dem entgegenzuwirken erfolgte der Einsatz von Zeolithen. Die bisher besten Katalysatoren bestehen aus Zeolithen, die durch Zusatz von Metallkationen modifiziert worden sind. Zeolithe sind kristalline Alumosilikate mit Raumnetzstruktur. Abbildung 2.06 zeigt einen ZSM-5-Zeolithen.

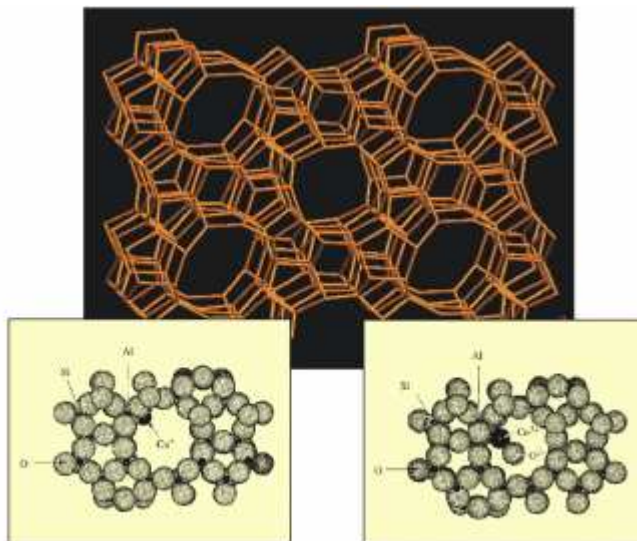


Abbildung 2.06: Struktur eines Zeolithen (ZSM-5).

Die Knotenpunkte im ZSM-5-Zeolithen (Abbildung 2.06) sind mit Silicium- (ca. 90%)

oder Aluminiumionen (ca. 10 %) besetzt. Nicht in der Abbildung dargestellt sind die Sauerstoffionen (zwischen den Knotenpunkten) und die austauschbaren Kationen. In den unteren Abbildung 2.06 sind links Kupfer- bzw. rechts Cerionen an der Wand eines ZSM-5-Kanals erkennbar. Das Cerion trägt zusätzlichen Sauerstoff (Extra-Gerüst-Sauerstoff), dem große Bedeutung beim Ablauf der SCR-Reaktion (siehe Kapitel 2.3.3) beigemessen wird. [27]

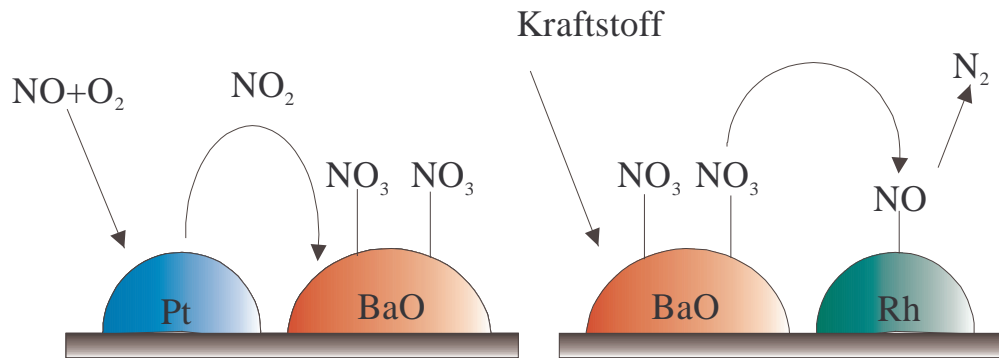
Hochinteressant für Katalytiker ist die chemische Wandlungsfähigkeit der Zeolithe. Sie weisen völlig reguläre Porensysteme auf, die technisch relevanten Molekülen gut zugänglich sind. Nach der Herstellung enthalten sie Natriumionen, die gegen Kationen fast aller Elemente des Periodensystems (einschließlich Protonen) ausgetauscht werden können. Das Problem der mangelnden Stabilität tritt auch bei Zeolithen auf. Bei der Verbrennung entsteht Wasserdampf. In wasserhaltigem Abgas können die Aluminiumionen das Kristallgitter verlassen. Die mit dem Aluminium verknüpften katalytisch aktiven Zentren verlieren so ihren „Anker (Abbildung 2.06). Sie werden mobil und lagern sich schließlich zu großen, katalytisch unselektiven Oxidaggregaten zusammen.

Die Identifizierung der aktiven Strukturen von Katalysatoren durch spektroskopische Methoden ergab, dass die Zeolithkomponente zur Stabilisierung unverzichtbar ist.

Einige katalytisch aktive Elemente können auch in aggregierter Form selektiv wirken. Die Aggregate dürfen dabei aber nicht über eine kritische Größe hinauswachsen. Derzeit wird an der Synthese feinstverteilter Oxidaggregate in Zeolithen gearbeitet. Es sollen katalytisch aktive Systeme geschaffen werden, deren Stabilität nicht mehr mit der Intaktheit der Aluminium-Struktureinheiten des Gitters verbunden ist. [27]

2.2.2. NO_x-Speicher-katalysatoren

Der Einsatz von NO_x-Speicher-Katalysatoren stellt eine vielversprechende Möglichkeit dar, Stickoxidanteile im Abgas zu senken. Im mageren Betrieb werden die Stickoxide in Form von Nitraten auf dem Katalysator gespeichert. Der Katalysatorwachcoat besteht im wesentlichen aus drei Komponenten: z.B. Bariumoxid als Adsorbermaterial, Platin als Oxidationskatalysator und Rhodium als Reduktionskatalysator (vergleiche Abbildung 2.07).

Abbildung 2.07: NO_x Absorption und Reduktionsmechanismus [32]

Die Speicherung besteht aus zwei Schritten, bei denen erst NO zu NO_2 am Platin umgesetzt wird und dann die Adsorption als Nitrat auf der Katalysatoroberfläche folgt.



Im fetten Motorbetrieb oder unter erhöhten Temperaturen wird das Nitrat thermodynamisch instabil und zerfällt unter Bildung von NO zu NO_2 . In sauerstoffarmer Atmosphäre werden die Stickoxide von CO , H_2 und HC zu N_2 reduziert.

Als problematisch gilt die Reaktion mit Schwefelkomponenten, die analog der beiden oberen Gleichungen ablaufen. Sie bewirken einen Aktivitätsverlust bezüglich der Adsorption von NO_2 und blockieren als Katalysatorgift die Oberfläche, da das Bariumsulfat erst bei wesentlich höheren Temperaturen als Bariumnitrat zerfällt. [32]

2.2.3. SCR, De NO_x und verwandte Systeme

Zu Beginn der großtechnischen Verfahrensentwicklung lag der Schwerpunkt der NO_x -Entfernung auf der Umsetzung des NO_x in der Gasphase. Dabei wurden zunächst Erfahrungen im Zusammenhang mit der NO_2 -Emissionsminderung bei der Salpetersäure-Produktion aufgegriffen. Da im Falle der Kraftwerksrauchgase im Gegensatz zur Salpetersäure-Produktion neben Schwefeldioxid und Staub auch eine Reihe anderer Komponenten enthalten ist, begann man mit der für NO_x selektiven, nicht katalytischen Reduktion (SNCR). Die nötige Aktivierungsenergie muss hierbei durch

entsprechend hohe Temperaturen zugeführt werden. Als Reduktionsmittel dient Ammoniakgas, das mit NO_x zu Wasserdampf und Stickstoff bei Temperaturen von 920–1080°C reagiert. Eine weitgehende Umsetzung von Ammoniakgas erhält man nur bei ausreichender Verweilzeit in diesem engen Temperaturbereich. Diese kann aber im Betrieb meist nicht gewährleistet werden. Durch Verwendung eines Katalysators lässt sich die NO-Reduktion auch bei niedrigerer Temperatur ausführen. Man spricht dann von selektiver, katalytischer Reduktion. (SCR).

Die SCR-Katalysatoren enthalten als Hauptkomponente Titandioxid, daneben Vanadium-, Wolfram- und bisweilen auch Molybdän-Verbindungen. Sie lassen sich in einem Temperaturbereich von 200–500°C bei einem NH_3/NO -Verhältnis zwischen 3 und 0,5 anwenden.

Der Reaktionsablauf der NO-Umsetzung an SCR-Katalysatoren lässt sich durch die Bruttogleichung:



beschreiben.

Erst oberhalb eines O_2 -Volumenanteils von 0,5% lassen sich Umsatzgrade bis zu 90% des NO erreichen, wobei ein Maximum der Umsatzgeschwindigkeit bei Temperaturen zwischen 350 und 400°C beobachtet wird. Mit sinkender Geschwindigkeit des Gasstromes steigt sowohl der NO_x -Umsatz als auch die unerwünschte Oxidation des SO_2 zu SO_3 an. Ein hohes Stoffmengenverhältnis von Ammoniak zu NO_x begünstigt eine Erhöhung des NO_x -Umsatzes bei gleichzeitiger Erniedrigung des Umsatzes von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid. Lange Verweilzeiten am Katalysator und ein Stoffmengenverhältnis von Ammoniak zu NO_x von 0,8–0,9 führen zu einem gewissen Verlust an nicht umgesetztem Ammoniak (Schlupf). Bei der Anwendung von SCR-Katalysatoren müssen also sehr genau optimale Strömungsgeschwindigkeiten, das richtige Stoffmengenverhältnis von Ammoniak zu NO_x , die entsprechende Temperatur und der günstigste Sauerstoff-Gehalt eingehalten werden, um einen hohen NO_x -Reduktionsgrad bei gleichzeitig geringem Umsatz von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid und niedrigem NH_3 -Schlupf zu erzielen. [1]

Im Fahrzeug, hauptsächlich Lkw, werden wässrige Ammoniak- und Harnstofflösungen

((NH₂)₂CO) als Reduktionsmittel verwendet. Für Dieselmotoren werden Katalysatoren in Form von Wabenkörpern sowohl als Vollkatalysatoren als auch Trägerkatalysatoren mit aktiver Beschichtung genutzt. Als aktives Material werden hauptsächlich Titandioxid, daneben Oxide von Vanadium, Wolfram, Molybdän und Chrom, sowie Konstruktionen auf Eisen- und Zeolithbasis eingesetzt. Durch Kombination eines Titanoxid-Vanadiumoxid-Katalysators im Lkw mit rechnergesteuerter Eindüsung von Harnstoff in das Abgas wird von Stickoxidminderungen bis zu 70% im Europäischen Stationär-Test (ESC) und in gleicher Größenordnung im Europäischen Transient-Test (ETC) berichtet. [9]

Die als innermotorische Maßnahme zur NO_x-Reduzierung eingesetzte AGR (Abgasrückführung) ist nicht in der Lage NO_x in größeren Mengen zu reduzieren, daher bedarf es in Zukunft eines Extrakatalysators. Erprobt wurde ein sogenannter **HC-DeNO_x-Katalysator**. Bei diesem Verfahren werden zur Reduktion der NO_x-Emission nicht Ammoniak oder Harnstoff sondern Kohlenwasserstoffe genutzt, die in Form einer Dieseleinspritzung dem Abgas zugegeben werden. Hierbei werden zwei Beschichtungsvarianten getestet: Platin und ein kupferausgetauschter Zeolith. [33] Eingeschränkte Temperaturfenster und geringe Umsatzraten haben dazu geführt, dass diese Technologie derzeit nicht weiter verfolgt wird.

Ein dem SCR verwandtes Abgasnachbehandlungsverfahren ist das **SINO_x-System** der Firmen MAN Nutzfahrzeuge, Mercedes Benz und Iveco unter der Systemführerschaft von Siemens. Das DeNO_x-Verfahren arbeitet nach dem SCR-Verfahren und wird an Stelle des Schalldämpfers eingebaut und übernimmt dessen Funktion. Der verwendete Wabenkatalysator ist ein Vollextrudat mit 100cps, der im wesentlichen aus Titanoxid-Wolframoxid besteht. Die Dosierung des Reduktionsmittels, Harnstofflösung erfolgt druckluftunterstützt. Dadurch wird erreicht, dass das Reduktionsmittel dem Abgas fein zerstäubt zugegeben werden kann und so in einer relativ kurzen Mischstrecke homogen mit dem Abgas vermischt wird. Der Reduktionsmittelverbrauch beträgt dabei ca. 4Vol.% vom Kraftstoffverbrauch. Die Dosierung muss unter Berücksichtigung der sich schnell verändernder Motorparameter und der in der SINO_x-Steuerung abgelegten Katalysatoreigenschaften die zu diesem Augenblick nötige Reduktionsmittelmenge dem Abgas zuführen. Neben der Berechnung der Dosiermenge muss auch die Überwachung und Eigendiagnose des SINO_x-Systems gewährleistet sein. [34] Diese Technik steht jetzt zur Diskussion. Nachteile im Gewicht aber auch Fragen des Wirkungsgrades haben

Daimler Chrysler dazu bewogen, direkt Ammoniakgas einzusetzen. Es soll künftig in einem noch zu definierenden Normcontainer mit 10 kg Inhalt und einem Systemgewicht (mit Schnellkupplungen) von rund 18kg mitgeführt werden und bei Bedarf ähnlich wie bei Camping-Gasflaschen europaweit getauscht werden. [31] Inzwischen ist eine direkte Anwendung von Ammoniak als zu gefährlich eingeschätzt worden und neue Möglichkeiten zu seiner Erzeugung vor Ort müssen gefunden werden.

2.2.4. Diesel Partikel Filter (DPF) und kombinierte Systeme zur Abgasreinigung

Nach Daimler Chrysler, die in den USA schon Mitte der 80iger Jahre vorübergehend serienmäßig Partikelfilter im Pkw eingebaut hatten, ist der Peugeot 607 HDi im Jahr 2000, der erste Pkw weltweit, der mit einem Rußpartikelfilter ausgestattet ist. Das von PSA (Peugeot und Citroën) entwickelte und Dieselpartikelfilter FAP (Filtre à particules) genannte System verbrennt die im Dieselaabgas enthaltenen Rußpartikel vollständig, bevor sie in die Atmosphäre gelangen können. [66] Der auf Common-Rail-Technik basierende HDi-Motor, ermöglicht Mehrfacheinspritzungen, durch die die Verbrennungsgase bei Bedarf auf über 500°C erhöht werden können. [65]

Das Partikelfilter-System von PSA besteht aus drei Komponenten: dem Filterelement, das mit einem vorgeschalteten Vorkatalysator sowie Temperatur- und Drucksensoren verbunden ist, der Steuer- und Prüfsoftware für den Motor und der fahrzeuginternen Zugabevorrichtung für das Additiv. Die Steuer- und Prüfsoftware für den HDi-Motor steuert die Regeneration des Filters und die Selbstdiagnose des Systems.

Der DPF aus Siliciumcarbid besitzt eine poröse Struktur, die aus vielen Kanälen gebildet wird, die Partikel binden, wenn sie von Abgas durchströmt werden. Die Kanäle sind abwechselnd an einem Ende verschlossen oder offen. Vorteile dieses Trägers sind: hohe Partikelabscheiderate sowie hohe thermische, mechanische und chemische Festigkeit.

Ein Drucksensor beobachtet die Abscheidung am Filter und setzt wenn nötig die mehrere Minuten dauernden Regeneration in Gang. Die Regeneration besteht in einer regelmäßigen Verbrennung, je nach Fahrweise alle 700km, der im Filter abgeschiedenen Partikel. Der Regenerationsprozess verläuft drehmomentneutral ohne das der Fahrer etwas davon bemerkt. Das Additiv Eolys[®] ist ein auf Cerbasis hergestellter Kraftstoffzusatz der Firma Rhodia. Er verringert die Verbrennungstemperatur der abgeschiedenen Partikel von ca. 550°C (ohne Zusatz) auf

450°C. Der Partikelfilter wird im Zuge einer allgemeinen Wartung alle 80000km mit Wasser gereinigt (um Cerablagerungen zu entfernen) und der 5l fassende Additivtank wird aufgefüllt. Durch den DPF wird der Rußausstoss eines Diesel-Pkw von 3kg bei einer Laufzeit von 80000km auf 100g herabgesetzt. Nachteil: Der Verbrauch während der Regeneration steigt um bis zu 5% und die Gesamtmenge der abzuscheidenden Partikel erhöht sich durch die Additivzugabe. [9] Von Nachteil ist auch, dass die derzeit von PSA mit DPF-System ausgerüsteten Fahrzeuge zwar die Partikelgrenzwerte der EU IV-Norm weit unterschreiten, aber die Pkw's dennoch nur die EU III-Norm erreichen. [37]

Beim **CRT-System** (Continuous Regeneration Trap) erfolgt eine kontinuierliche Rußregeneration durch NO₂. Das NO₂ wird von einem vorgeschalteten Oxidationskatalysator aus dem vom Motor hauptsächlich emittierten NO gebildet. Die CRT-Funktion erfolgt zuverlässig in einem Temperaturfenster von 250 bis 450°C und einem Verhältnis NO₂ zu Partikeln von größer 8. Das System setzt eine Anwendung von weitgehend schwefelfreiem Kraftstoff (<10ppm) voraus, weil der Umsatz von NO zu NO₂ durch den Katalysator nachhaltig vermindert wird. [9] [35] [65]

Das oben vorgestellte DPF-System der PSA stellt für Ford nur die erste Stufe der Partikelfiltersysteme dar, denn das Additiv selber ist für mindestens die Hälfte der im Filter verbleibenden Asche zuständig. Daher entwickeln Ford und PSA derzeit ein **katalytisches Filtersystem**. Dieser katalytisch beschichtete Filter vereint die Funktionen des Katalysators und des Filters in einem Bauteil, wodurch die Unterbringung in der Abgasanlage vereinfacht wird. Entscheidend ist aber, dass der „Katalyt-Filter“ ohne Additiv auskommt, was als eine Hauptforderung an künftige Systeme gestellt werden muss. Eingesetzt wurde dieser Filter erstmals in einem Demonstrationsfahrzeug auf der Basis Ford Focus. Dieser ist zusätzlich mit einem SCR-System zur Reduktion von Stickoxiden ausgerüstet, das zusammen mit dem katalytischen Filter die Evolutionsstufe drei in der Dieselabgasnachbehandlung initiieren soll. [9] [36]

Die bisher vorgestellten Systeme basierten auf einem Siliciumcarbidfilter. Es gibt aber auch Vorschläge Metallträger zu modifizieren. Die Firma Emitec hat ein solches Filtersystem entwickelt. Das System setzt sich aus mehreren Bauteilen zusammen. In die Kanäle direkt hinter den Auslassventilen werden klein Voroxidationskatalysatoren

geschoben, ebenso in den Auspuffsammler direkt vor dem Abgasturbolader. Sie sorgen dafür, dass aus dem bei der Verbrennung entstehenden NO_x vermehrt NO_2 entsteht. Direkt hinter dem Turbolader durchströmt das Abgas einen weiteren Katalysator und tritt dann in den Partikelabscheider über. Auch er besteht aus Metallfolien, die dem Emitec-Gasmischer entlehnt sind. In dieser Folie sind Öffnungen mit Fangtaschen enthalten, von denen die Gase gegen Metallfasermatten zwischen Blechen gelenkt werden. Auf diesen Matten lagern sich die Partikel an und werden kontinuierlich oxidiert. Ein zusätzliches Additiv ist nicht notwendig. Das NO_2 gibt wie auch schon oben beschrieben ein Sauerstoff-Atom ab und oxidiert den Partikelkohlenstoff zu CO und CO_2 . Von Vorteil ist, dass der Abgasgedruck vom Beladungszustand der Matten unabhängig ist. Leider können in diesem Entwicklungsstadium, mit noch relativ großen Kanälen nur rund 50% der Partikel unschädlich gemacht werden. [37]

2.2.5. DPNR-System eine Kombination aus NO-Speicherkatalysator und DPF

Toyota hat einen neues Abgasnachbehandlungssystem DPNR (Diesel Particulate NO_x Reduction) entwickelt, das sich seit März 2002 in der Erprobungsphase befindet. Es soll auf seine Alltagstauglichkeit getestet werden. Das auf eine Dauer von 18 Monaten veranschlagte Test-Programm wird mit 60 dieselbetriebenen Limousinen vom Typ Avensis 2,0 D-4D mit einer Leistung von 81 kW (110 PS) und einem Normverbrauch von sechs Litern Dieseltreibstoff durchgeführt. Ab dem Jahr 2003 sollen mit DPNR ausgerüstete Fahrzeuge für alle Kunden erhältlich. Das neue System beruht auf der von Toyota entwickelten Technologie des Drei-Wege-Speicherkatalysators. Die technische Neuheit besteht darin, dass erstmalig ein Einzelsystem zur Verfügung steht, in dem gleichzeitig der Stickoxid- und der Rußausstoß auf Mindestwerte verringert wird. Die Reduzierung beider Schadstoffe galt bisher bei Dieselmotoren als unerreichbar. Von Toyota wird berichtet, dass beide Schadstoffe auf bis zu 20% der 1997/98 gemessenen Werte für Pkw und Trucks erreichte werden. Mit dem neuen System soll die Abgasnorm EU4 erreicht werden. Das unkomplizierte, kompakte DPNR-System wurde erstmals im Jahr 2000 vorgestellt und ergänzt die fortschrittliche, elektronisch gesteuerte Common-Rail-Direkteinspritzung, die bereits jetzt im Avensis 2,0 D-4D und in anderen Toyota-Fahrzeugen mit Dieselmotor serienmäßig zum Einsatz kommt.

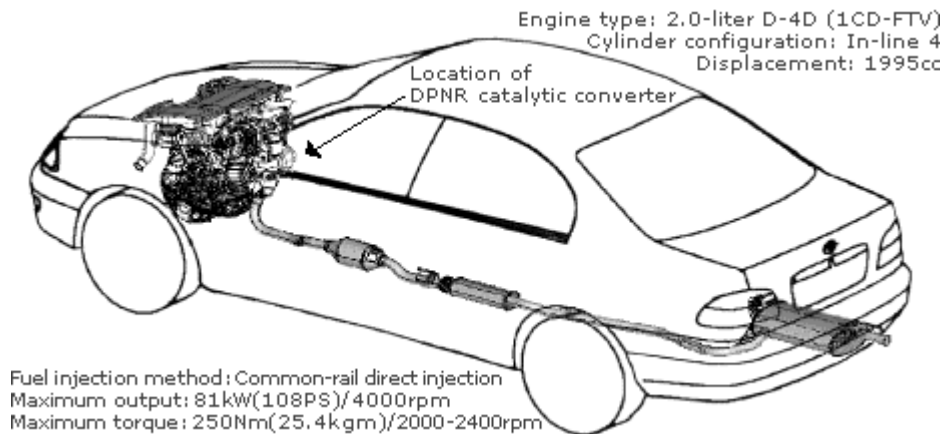


Abbildung 2.08: DPNR-Anlage im Pkw [57]

Entwickelt hat die Firma DENSO den Partikelfilter für Toyotas DPNR. Der DPF ist ein zylindrischer Wabenkörper und besteht aus Corderit. Die Kanäle sind abwechselnd am Eingang offen und verschlossen und am Ausgang ebenso. Es wechseln sich immer Zellen ab die am Eingang geschlossen und am Ausgang geschlossen sind, sodass das Abgas beim Passieren des Monolithen immer durch mindestens eine Wand diffundieren muss. Der Wabenkörper ist also wie bei einem normaler Partikelfilter aufgebaut. Die Neuerung besteht darin, dass der DPF so beschichtet ist, dass er als NO_x -Speicher-katalysator wirken kann.

Gleichzeitig mit NO_2 wird aktiver Sauerstoff O^* adsorbiert. Fährt man nun in den fetten Bereich, reagieren HC und CO am Platin mit dem aktiven Sauerstoff. Die gespeicherten Stickoxide reagieren mit dem CO zu N_2 und CO_2 . O^* desorbiert während der NO_x Reduktion. Im mageren Bereich werden Partikel kontinuierlich durch O^* und O_2 oxidiert. Im fetten Bereich oxidiert das desorbierende O^* weiterhin die Partikel. [53]-[58]

2.2.6. Nachteile der beschriebenen Abgasnachbehandlungsmethoden

Der Dieseloxydationskatalysator hat wie schon Eingangs erwähnt einige Nachteile als da wären: er wird durch Schwefel temporär und durch Zink oder Phosphor (aus dem Motoröl) permanent vergiftet. Da die Abgasnormen immer strenger werden, ist es erforderlich, den Katalysator, um eine effektivere Wirkung (niedrigere Anspringszeit) zu erzielen, möglichst motornahe einzusetzen. Dazu muss die thermische Stabilität weiter verbessert werden. Als größter Nachteil des Dieseloxydationskatalysator muss allerdings erwähnt werden, dass er keine Stickoxide umsetzen kann. Es müssen daher, um künftige

Abgasgrenzwerte einzuhalten, andere Abgasnachbehandlungsmethoden gefunden werden, bei denen das möglich ist.

Dafür kommen beispielsweise SCR, DeNO_x und SINO_x, oder NO_x-Speicher-katalysatoren infrage. Doch auch diese Systeme haben Mängel. Durch zusätzlich einzuspritzenden Stoffe, beispielsweise Harnstoff beim SCR-System, sind Zusatztanks notwendig, die ständig im Fahrzeug mitgeführt werden müssen. Dadurch erhöht sich das Gewicht des Pkw und damit der Kraftstoffverbrauch sowie die Emissionen. Außerdem muss das NH₃/NO_x- Verhältnis stimmen, sonst kommt es zum unerwünschten Ammoniakschlupf.

Die NO_x-Speicher-katalysatoren erscheinen derzeit als erfolgversprechendste Abgasnachbehandlungsmethode, aber auch hier gibt es ein Problem. Durch Schwefel aus dem Kraftstoff wird das Speichermaterial mit Sulfaten zugedeckt und die Oberfläche wird für die Stickoxide blockiert. Bisher ist es nicht gelungen schwefelabweisende bzw. schwefelresistente Speicher-katalysatoren zu entwickeln.

Eine Alternative ist das Niedertemperaturplasma, welches momentan in der Abgasnachbehandlung erprobt wird. Problematisch ist hier noch der zu hohe Energiebedarf zur Erzeugung des Plasmas.

Eine andere Möglichkeit zeigt die heterogene Photokatalyse auf. Als aktive Substanz können ungiftige Halbleitermaterialien wie beispielsweise Titandioxid eingesetzt werden, welches dann die Schadkomponente NO_x umsetzt.

Da für eine Abgasnachbehandlung mit einem Photokatalysator das Licht eine zentrale Rolle spielt, soll im nächsten Kapitel näher darauf eingegangen werden.

2.3. Theoretische Grundlagen

2.3.1. Prinzip der Photokatalyse

In diesem Kapitel soll das allgemeine Prinzip der Photokatalyse an Titandioxid beschrieben werden.

Nach den Gesetzen von Grotthus und Draper vermag nur derjenige Bruchteil des Lichtes eine chemische oder physikalische Wirkung auszulösen, der von dem belichteten Stoff tatsächlich absorbiert wird. Wie viel Licht absorbiert werden kann, wird durch den Absorptionskoeffizienten α mitbestimmt, der eine Funktion der Wellenlänge λ ist. Abbildung 2.09 zeigt den Absorptionskoeffizienten für Hombifine N, in Abhängigkeit von der Wellenlänge, gemessen von A. Haeger [47] mit dem Gerät DMC 25 der Firma Carl Zeiss GmbH, Oberkochen. Hombifine N ist ein Produkt der Firma Sachtleben Chemie GmbH und besteht aus der Titandioxidmodifikation Anatas.

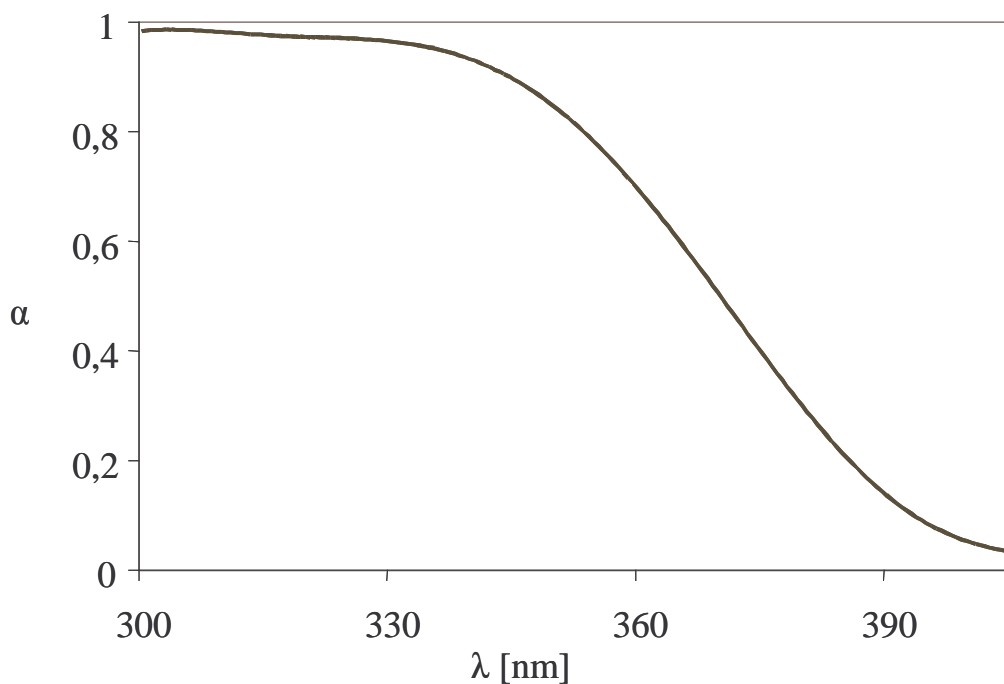


Abbildung 2.09: Absorptionskoeffizient des Photokatalysators Hombifine N [47]

Nach der IUPAC-Definition, beschreibt der Ausdruck Photokatalyse eine katalytische Reaktion bei der Licht von einem Substrat oder Katalysator absorbiert wird. Diese allgemein gehaltene Definition kann, wenn notwendig, z.B. um die Begriffe photosensibilisierte, photoinduzierte oder photoassistierte katalytische Reaktion erweitert werden. Da es sich bei der photokatalytischen Reduktion von Stickoxiden in

sauerstoffreichen Abgasen um eine photoassistierte Reaktion handelt, soll diese näher beschrieben werden.

Von einer photoassistierten Reaktion spricht man, wenn ständig Licht eingestrahlt werden muss, um den Katalysator oder einen Katalysator-Edukt-Komplex in einen angeregten und somit reaktionsfähigen Zustand zu überführen. [41]

Es sind zwei mögliche Reaktionsschemata denkbar:

1. Anregung des Katalysators
2. Anregung eines Katalysator-Edukt-Komplex

Im ersten Fall wird der Katalysator durch Absorption der elektromagnetische Strahlung angeregt, reagiert mit dem Edukt zum Produkt, wobei er wieder in den Grundzustand übergeht. Im zweiten Fall erfolgt erst eine Reaktion mit dem Katalysator zu einem Katalysator-Edukt-Komplex, der dann durch Absorption der Strahlung angeregt wird und zu Produkt und nicht angeregtem Katalysator reagiert. Der Unterschied besteht also lediglich in der unterschiedlichen Absorption der elektromagnetischen Strahlung.

Die einzelnen Teilschritte des ersten Mechanismus und die Einflussgrößen hierauf sind im Einzelnen:

- a) die Generierung von Elektron/Loch-Paaren im Photokatalysator durch die Absorption von Photonen, deren Energie $h\nu$ größer oder gleich der Bandkantenenergie ist,
- b) die Existenz der Elektron/Loch-Paare ermöglichen dann die Weiterreaktion nach c) bis e)
- c) die Adsorption bzw. Photoadsorption der Eduktkomponenten aus der Gasphase am Photokatalysator,
- d) die Reaktion der Eduktkomponenten auf der Katalysatoroberfläche sowie
- e) die Desorption der Produkte in die Gasphase,

wobei es während des Schrittes d) oder e) zur Rekombination der Elektron/Loch-Paare kommt und somit wieder der Ausgangszustand der Oberfläche vorliegt. [41] [42]

Auf die Anatas-Modifikation des Titandioxids, die als Photokatalysator zur

photoassistierten NO_x -Reduktion benutzt wird, soll im nächsten Kapitel näher eingegangen werden.

2.3.2. Titandioxid, Modifikationen und Eigenschaften

Titandioxid tritt bei Raumtemperatur in drei Modifikationen auf: Anatas, Brookit und Rutil. Beim Erhitzen gehen Anatas und Brookit ab etwa $700\text{-}900^\circ\text{C}$ in die Rutil-Form über. [3]

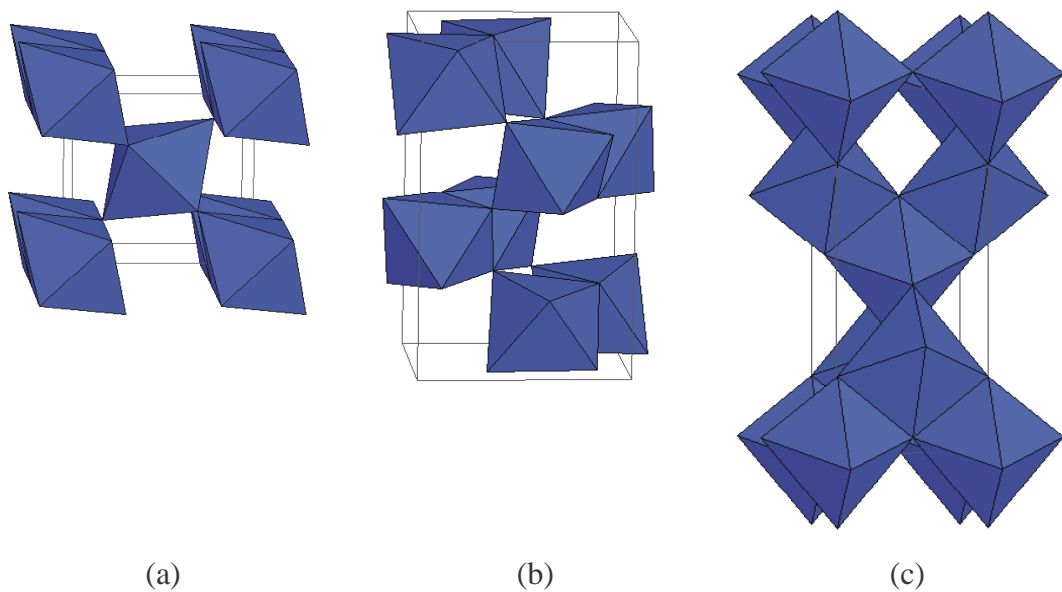


Abbildung 2.10: Koordinationsoktaeder von Rutil (a), Brookit (b) und Anatas (c) [45]

In allen drei Modifikationen ist das Ti-Atom oktaedrisch von 6 Sauerstoff-Atomen umgeben, Sauerstoff hat gegenüber Titan die Koordinationszahl 3. Unterschiede zwischen den Modifikationen beruhen auf verschiedener räumlicher Verknüpfung der Oktaeder. [5] Während im Rutil zwischen den TiO_6 -Oktaeder zwei gemeinsame Kanten auftreten, haben die Oktaeder im Brookit drei gemeinsame Kanten und im Anatas sind sie über vier Kanten verknüpft [4].

Farblose Rutil-Einkristalle werden beim Erhitzen auf 600°C in Wasserstoff zunächst grün, dann hellblau, dunkelblau und schließlich undurchsichtig schwarz. Erhitzt man die schwarzen Kristalle in Sauerstoff so ändert sich die Farbe in umgekehrter Reihenfolge. Die Färbung des Kristalls erfolgt aufgrund der Bildung von Ti^{2+} -Ionen deren Lichtabsorption infolge starker Deformation durch die Gitterkräfte erhöht ist. [6]

Bestrahlt man Titandioxidpulver, welches mit reduzierenden Flüssigkeiten überschichtet

wurde, mit Sonnenlicht so wird es als Folge der Bildung von niederen Oxiden blaugrau. In Gegenwart von Luft geht die Färbung im Dunkeln wieder zurück. Untersuchungen mit Röntgenstrahlen ergaben, dass nach längerer Bestrahlung Ti_2O_3 entsteht. Die Photoreduktion besteht in der Abspaltung von Sauerstoff aus der Oberfläche des TiO_2 . Im Reduktionsprodukt bleibt die Struktur des TiO_2 weitgehend erhalten und ist daher, aufgrund des „Erinnerungseffektes“ leicht oxidierbar. [6]

Die Farbe der Suboxide variiert von TiO_2 weiß, über $\text{TiO}_{1,25}$ hellbraun, TiO_1 hellbronzefarben bis $\text{TiO}_{0,69}$ grau. [6]

TiO_2 ist ein Halbleiter mit n-Leitung, dessen Leitfähigkeit mit steigenden Temperatur zunimmt. Die Leitfähigkeit hängt vor allem bei höheren Temperaturen vom Sauerstoffpartialdruck ab, da sie empfindlich auf Abweichungen der Stöchiometrie reagiert. [6]

In reduziertem TiO_2 sind infolge eines Titanüberschusses mehr locker gebundene Elektronen vorhanden, die eine Erhöhung der Leitfähigkeit verursachen. [6]

In der Anatas- und insbesondere in der Rutil-Modifikation besitzt Titandioxid als ausgezeichnetes Weißpigment eine besondere technische Bedeutung. Die hervorragenden pigmentoptischen Eigenschaften sind bedingt durch den hohen Brechungsindex (siehe Tabelle: 2.1), womit Titandioxid das höchste Aufhell- und Deckvermögen der handelsüblichen Weißpigmente aufweist.

	Kristallform	Dichte [g/cm ³]	Härte nach Mohs	Smp. [°C]	Brechungs- index
Anatas	tetragonal	3,9	5,5-6		2,55
Brookit	orthorhombisch	4,17	5,5-6	1825	
Rutil	tetragonal	4,26	6-6,5	1830-1850	2,75

Tabelle 2.01: Physikalische Eigenschaften der TiO_2 Modifikationen [1]

Da Titandioxid nicht toxisch ist, wird es in Kosmetika, pharmazeutischen Spezialitäten und auch in der Lebensmittel-Industrie eingesetzt. [1] Eine vielversprechende Titandioxid-Entwicklung ist das bereits in Japan eingeführte „Washi-Papier“. Mit Titandioxid veredeltes Papier soll, sowie es mit Sonnen- oder Kunstlicht bestrahlt wird

abgelagerte Bakterien, Viren und Pilze zersetzen, sowie Formaldehyd abbauen und Raumluft von schlechten Gerüchen reinigen. Da Papier in der japanischen Architektur eine große Rolle spielt, bietet sich hier ein breites Einsatzgebiet von Tapete über Raumteilern bis zu Lampenschirmen. [46]

2.3.3. Die photokatalytische NO_x-Reduktion

Im Dieselaabgas sollen die Stickoxide NO und NO₂ durch Verwendung des Photokatalysators Anatas reduziert werden. Bisherige Untersuchungen im Labor von Kösters [42], Bredemeyer [41] und Haeger [47, 71] zeigen, dass es durchaus möglich ist, diese Stickoxide in sauerstoffreicher Atmosphäre zu reduzieren, wenn ein Reduktionsmittel im Gasgemisch vorhanden ist. Da man davon ausgehen kann, dass diese Bedingung in der Praxis erfüllt ist, sollte das gesteckte Ziel grundsätzlich erreichbar sein.

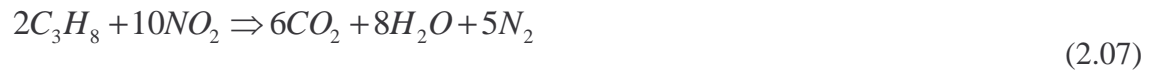
Ein Verbrennungsmotor hat je nach Leistung verschiedene Abgaszusammensetzungen und Temperaturen. Man benötigt daher, um ein optimal arbeitendes System zu erhalten, Aussagen über die wichtigsten Einflüsse auf die photokatalytischen NO_x-Reduktion. Anhaltspunkte kann Tabelle 2.02 geben. Dort sind die Emissionsdaten eines durchschnittlichen Pkw-Diesel-Motors angegeben.

Abgasbestandteile		bei Leerlauf	bei höchster Leistung
Stickoxide (NO _x)	ppm	50 ... 250	600 ... 2500
Kohlenwasserstoffe (HC als C1)	ppm	50 ... 500	150
Kohlenmonoxid (CO)	ppm	100 ... 450	350 ... 2000
Kohlendioxid (CO ₂)	vol%	... 3,5	12 ... 16
Wasserdampf	vol%	2 ... 4	... 11
Sauerstoff	vol%	18	2 ... 20
Ruß	mg/m ³	ca. 20	ca. 200
Abgastemperatur nach Auslassventil	°C	100 ... 200	550 ... 750

Tabelle 2.02: Abgaszusammensetzung und -temperatur eines Dieselmotors bei Leerlauf und höchster Leistung [20]

C1 bezeichnet den Kohlenwasserstoff-Gehalt bezogen auf die Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül.

Wie schon Haeger und Hesse [47] verdeutlichten, muss man bei Propan als Reduktionsmittel für die photokatalytische NO_x -Reduktion folgende Reaktionsgleichungen berücksichtigen:



Zunächst muss also nach diesem Vorschlag am Katalysator NO zum NO_2 oxidiert werden. Dann kann die Reduktion über das NO_2 ablaufen. Neben der NO-Oxidation tritt auch die Totaloxidation von Propan auf. Propan wird besser als Sauerstoff auf der Katalysatoroberfläche physisorbiert. Sauerstoff wird erfahrungsgemäß an Titandioxid nur schwach chemisorbiert. Daher muss, sollen die oben genannten Reaktionen ablaufen, hinreichend viel Sauerstoff vorhanden sein.

Für die photokatalytische Oxidation von Propan in sauerstoffreichem Abgas muss daher auch, die Reaktion:



berücksichtigt werden. Die Oxidation von Propan mit Sauerstoff stellt eine Konkurrenzreaktion zur photokatalytische Oxidation von Propan mit NO_2 (Gleichung 2.07) dar.

Hinzu kommt, dass die partiell oxidierten Kohlenwasserstoffe die Katalysatoroberfläche reduzieren. Durch Wechselwirkungen mit dem Gittersauerstoff reduzieren sie über einen Mars - van Krevlen Mechanismus das Titandioxid. Ist der Katalysator erst einmal deaktiviert, so können die gewünschten Umsetzungen nicht mehr stattfinden. Die Desaktivierung kann durch einen entsprechend hohen Sauerstoffgehalt rückgängig gemacht werden. [71]

Bedeutsam für die Anwendung ist auch, dass die Photokatalyse nur in einem sehr engen Wellenlängen-Bereich nahe der Bandkante möglich ist. [71] Vermutete Ursache dafür sind indirekte Elektronenübergänge von Anatas. Sie sorgen für eine relativ lange Lebensdauer der Elektronen/Loch-Paare.

Weiterhin muss in einem Trägergas das NO und NO_2 enthält sowohl ein thermisches als auch ein photochemisches Gleichgewicht berücksichtigt werde. Beide Reaktionen

stellen gewissermaßen eine Konkurrenzreaktion zur photokatalytischen NO_x -Reduktion dar.

Das thermische Gleichgewicht:



wird durch die Temperatur und den Sauerstoffgehalt beeinflusst. Bei 200°C liegt fast ausschließlich NO_2 vor, zwischen 200 und 800°C sind NO und NO_2 koexistent und bei Temperaturen über 800°C liegt nur noch NO vor.

Wird ein NO_x -haltiges Gas mit Licht von Wellenlängen kleiner 370nm bestrahlt, so existiert ein photochemisches Gleichgewicht, im Folgenden auch photochemische Gasphasenreaktion genannt:



Bei Belichtung reagiert NO_2 zu NO und Sauerstoff. Ohne Belichtung setzt sich NO in sauerstoffhaltiger Umgebung zu NO_2 um. Tatsächlich beobachtete Bredemeyer [41] bei einer Belichtung von NO_2 in Stickstoff in Abwesenheit des Photokatalysators eine Abnahme des NO_2 -Gehalts bei einer zeitgleichen Zunahme des NO -Gehalts um die gleich Menge. Eine gleichzeitige Zunahme des Sauerstoffgehalts deutete auf eine photochemische Umwandlung von NO_2 zu NO gemäß (2.10) hin.[41]

Fasst man die bisher vorliegenden Aussagen zur Abhängigkeit der Quantenausbeute (Q) der photokatalysierten Reaktionen qualitativ in graphischen Darstellungen zusammen, so erhält man die folgenden Bilder; wobei die in den Abbildungen verwendete Quantenausbeute (Q) nach:

$$Q_i [\%] = \left(\frac{R_i}{I_p} \right) \cdot 100 \quad (2.11)$$

berechnet wird. [71] Hierbei stellt R_i die Reaktionsgeschwindigkeit des Stoffes i dar, die in $[\text{mol}/\text{sec}]$ eingesetzt wird. Für I_p wird die absorbierte Menge Photonen pro Zeiteinheit eingesetzt. Die Quantenausbeute wird also durch das Verhältnis von Reaktionsgeschwindigkeit eines Stoffes zur der pro Zeiteinheit absorbierten Menge Photonen bestimmt.

Zunächst hat Bredemeyer den Einfluss des NO/NO₂-Verhältnis auf die NO_x-Reduktion betrachtet.



Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Quantenausbeute der HC-Oxidation vom NO/NO₂-Verhältnis [41]

Es zeigte sich, dass das Verhältnis von NO zu NO₂ im untersuchten Bereich keinen Einfluss auf die photokatalytische Kohlenwasserstoff-Oxidation hat. Es hat auch keinen Einfluss auf die photokatalytische NO_x-Reduktion. Der Umsatz der Stickoxid-Reduktion bleibt auch dann konstant, wenn im Reaktorzulauf nur NO₂ und kein NO vorhanden ist. [41]

Dieses Ergebnis ist nicht verwunderlich, da nach den vorgeschlagenen Reaktionsgleichungen der Katalysator selber in der Lage ist, unter geeigneten Bedingungen aus NO das benötigte NO₂ für die sich anschließende photokatalytische NO_x-Reduktion zu erzeugen.

Eventuell schwankende NO/NO₂-Gehalte bei Betrieb eines Verbrennungsmotors sollten also keinen Einfluss auf die photokatalytische NO_x-Reduktion haben.

Betrachtet man die Abbildungen 2.12 und 2.13 so stellt man fest, dass die Quantenausbeute zunächst mit zunehmendem NO bzw. O₂-Gehalt zunimmt und dann in einen Sättigungsbereich läuft.

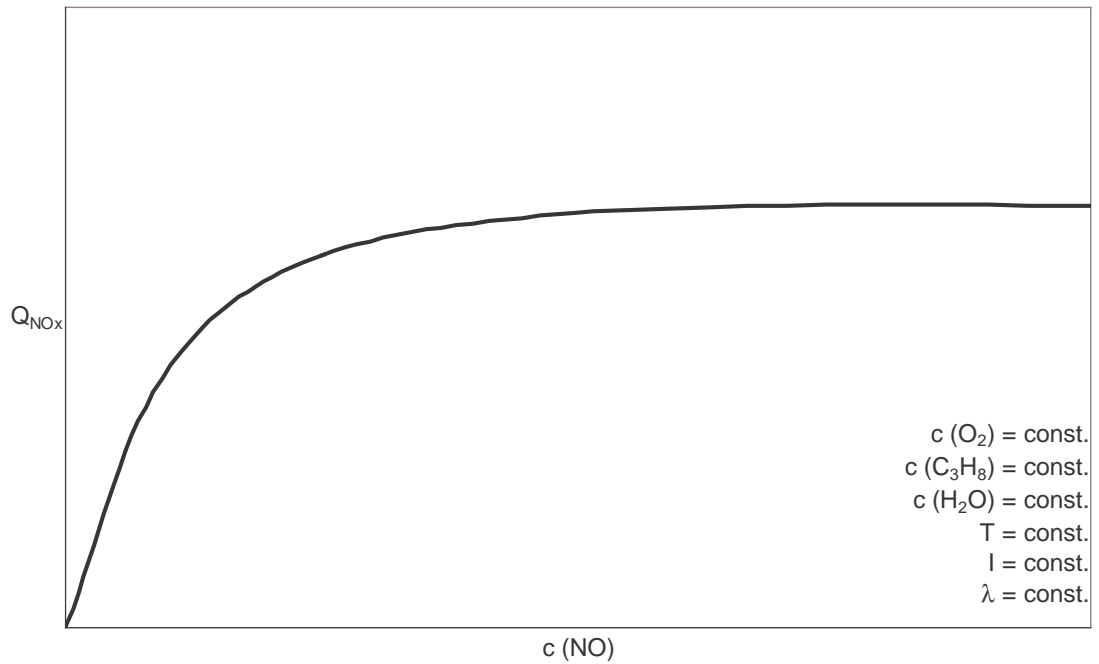


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Quantenausbeute der NO_x -Reduktion von der NO -Konzentration [41]

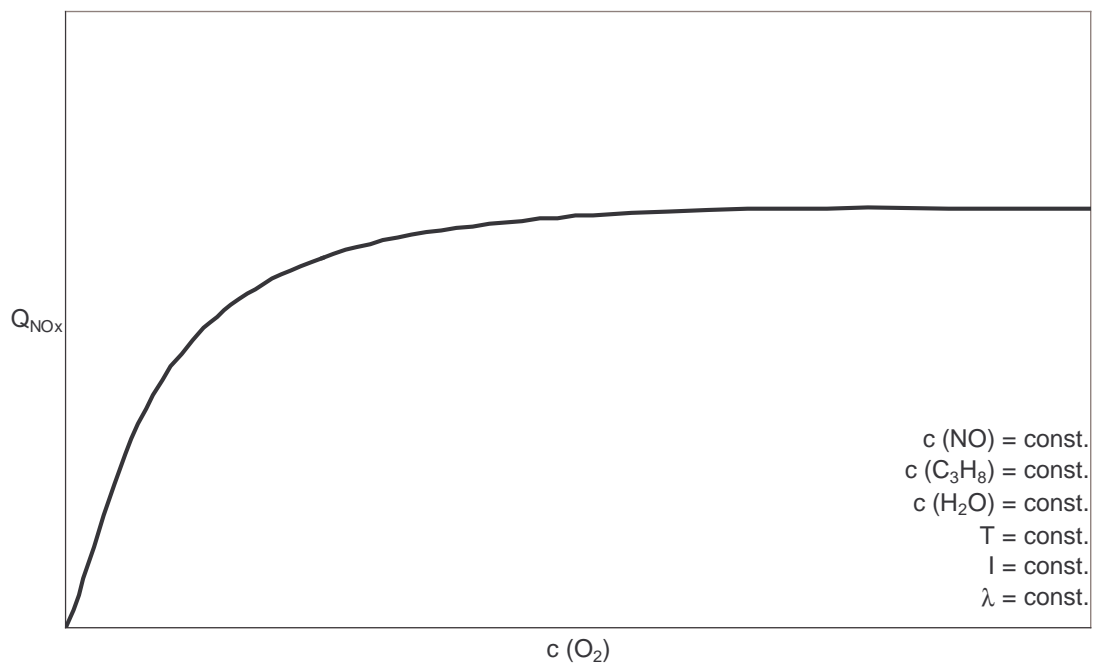


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Quantenausbeute der NO_x -Reduktion von der O_2 -Konzentration [41]

Limitierender Faktor der Quantenausbeute ist zunächst die geringe Konzentration der variierten Komponente NO bzw. O_2 . Im Sättigungsbereich ist dann die

Katalysatoroberfläche mit Edukten gesättigt.

In Abwesenheit von Sauerstoff ist nach Bredemeyer [41] keine NO_x -Reduktion zu beobachten. Kohlenwasserstoffe lassen sich durch reines NO photokatalytisch nicht oxidieren. Es muss erst NO_2 erzeugt werden, welches dann vom Kohlenwasserstoff reduziert wird bzw. den Kohlenwasserstoff oxidiert.

Im allgemeinen sollte in Dieselaabgas genügend Sauerstoff vorhanden sein. Kritisch kann es eventuell bei niedrigen Sauerstoff-Gehalten $< 4\%$ werden.

Untersuchungen zum Einfluss des HC-Gehalt auf die photokatalytische NO_x -Reduktion wurden von Kösters [42], Bredemeyer [41] und Haeger [47] [71] durchgeführt.

Betracht man die Abbildungen 2.14 so stellt man fest, dass die Quantenausbeute zunächst mit zunehmendem HC-Gehalt zunimmt, dann in einen Maximum läuft und schließlich wieder abfällt.

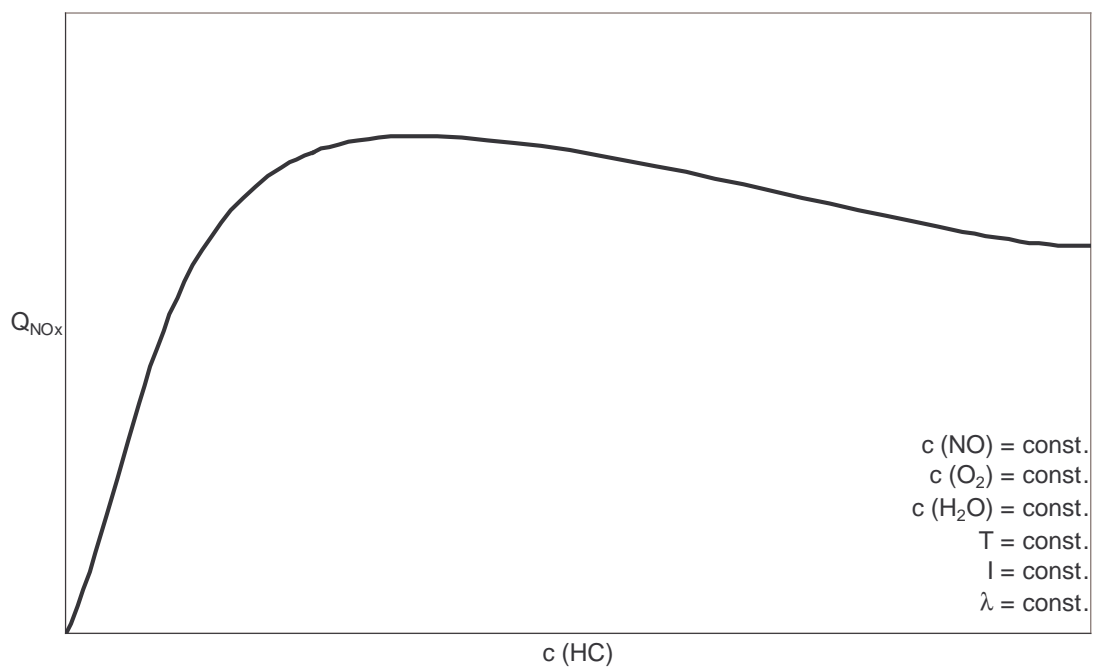
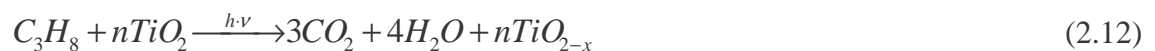


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Quantenausbeute der NO_x -Reduktion von der HC-Konzentration [42]

Der NO_x -Quantenausbeute nimmt nach Kösters [42] zunächst mit zunehmender Menge HC zu, bevor dann bei einem bestimmten HC-Gehalt ein Maximum erreicht wird. Bei hohem HC-Gehalt sinkt die Quantenausbeute dann wieder. Dieses Absinken lässt sich

dadurch begründen, dass für eine Totaloxidation des Kohlenwasserstoffs nicht genügend Sauerstoff zur Verfügung gestanden hat und sich somit Partialoxidationsprodukte auf der Oberfläche festsetzen. Der Photokatalysators war nach diesen Versuchen braun. [41] [42]

Die Braunfärbung des Photokatalysators, wie sie Kösters [42] und Bredemeyer [41] fanden, wurde auch von Haeger bei hohen Konzentrationen an Reduktionsmitteln beobachtet. Sie führen, nach Haeger [38], bei gleichzeitigem Mangel an Oxidationsmitteln, in Verbindung mit hohen Bestrahlungsstärken und/oder Temperaturen, zu einer Reduktion des Katalysators. Die Katalysatoroberfläche färbt sich bräunlich dunkel. Die Reduktion des Katalysators TiO_2 erfolgt vermutlich über einen Mars - van Krevlen Mechanismus. Dabei werden die partiell oxidierten Kohlenwasserstoffe durch Wechselwirkungen mit dem Gittersauerstoff oxidiert. Gleichzeitig wird die Katalysatoroberfläche reduziert und damit für die Photokatalyse deaktiviert. Ist der Katalysator erst einmal deaktiviert, so können die gewünschten Umsetzungen nicht mehr stattfinden.



Die Desaktivierung kann durch ein entsprechend hohes Sauerstoffangebot [71] bzw. NO_2 -Angebot auch ohne Belichtung rückgängig gemacht werden (Gleichungen 2.13 und 2.14). [38] n und x in den Gleichungen 2.12 bis 2.14 sind zwei Variablen.



Für die typischen Verhältnisse in dieselmotorischem Abgas sollte die Desaktivierung des Photokatalysators eigentlich unkritisch sein. [38]

Wasser, als ein Hauptprodukt der Verbrennung von fossilen Brennstoffen, kann die photokatalytische Aktivität von TiO_2 beeinflussen. Beim Betrieb von Verbrennungsmotoren kann zwischen 2 und 11 vol-% Wasser entstehen. Wie sich Wasser auf den NO_x -Umsatz auswirkt, hat Scheller untersucht. [49]

Bei seinen Messungen wurde ein Teilgasstrom des Synthesegases durch eine auf $20^\circ C$

temperierte Blasensäule geleitet und dort mit Wasser gesättigt. Durch Variation des Verhältnisses von trockenem Stickstoff zu Wasser gesättigtem Stickstoff sind Wasseranteile von 0% bis 1,4% eingestellt worden. Wasser verringert danach die Quantenausbeute der NO_x -Reduktion maximal um den Faktor 2. [49]

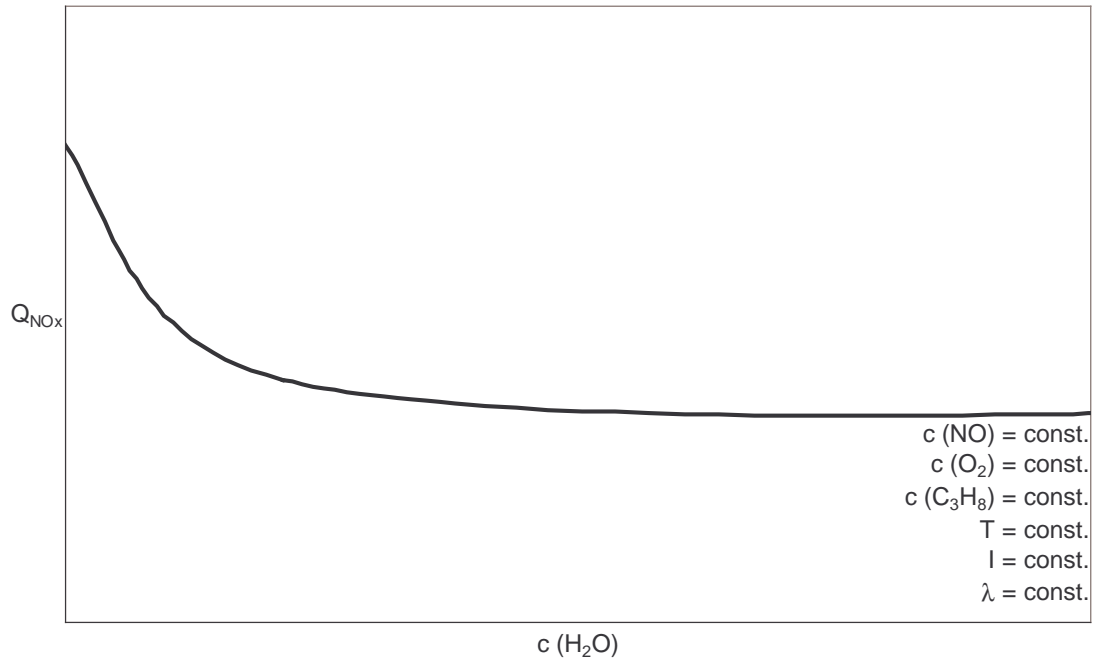


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Quantenausbeute der NO_x -Reduktion von der H_2O -Konzentration [49]

Leider konnten in den Laborversuchen keine höheren Wasser-Gehalte realisiert werden. Wie sich eine größere Wassermenge, z.B. 11 vol-% auswirkt, ist nicht genau bekannt. Scheller gab an, dass sich oberhalb von etwa 0,5 % Wasser im Reaktionsgas das Umsatzverhalten nicht mehr ändert.

Als nächstes soll die NO_x -Reduktion bei verschiedenen Temperaturen betrachtet werden. Dazu wurden von Haeger bei Temperaturen zwischen 20°C bis 300°C im Reaktionssystem die Quantenausbeuten bestimmt. [42]

In Abbildung 2.16 ist die Quantenausbeute der photokatalytischen Propen-Oxidation in Abhängigkeit von der Temperatur schematisch dargestellt. Es wurde der mit der Temperatur zunehmende Anteil der Dunkelreaktion bei der Darstellung nicht berücksichtigt. Die Abbildung 2.16 zeigt daher nur die Abhängigkeit der Quantenausbeute der Photokatalyse.

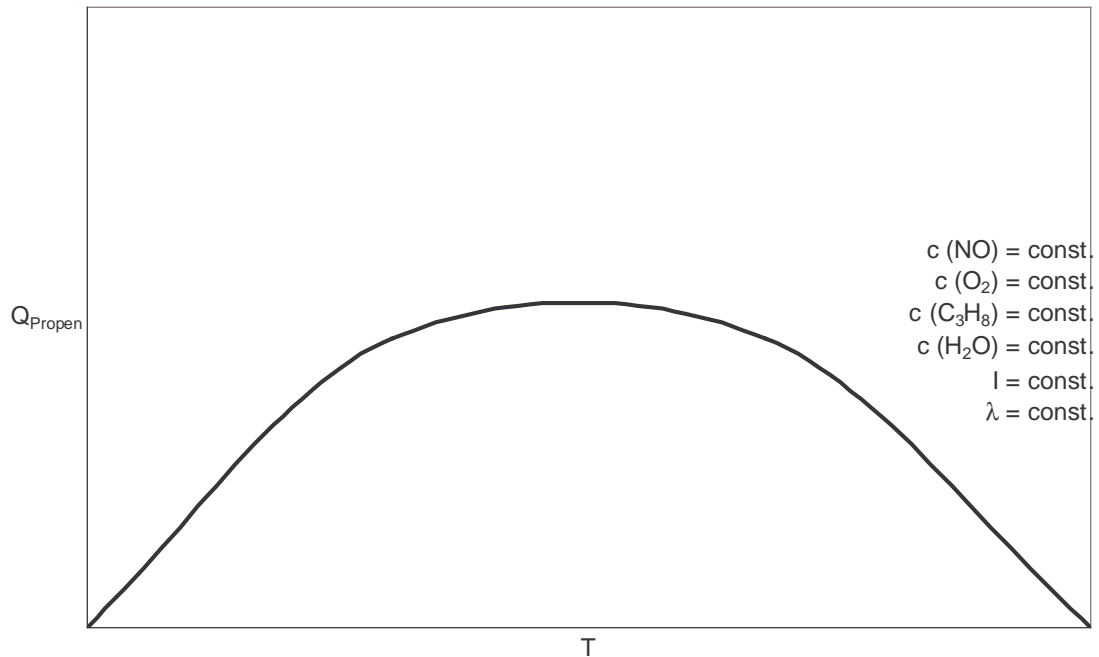


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Quantenausbeute der Propen-Oxidation von der Temperatur [71]

Zunächst nimmt die Quantenausbeute mit zunehmender Temperatur zu. Grund ist nach Haeger und Hesse [71] vermutlich eine Blockade der Katalysatoroberfläche durch physisorbiertes Wasser. Bei höheren Temperaturen spielt sie keine Rolle mehr. Ab einer Temperatur von 200°C nimmt die Quantenausbeute der Propen-Oxidation ab. Vermutlich geschieht das, weil sich die TiO_2 -Gitterstruktur mit zunehmender Temperatur ändert. Die Gitterdefekte nehmen zu und damit haben die erzeugten Elektronen/Loch-Paare eine immer geringere Lebensdauer. Ab 200°C nimmt daher die Quantenausbeute der Photokatalyse ab, während der Anteil der Dunkelreaktion zunimmt.

Der Einfluss der eingestrahnten Lichtintensität auf die NO_x -Reduktion wurde ebenfalls von Haeger untersucht. [47]

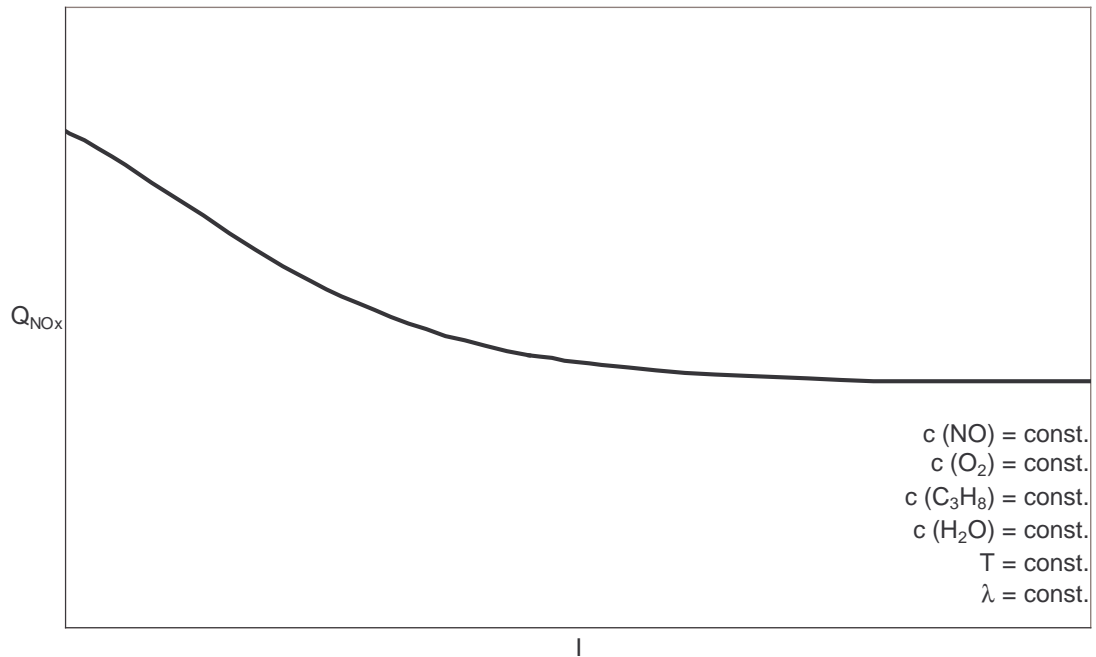


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Quantenausbeute der NO_x -Reduktion von der Intensität [47]

Danach nehmen die Quantenausbeuten bei der NO_x -Reduktion mit Propan mit steigender Lichtintensität bis zu einem konstanten Wert hin ab. Wie sich zeigte, führen hohe Lichtintensitäten zu einer Desorption des gebildeten NO_2 . Es sind daher an der Titandioxidoberfläche immer geringere Mengen an NO_2 -Molekülen vorhanden, je mehr die Intensität zunimmt.

Zum genaueren Verständnis des Lichteinflusses auf die photokatalytische NO_x -Reduktion wurden die Quantenausbeuten in Abhängigkeit von eingestrahltm Licht mit unterschiedlichen Wellenlängen im UV-A Bereich untersucht. Anatase hat eine Bandlückenenergie von 3,2eV das entspricht ca. 380nm. Die Photokatalyse ist nur in einem sehr engen Wellenlängen-Bereich nahe der Bandkante möglich. [71]

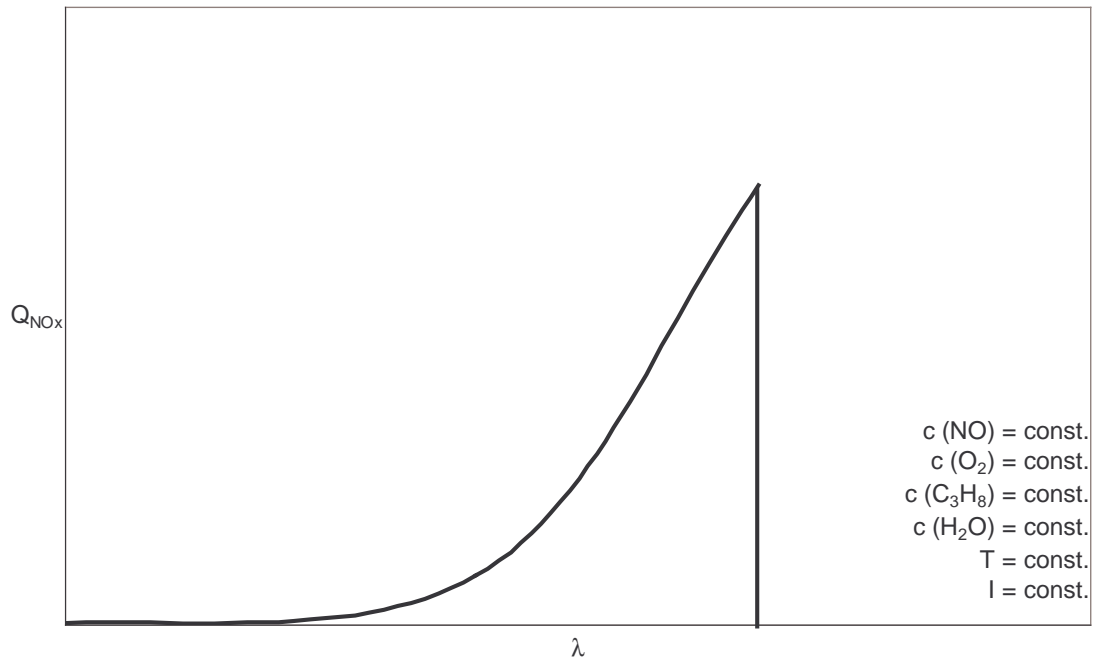


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Quantenausbeute der NO_x -Reduktion von der Wellenlänge [47]

Eine solche Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Wellenlänge wurde auch für die Propenoxidation mit Sauerstoff gefunden. An der Bandkante gibt es bei Anatas nur indirekte Übergänge. Die dadurch generierten Elektronen/Loch-Paare haben deshalb eine längere Lebensdauer.

Optimale Bedingungen für die photokatalytische NO_x -Reduktion wären also nach den bisherigen Laborversuchen:

Licht mit mittlerer Intensität und einer Wellenlänge nahe der Bandkante, eine Oberflächentemperatur des Katalysators Anatas von ca. 200°C , in einer oxidierenden Atmosphäre mit genügend Sauerstoff und ausreichender Menge an HC als Reduktionsmittel. Diese Bedingungen sind mit Dieselabgas durchaus realisierbar.

3. Experimenteller Teil

3.1. Auslegung eines Photokatalysators zum Einsatz im Pkw

3.1.1. Bedingungen zur Auslegung eines Photokatalysators zum Einsatz im Pkw

Da bei den bisherigen Grundlagenuntersuchungen ein Plattenreaktor mit einer quadratischen Fläche von 100mm Kantenlänge benutzt wurde, bei dem nur geringe Volumenströme eingestellt werden konnten, musste für die Anwendung mit höheren Volumenströmen ein neuer Reaktor konstruiert werden. Für seine Auslegung müssen folgende Anforderungen erfüllt sein:

3. Die Oberfläche des Katalysators muss groß genug sein, um einen ausreichenden Umsatz zu garantieren.
4. Die Ausleuchtung der Oberfläche des Katalysators muss gewährleistet sein.
5. Der Druckverlust sollte gering sein, um einen Leistungsverlust des Motors zu vermeiden.

Zur Realisation einer möglichst gut ausgeleuchteten Fläche bietet sich die Beleuchtung einer Platte an, wie sie für die Versuche im Labormaßstab genutzt wird. Die Lampe oder Lampen können in der Höhe flexibel über dem Katalysatormaterial angebracht werden und die gute Beleuchtung kann daher gewährleistet werden. Problematisch für den Einsatz an einem Pkw ist allerdings, dass das Laborsystem mit 10 mal 10cm Kantenlänge maximal für eine Volumenstrom von 7 l/min [41] geeignet ist. Im 1,9l TDI Pkw ist der Volumenstrom aber wesentlich höher und liegt in der Größenordnung von ca. 4560l/min, so dass eine dazu passende Platte ca. 6,51m² groß sein müsste.

Der Abgasvolumenstrom (\dot{V}) eines Pkw lässt sich nach folgender Formel berechnen:

$$\dot{V} = \frac{1}{2} \cdot D \cdot V_{Hub} \cdot F_{TDI} \quad (3.01)$$

Hierbei wird für die Zahl der Umdrehungen pro Minute D der Werte für Volllast d.h. 4000 U/min eingesetzt. Der Hubraum (V_{Hub}) beträgt 1,9 Liter. Zu dem muss ein sogenannter TDI-Faktor (F_{TDI}) von 1,2 berücksichtigt werden. Dieser Faktor ist spezifisch für alle TDI Motoren. Es ergibt sich so ein maximaler Abgasvolumenstrom von 4560 l/min für den gewählten Motor.

Bei einem Volumenstrom von 7 l/min lässt sich im Labor mit einer belichteten Fläche von 100cm^2 und Synthesegas noch ein NO_x -Umsatz von 24% messen. [41]

Mittels Dreisatz lässt sich aus den Daten des Laborreaktors die benötigte belichtete Fläche für einen Photoplattenreaktor mit maximalem Volumenstrom bei Vollast für den gewählten Pkw-Motor ermitteln:

$$\frac{0,01\text{m}^2}{7\text{l/min}} = \frac{x}{4560\text{l/min}} \Rightarrow x = 6,51\text{m}^2 \quad (3.02)$$

Ein gleichmäßiges Anströmen einer $6,51\text{m}^2$ großen Platte sollte schwierig sein. Die Platte müsste dann durch viele Zuführungen angeströmt werden. Das zu entwickelnde System ist wäre dadurch viel zu groß und komplex, um im Auto mitgeführt zu werden.

Man könnte mehrere parallele Platten in einem 90° Winkel montieren und geeignet mit Lampen bestücken. So wäre eine größere Oberfläche auf kleinerem Raum realisierbar und eine flexible Beleuchtung der Oberfläche möglich. Die Erhöhung der Katalysatoroberfläche könnte durch Erhöhung der Plattenanzahl bei gleichzeitiger Verringerung der Abstände zueinander erreicht werden. Problematisch in einem solchen System ist der Schattenwurf. Weiterhin ist die Frage, wie das Plattensystem in ein Gehäuse integriert werden kann, zu beantworten. Die heißen Motorabgase werden in die Abgasanlage, welche zunächst aus einem Rohr mit ca. 52mm Durchmesser besteht, geleitet. Zur Integration des Katalysators in die Abgasanlage muss also, um eine möglichst gleichmäßige Anströmung der Platten zu gewährleisten, ein geeigneter Trichter für den Übergang vom Rohr auf den Katalysator konstruiert werden. Ein weiteres Problem ist die Unterbringung eines solchen Systems im Auto.

Derzeit werden in der Automobilindustrie für die konventionelle Abgasnachbehandlung mit Erfolg Monolithe eingesetzt. Für solche Monolithe gibt es bereits Methoden, um sie unter dem Pkw in die Abgasanlage zu integrieren. Man bringt dabei eine relativ große Oberfläche, ca. 4m^2 , in einem verhältnismäßig kleinen Zylinder (Volumen ca. 1,7 l) unter. Der Monolith wird durch eine Vielzahl feiner quadratischer Kanäle mit extrem dünnen Wänden gebildet.

Mit einer Lampe mit Reflektor von der Firma Osram soll die Ausleuchtung eines solchen Monoliths in dieser Arbeit untersucht werden. Es besteht auch die Möglichkeit nicht nur eine Lampe über einer Stirnfläche des Monolithen, sondern über beiden

Stirnflächen Lampen mit Reflektoren zu installieren. Mit geeigneten Trichtern sollte auch eine gute Anströmung der Kanäle möglich sein. Um ein solches System zu entwickeln, sind aber noch andere Kriterien zu berücksichtigen.

Der Katalysator sollte sowohl für die Anwendung am Motorprüfstand als auch für einen eventuellen Einsatz am Pkw entwickelt werden. Es wurde daher auf eine Variante der alt hergebrachten Trägermaterialien und Verpackung für Oxidationskatalysatoren beim Diesel-Pkw zurückgegriffen. Es sollte ein zylinderförmiger Keramikträger mit der Größe 4,66 Zoll mal 6 Zoll möglichst flexibel verpackt werden.

Es ist auch zu berücksichtigen, dass sowohl beim Einbau im Motorprüfstand als auch im Pkw durch den Motorbetrieb Schwingungen auf die Abgasanlage übertragen werden. Die im Fahrzeugbau normalerweise genutzte Methode, den Monolithen mit einer Matte in ein Metallcanning einzuschweißen, wurde schnell verworfen, da man weder den Monolithen noch die Lampeneinheit bei einer Beschädigung hätte wechseln können. Es musste also ein mechanisch stabiles Gehäuse sein, bei dem man sowohl die Lampeneinheit als auch den Monolithen gut tauschen kann. Hinzu kommt, dass einerseits sowohl das durchzuleitende Abgas als auch die Lampe hohe Temperaturen haben bzw. erzeugen. Ein Dieselmotor im Leerlauf emittiert Abgas mit 100 bis 200°C, im Volllastbereich etwa 500°C. Die Lampe hat am Glaskolben Temperaturen von bis zu 950°C. [51] Bereits am Motorprüfstand bewährt haben sich sogenannte Tauschkatalysatorgehäuse, bei denen es auf die gute Handhabbarkeit und das einfache Tauschen der Katalysatoren im Gehäuse ankommt.

Es wurde daher ein Tauschkatalysatorgehäuse aus Metall entworfen, welches sich, wie auf Abbildung 3.01 und 3.02 gezeigt, zusammensetzt und größtenteils auf schon vorhandenen Bauteilen basiert. Die blauen Flächen kennzeichnen die beiden Trichter des Tauschkatalysators. Der breite rote Ring in Abbildung 3.01 zeigt einen Abstandsring zwischen Lampen-Reflektoreinheit und dem grün gekennzeichneten Monolithen. Gelb gekennzeichnet wurde der Reflektor, der in einem Trichter mit Metallrohr für die Kabelführung (grau gezeichnet) sitzt. Abbildung 3.01 zeigt eine dreidimensionale Darstellung des Tauschkatalysators.

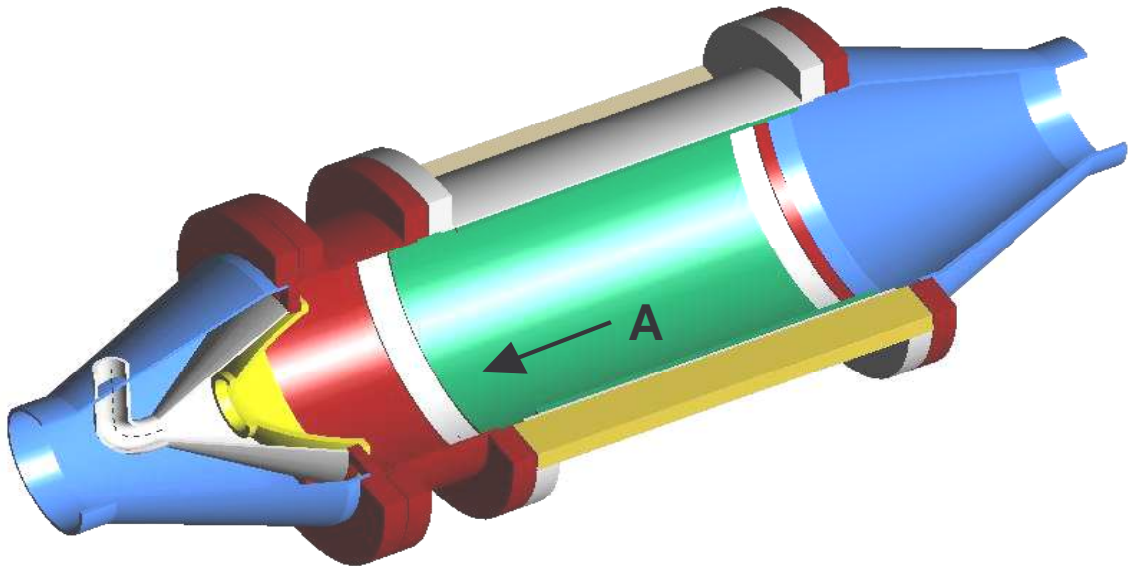


Abbildung 3.01: Ansicht des Unterbodenkatalysators (Tauschkatalysator)[52]

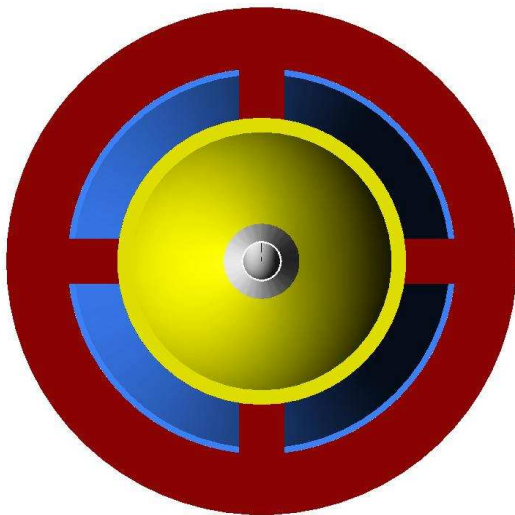


Abbildung 3.02: Blick auf den Reflektor mit Strahler (Blickrichtung von A in Pfeilrichtung auf Abbildung 3.01) [52]

Der Reflektor, in Abbildung 3.02 gelb gezeichnet, mit der von der Firma Osram speziell eingepassten Lampe, wird mit einer extra angefertigten Halterung (rot) im inneren Trichter mit vier Stegen befestigt. Die Lampe befindet sich im Zentrum des grauen Punktes. Der Reflektor ist in der Realität nicht rund, sondern hat zwei gegenüberliegende Ausschnitte, die in der Halterung mit einem Blech abgedeckt sind (vergleiche Abbildung 3.11).

Die einzelnen Teile des Tauschkatalysators wurden mit Metallflanschen ausgestattet (vergleiche Abbildung 3.03) und können mit Schrauben und Muttern miteinander

verbunden werden.

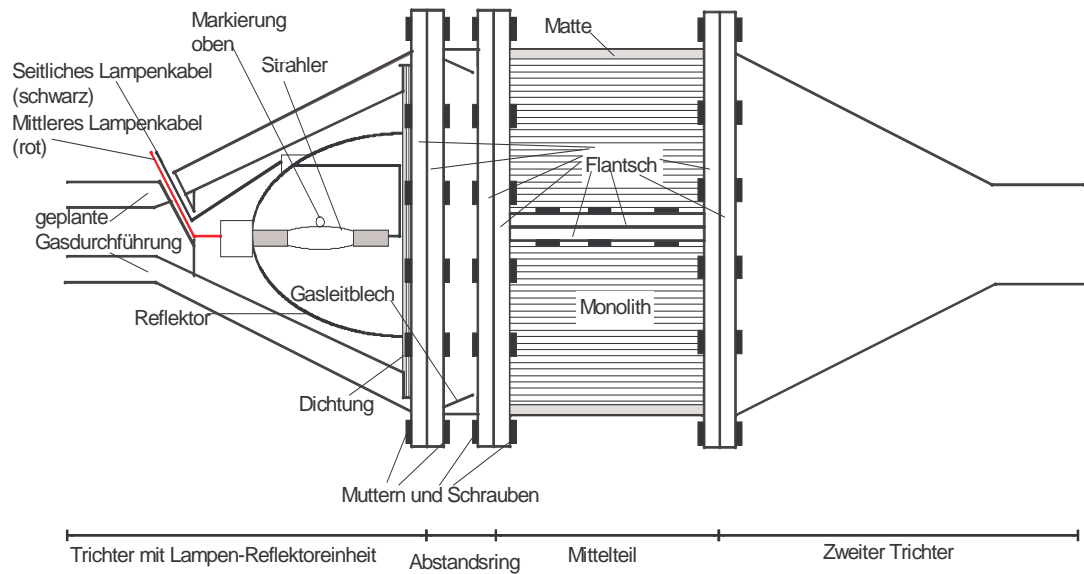


Abbildung 3.03: Halbtransparente Zeichnung des Tauschkatalysators

Das Mittelteil besteht aus zwei Metallhalbschalen, in die der Monolith gelegt wird. Da er aus keramischem Material besteht, wird er zuvor zum Schutz vor mechanischer Beanspruchung und zur thermischen Isolierung in eine Katalysatormatte gewickelt. Die Matte befindet sich zwischen Metallmantel und Monolith. Beim Verschrauben der beiden Halbschalen wurde die Katalysatormatte vom Rand der Halbschalen beschädigt. Manchmal wurde auch der Monolith aufgrund zu großer mechanischer Spannungen zerstört. Das Mittelteil war für Matte und Monolith etwas zu klein. Daher wurde im ersten Schritt die Mattendicke verringert. In einem zweiten Schritt wurde die Matte nach dem Umlegen um den Monolith mit Aluminiumklebeband umklebt. Das verbesserte die Gleitfähigkeit und die Matte wurde beim Einbau nicht mehr abgeschnitten. Dieses Mittelteil wurde nur für die Lichtmessungen benutzt.

Für die Versuche am Motorprüfstand wurde ein neues Mittelteil mit größerem Durchmesser entwickelt. In dieses Mittelteil konnte ein zweiter Metallmantel, eine normal dicke Matte und ein Monolith gelegt werden. Der zweite Mantel wurde zwischen Matte und Halbschalen positioniert. Da er aus einem Stück Blech bestand, verhinderte er das Abschneiden der Matte beim Zusammenbau der Halbschalen.

Nachdem nun der Reaktor ausgewählt ist, muss die Ausleuchtung der Kanäle des Monolithen charakterisiert werden.

3.1.2. Lichtintensitätsmessung

Zur Bestimmung der Intensitätsverteilung des Lichtes auf der Stirnfläche der lampenabgewandten Seite bei verschiedenen Monolithtypen wurde ein Prüfstand aufgebaut. Er ermöglicht die Einstellung der Ulbrichtkugel auf festgelegten Positionen, um bei verschiedenen Monolithen die Intensitätsmessungen an der gleichen Stelle der Monolithe aufzunehmen.

Die eingekitteten Reflektoreinheiten der Firma Osram wurden mit einem Diodenarrayspektrometer mit Ulbrichtkugel und Auswertesoftware der Firma Dr. Gröbel UV-Elektronik GmbH, Ettlingen, vermessen.

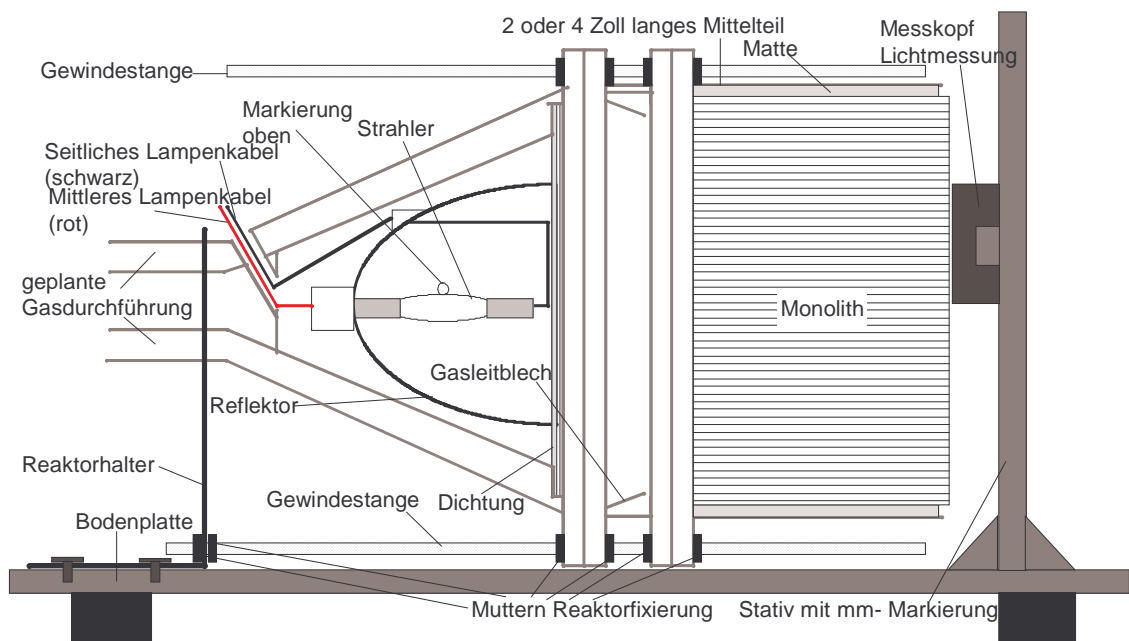


Abbildung 3.04: Prüfstand zur Lichtmessung

Die Abbildung 3.04 zeigt einen Schnitt durch den Prüfstand zur Lichtmessung. Auf eine Profilplatte aus Aluminium wurde ein Galgen für die Ulbrichtkugel befestigt, so dass man sowohl vertikal als auch horizontal eine millimetergenaue Justiermöglichkeit hat. Ein rechtwinkliges Blech mit rundem Ausschnitt, in der Abbildung 3.04 als Reaktorhalter gekennzeichnet, wurde an die Bodenplatte angeschraubt. Dort wurden der Trichter und der Abstandsring eines Tauschkatalysators montiert. Das Mittelteil eines Tauschkatalysators wurde so aufgeschnitten, dass ein 4 Zoll und ein 2 Zoll langes Teil entstanden. Das war notwendig, da auch die Intensitätsverteilung in z-Richtung gemessen werden sollte. Für die Fixierung eines 1 Zoll langen Monolithen wurden zwei Metallbügel verwendet. Die Flansche des Mittelteils und des Abstandsringes wurden

nicht mit Schrauben und Muttern sondern zur besseren Stabilisierung mit Gewindestangen am Reaktorhalter fixiert. Der obige Versuchsaufbau wurde gewählt, um die Messungen der Lichtintensität so nah wie möglich dem Aufbau am Pkw anzupassen. Neben den Messungen der Intensitätsverteilungen an der Stirnseite der Monolithe wurden auch Messwerte ohne Monolith an den selben Orten (siehe Abbildung 3.05) aufgenommen.

Die Lichtmessungen wurden nach folgendem Schema (Abbildung 3.05) durchgeführt:

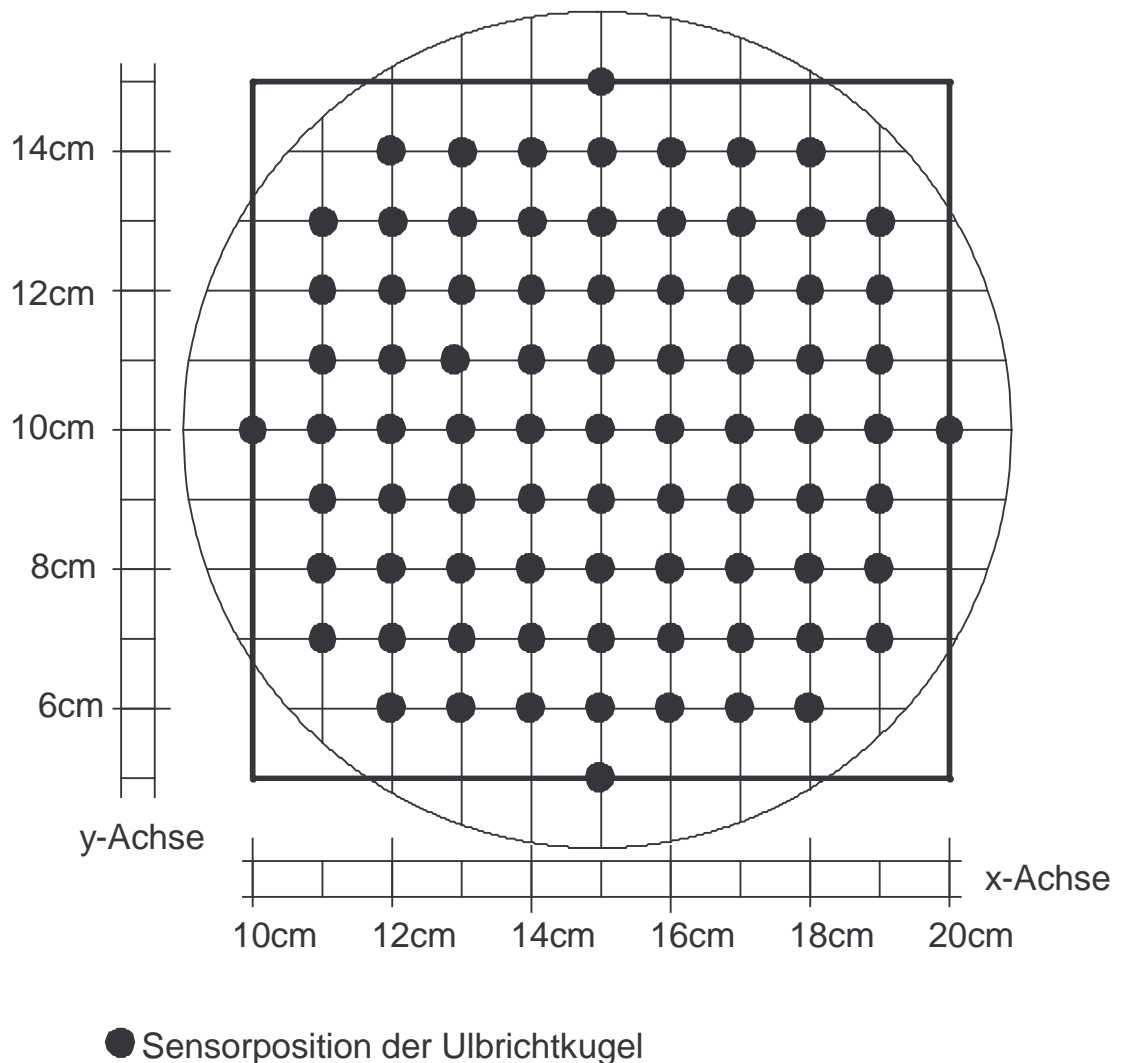


Abbildung 3.05: Sensorpositionen der Ulbrichtkugel während der Lichtmessungen

Die dunklen runden Kreise stellen die Öffnung der Ulbrichtkugel und damit die Position des Sensors auf der Stirnseite des Monolith dar. An jedem der 81 Messpunkte wurde das Spektrum des Lichtes im Intervall $200\text{nm} \leq \lambda \leq 800\text{nm}$ aufgenommen. Für die photokatalytische NO_x -Reduktion ist nach den theoretischen Grundlagen nur die UV-A

Strahlung relevant. Mit Hilfe der Software des Geräteherstellers wurden daher die UV-A Strahlungsanteile ($315\text{nm} \leq \lambda \leq 380\text{nm}$) in W/m^2 für jeden einzelnen Messpunkt berechnet und dann in eine Grafik umgewandelt. Das große Quadrat gibt die Fläche der Grafik wieder für welche die UV-A Strahlungsintensitäten berechnet wurden (siehe Abbildungen 3.12 bis 3.21).

3.1.3. Die Lampen-Reflektoreinheit

Für die Versuche wurden die UV-Lampe HTT 150-211 der Firma Radium gewählt. Dieser Strahler gehört zur Gruppe der Hg-Hochdrucklampen und damit zu den Quecksilberdampflampen. Das sind Gasentladungs-Lampen mit Quecksilberdampf-Füllung, die sich durch einen hohen Anteil an Ultraviolettstrahlung auszeichnen. Im Spektrum sind hohe Intensitäten bei den Wellenlängen 313, 365, 436, 546 und 578 nm zu finden (Abbildung 3.07).

Der HTT 150-211 Strahler zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

Leistungsaufnahme	165W
Abmessungen (Abbildung 2.19)	$l = 59,5\text{mm}$ $a = 10\text{mm}$ $d = 10\text{mm}$
Netzspannung	230V
Strahlerstrom	1,5A
UV-A Strahlungsleistung (315-400nm)	22W
UV-B Strahlungsleistung (280-315nm)	6W
Wirtschaftliche Lebensdauer	1000h
Kolbentemperatur	bis 950°C

Tabelle 3.01: Technische Daten des Strahlers HTT 150-211 [59]

Die Strahler dürfen nur in einer vorgegebenen Lage eingebaut werden, was bei der Reaktorkonstruktion berücksichtigt werden muss.

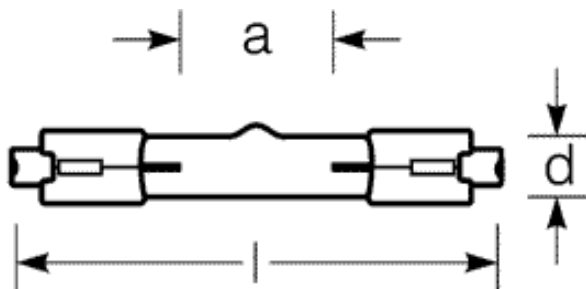


Abbildung 3.06: Skizze des Strahlers (a, d und l vergleiche Tabelle) [59]

Es muss beachtet werden, dass die elektrischen und strahlungsphysikalischen Daten stark von der Kolbentemperatur abhängen. Die höchsten UV-Strahlungsflüsse werden bei etwa 850°C erreicht. [59]

Um das Spektrum des HTT 150-211 Strahlers zu ermitteln, wurde der Strahler extra von der Firma Osram vermessen. Er zeigte folgende spektrale Strahlungsverteilung:

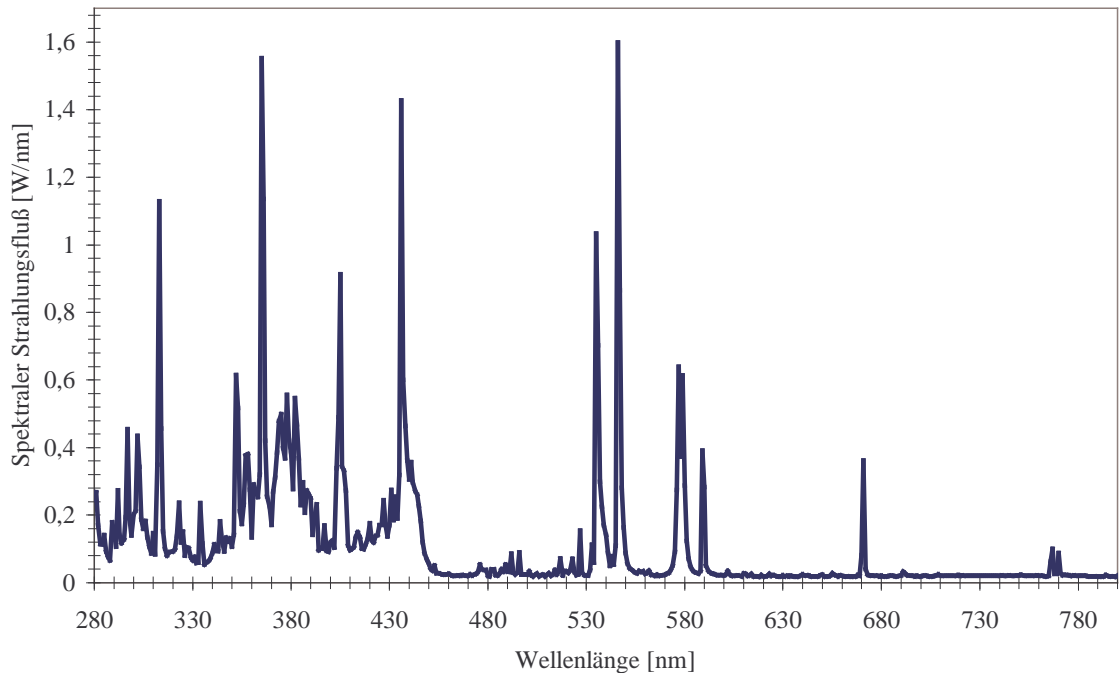


Abbildung 3.07: Spektraler Strahlungsfluss des HTT 150-211 Strahlers ohne Reflektor (Firma Osram [61])

Aus dem gemessenen Spektrum ermittelten Mitarbeiter der Firma Osram die folgende Daten:

Strahlungsanteile:	280...315nm	= UVB	7,72W
	315...380nm	= UVA	15,9W
	380...780nm	= VIS	34,7W
	280...780nm	= Gesamt	57,8W

Lichtstrom: 7629lm

Tabelle 3.02: Gemessene Strahlungsanteile des HTT 150-211 Strahlers ohne Reflektor (Firma Osram [61])

3.1.4. Motor- und Rollenprüfstand

Um herauszufinden, ob der Einbau einer Lampe mit 160W Leistungsaufnahme im Pkw einen messbaren Einfluss auf den Kraftstoffverbrauch hat, wurden Messungen auf einem Rollenprüfstand durchgeführt (vergleiche Kapitel 3.2.1.).

Das komplett zusammengebaute Katalysatorsystem wurde an einem Motorprüfstand (abgekürzt MPST) bei VW in Wolfsburg getestet. Als Abgaserzeuger auf dem MPST wird ein auf einer Palette installierter 74kW EU4-Pumpedüsemotor von VW benutzt. Am Abgasturbolader sitzt mit einem Flansch ein y-Rohr welches den Abgasstrang in zwei Teile aufspaltet. Der eine Strang dient als Bypass um überschüssiges Abgas, kontrolliert durch eine Drossel, direkt der Abluft zuzuführen. Im anderen Strang befindet sich der Tauschkatalysator und zur Regulierung der Abgasmenge bzw. des Abgasgegendruckes ebenfalls eine Drossel. Um den Abgasvolumenstrom bestimmen zu können, der über den Katalysator geleitet wird, kann hinter die Drossel temporär ein Schwebekörperdurchflussmesser angeschlossen werden. Zur Analyse der Abgaszusammensetzung stehen zwei SESAM3 Anlagen (System for Emission Sampling And Measurement, ein Gerät der 3. Generation von VW) zur Verfügung.

Die SESAM3 stellt aufgrund eines integrierten, mit einem Hochleistungs-Rechnersystem ausgestatteten **Fourier-Transform-Infrarot-Analysator (FTIR)** ein Vielkomponentensystem dar. Der Analysator besteht aus dem FTIR mit einem Infrarotstrahler als Lichtquelle und einem mit flüssig Stickstoff gekühltem MCT-Detektor (**Q**uecksilber, **C**admium, **T**hallium) als Empfänger. Die optische Anordnung beruht auf dem Michelson-Prinzip. Für das automatische Justieren des optischen Strahlenganges und der Messung der Spiegelablenkung des beweglichen Spiegels ist zuzüglich ein Laser integriert. Das von der optischen Bank gemessene Signal wird als Interferogramm bezeichnet und wird vom Rechner mittels Fourier-Transformation in ein Spektrum umgerechnet. Nach der quantitativen Auswertung werden die Konzentrationsdaten an einen PC bzw. an den Prüfstandsleitrechner weitergegeben.

SESAM ist für die Messung und Berechnung der modalen und der integralen Massenemission vieler verschiedener Komponenten im Automobilabgas ausgelegt. Die dynamische Messspanne reicht von einigen parts per million (ppm) bis in den Prozentbereich und deckt damit bei bestimmten Komponenten bis zu fünf Zehnerpotenzen der Konzentration ab. Zusätzlich zu den IR-aktiven Komponenten wie

beispielsweise CO, CO₂ oder NO, können bis zu zwei zusätzliche Analysatoren, wie z.B. ein OXYMAT5 (ein O₂-Analysator), oder ein **Flammen-Ionisations-Detektor (FID)** mit aufgenommen und datentechnisch integriert werden.

Nach dem Turbolader und im Tauschkatalysator wurden je ein Thermoelement zur Aufnahme der Temperatur angebracht (siehe Abbildung 3.08).

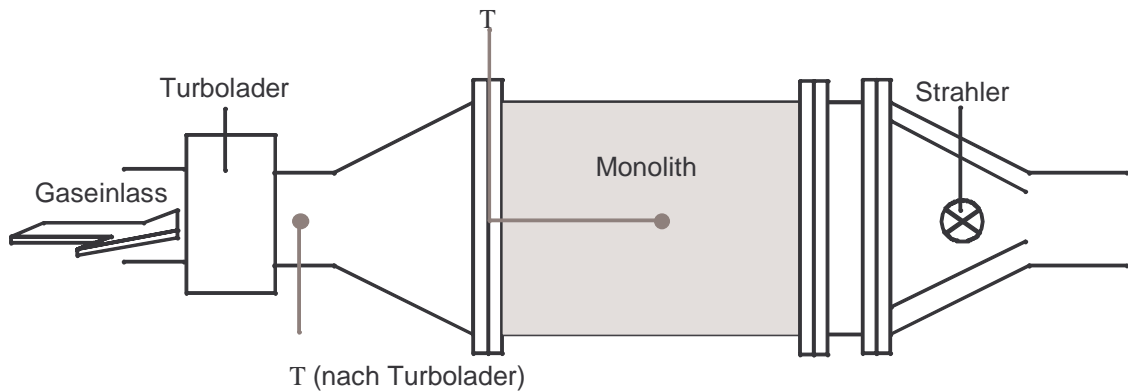


Abbildung 3.08: Position der Temperaturmessstellen nach Turbolader und in einem Kanal in der Monolithmitte des Tauschkatalysators

Durch die Messung kann die Temperatur im Monolith überwacht werden. Es ist daher möglich während eines Versuchs am Motorprüfstand fest definierte Betriebspunkte auszuwählen. Durch die Überwachung der Temperaturmessung im Monolith wird sichergestellt, dass sich die Temperatur während eines Versuches am Motorprüfstand in einem für die photokatalytische NO_x-Reduktion idealen Bereich befindet. Die Temperatur nach dem Turbolader wird routinemäßig bei Motorprüfstandsversuchen mitgemessen, da man an Hand von Temperaturänderungen Fehler des Motors z.B. zu wenig Öl, frühzeitig erkennen kann.

3.2. Vorbereitende Berechnungen und Messungen

3.2.1. Leistungsmessung am Rollenprüfstand

Um festzustellen ob sich eine Leistungsabnahme von 160W bei einem durchschnittlichen Pkw bemerkbar macht, wurden entsprechende Messungen auf einem Abgas-Rollenprüfstand durchgeführt.

Dazu wurden mehrere MVEG/US-Testzyklen (vergleiche Kapitel 1) unter gleichen Bedingungen gefahren und die Abgaswerte eines 85kW VW Passat TDI während des Testes gemessen. An die Batterie des Fahrzeugs wurde dann, zur Simulation der Leistungsabnahme der Lampe, eine regelbare Leistungsabnahmeeinheit angeschlossen. Während des Testzyklus wurde eine feste Leistung abgenommen und erneut die Abgaswerte aufgenommen. Aus den Abgaswerten wird nach Gleichung 3.03 der Kraftstoffverbrauch berechnet. [43]

$$V_K = \frac{0,866 \cdot (HC) + 0,429 \cdot (CO) + 0,273 \cdot (CO_2)}{\left(\frac{SG}{0,1155} \right)} \quad \left[\frac{l}{100km} \right] \quad (3.03)$$

Für SG, die Dichte des Kraftstoffs, wird der Wert der Kraftstoffanalyse in g/ml eingesetzt. Die während des Testzyklus gemessenen Abgaswerte von HC, CO und CO₂ werden in g/km eingesetzt. Es ergibt sich so der Kraftstoffverbrauch (V_K) in l/100km.

Datum	Leistungsabnahme [W]	Verbrauch (l/100km)		
		Phase 1	Phase 2	Durchschnitt
16.10.99	0	8,355	5,080	6,282
18.10.99	0	7,895	4,935	6,023
01.11.99	0	8,263	5,053	6,232
02.11.99	0	8,310	5,083	6,267
Mittelwert:	0,000	8,206	5,038	6,201
16.11.99	255	8,665	5,092	6,406
18.11.99	257	8,561	5,044	6,341
19.11.99	255	8,593	5,171	6,428
Mittelwert:	255,667	8,606	5,102	6,392
08.11.99	548	9,932	5,370	7,042
10.11.99	549	9,120	5,271	6,687
12.11.99	545	9,561	5,269	6,848
15.11.99	539	9,454	5,290	6,821
Mittelwert:	545,250	9,517	5,300	6,850

Tabelle 3.03: Kraftstoffverbrauch bei Leistungsabnahme

Der gesamte Fahrzyklus des MVEG besteht aus zwei Phasen. In Phase 1 gehen 40 Sekunden Vorlaufzeit und der viermal gefahrene Stadt-Zyklus (ECE) ein. Phase 2 besteht aus einem einmal durchfahrenen Außerorts-Zyklus (EUDC). Der Durchschnitt in Tabelle 3.03 wird aus den ermittelten Kraftstoffverbräuchen beider Phasen berechnet.

Es werden die maximalen Abweichungen vom ermittelten Mittelwert (Tabelle 3.03) bei eingestellter Leistungsabnahme berechnet. Es ergeben sich als größte Abweichung 3,104% für den Wert 7,042 l/100km vom Mittelwert 6,850.

Trägt man den gemessenen Kraftstoffverbrauch gegen die Leistungsabnahme auf, so ergibt sich Abbildung 3.09:

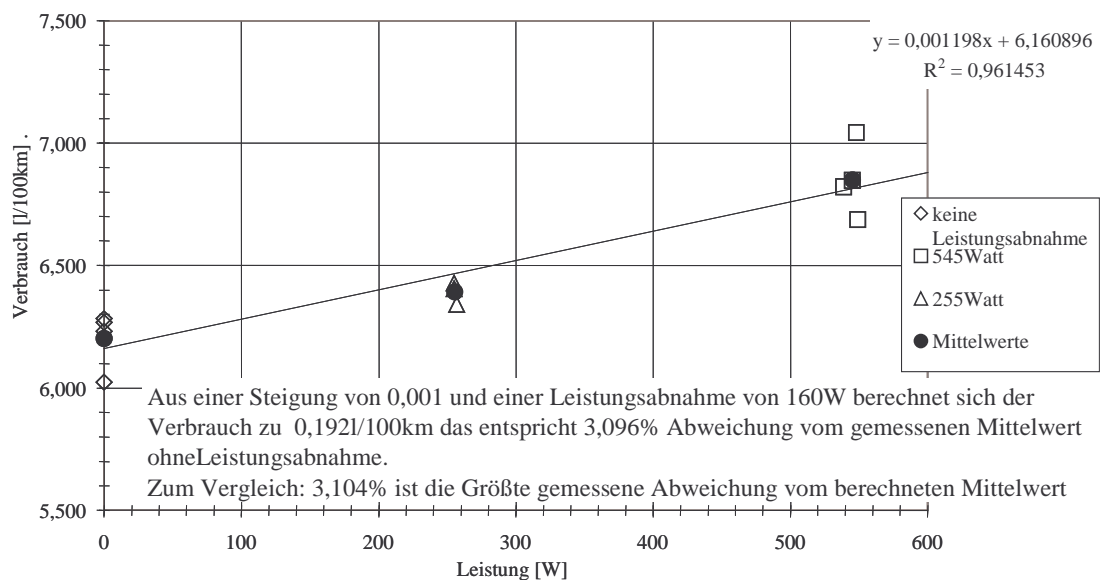


Abbildung 3.09: Kraftstoffverbrauch bei Leistungsabnahme an der Batterie

Die eingezeichnete Gerade ergibt sich aus der linearen Regression der Mittelwerte zu:

$$y = 0,001198 x + 6,160896 \quad (3.04)$$

Setzt man für x eine Leistungsabnahme von 160W ein und berechnet y nach Gleichung 3.04 so ergibt sich der Verbrauch zu: $y = 6,353$ l/km. Daraus ergibt sich eine Kraftstoffhöhung von 0,192 l/100km durch eine Leistungsabnahme von 160W. Das sind 3,096% vom Mittelwert (6,201 l/km) ohne Leistungsabnahme.

3,096% Kraftstoffverbrauchserhöhung durch die Abnahme von 160W ist geringer als die größte gemessene Abweichung. Die Leistungsabnahme durch Betreiben der Lampe

geht im Messwertrauschen unter. Der Strahler kann daher ohne Auswirkungen auf den Kraftstoffverbrauch in einem 85kW VW Passat TDI eingebaut werden.

3.2.2. Bestimmung der Verteilung der Belichtungsstärke im Monolith

Eine wichtige Rolle für die Effektivität der photokatalytischen NO_x-Reduktion spielt die belichtete Oberfläche. Um das Abgas welches mit unterschiedlich hohen Volumenströmen an der Katalysatoroberfläche vorbei streicht effektiv umsetzen zu können, müssen einige Grundvoraussetzungen gegeben sein. Zunächst muss eine genügend große Titandioxidoberfläche vorhanden sein. Diese Oberfläche muss gleichmäßig mit Licht der richtigen Wellenlänge und Intensität ausgeleuchtet werden, damit die Katalyse möglichst überall gleichmäßig stattfinden kann.

Für die Versuche dazu stehen unterschiedliche Monolithe zur Auswahl. So sollen zunächst die Geometrien der Monolith verglichen werden. Es soll berechnet werden welche beschichtbaren Flächen sie zur Verfügung stellen. Dann soll berechnet werden wie gut die Stirnfläche beleuchtet wird bzw. wie viel Monolithfläche ungenutzt bleibt. Damit soll die Frage geklärt werden, ob der Monolith bei höherem Volumenstrom eine mit dem Plattenreaktor vergleichbare ausgeleuchtete Fläche bietet.

Um einen Einfluss der Einbaulage des Strahlers auszuschließen, wurden die emittierten Intensitäten der UV-A Strahlung mit und ohne Einbau eines Monolithen gemessen. Um einen Einfluss der Beschichtung auf die Intensitätsverteilung auszuschließen wurden die gleichen Monolithe unbeschichtet und mit verschiedenen Beschichtungen bezüglich der UV-A Intensitäten vermessen. Dann wurden die Monolithe mit unterschiedlichen Geometrien mit der gleichen Beschichtung bezüglich der UV-A Intensitätsverteilung vermessen. Anschließend werden Messungen zur Intensitätsverteilung entlang der Monolithlänge durchgeführt. Dazu wurden von einem beschichteten Monolith Stücke mit 1 Zoll Länge abgesägt.

Die unbeschichteten Monolithe können von der Firma Corning mit verschiedenen Zelldichten und Wandstärken hergestellt werden. Für die Versuche wurden Monolithe aus Corderit mit einem Durchmesser von 4,66 Zoll (118,4mm) und einer Länge von 6 Zoll (152,4mm) ausgewählt.

Für die Bestimmung der Verteilung der Belichtungsstärke im Monolith wurden Monolithe ausgewählt, die sich folgendermaßen charakterisieren lassen:

Produktbezeichnung	350/5,5	400/8	400/6,5	400/4
Zelldichte D_Z [cpsi]	350	400	400	400
Wandstärke t [mil]	5,5	8,0	6,5	4,5
[mm]	0,140	0,203	0,165	0,115
Zellbreite L [mil]	53,5	50,0	50,0	50,0
[mm]	1,358	1,270	1,270	1,270
Geom. Oberfläche [m^2/l]	2,643	2,646	2,740	2,870
Offene Frontfläche [%]	80,5	70,6	75,7	82,8
Hydr. Durchmesser [mm]	1,218	1,067	1,105	1,154

Tabelle 3.04: Charakterisierende Daten der verwendeten Monolithe der Firma Corning [67]

Die in der Tabelle 3.04 verwendete Einheit [mil] ist ein Längenmaß aus den USA. 1mil entspricht 1/1000 Zoll bzw. 25,400 μ m. cpsi bedeutet cells per square inch.

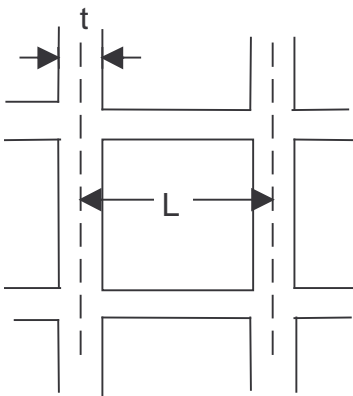


Abbildung 3.10: Skizze der Kanalgeometrie

In der Skizze für die Kanalgeometrie stellt t die Wandstärke und L die Zellbreite dar.

Aus den in Tabelle 3.04 mitgeteilten Daten lassen sich die beschichtbaren Gesamtflächen A_S der Monolithe nach folgenden Gleichungen (3.05 bis 3.07) bestimmen:

$$A_Z = 4 \cdot (L - t) \cdot l \quad (3.05)$$

Hierbei wurden folgende Abkürzungen verwendet: A_Z ist die innere Mantelfläche einer Zelle, L ist die Zellbreite, t gibt die Wandstärke an und l die Länge des Monolithen. Die Zellenanzahl D_M im 4,66 Zoll mal 6 Zoll Monolithen wird aus der Zelldichte D_Z und der Kreisfläche A_K nach Gleichung 3.06 berechnet.

$$D_M = D_Z \cdot A_K \quad (3.06)$$

Multipliziert man nun die Fläche einer Zelle A_Z mit der Zellenanzahl D_M im Monolithen so erhält man die innere Mantelfläche aller Kanäle im Monolithen A_S .

$$A_S = A_Z \cdot D_M \quad (3.07)$$

Zelldichte [cps]	350	400	400	400
D_Z : Zelldichte [Zellen pro m^2]	542467,45	619962,80	619962,80	619962,80
Wandstärke [mil]	5,5	8	6,5	4,5
t: Wandstärke [m]	1,40E-04	2,03E-04	1,65E-04	1,15E-04
Durchmesser [inch]	4,66	4,66	4,66	4,66
Durchmesser [m]	1,18E-01	1,18E-01	1,18E-01	1,18E-01
Radius [m]	5,92E-02	5,92E-02	5,92E-02	5,92E-02
A_K : Kreisfläche [m^2]	1,10E-02	1,10E-02	1,10E-02	1,10E-02
A_Z : Fläche einer Zelle [m^2]	7,44E-04	6,52E-04	6,75E-04	7,06E-04
D_M : Zellenanzahl im Monolithen	5969	6822	6822	6822
A_S : innere Mantelfläche aller Kanäle [m^2]	4,441	4,446	4,602	4,815

Tabelle 3.05: Berechnete Monolithdaten

Ein unbeschichteter Monolith mit 350cps und 5,5mil Wandstärke bietet also mit $4,441m^2$ eine ähnlich große beschichtbare Fläche wie ein Monolith mit 400cps und 8mil Wandstärke der $4,446m^2$ Fläche hat. Die photokatalytische NO_x -Reduktion sollte daher bei beiden Monolithen zu ähnlichen NO_x -Umsätzen führen, es sei denn die Wandstärke der Monolithen ist von entscheidender Wichtigkeit. Um das vorab entscheiden zu können werden Versuche zur Verteilung der Belichtungsstärke durchgeführt. Dazu werden alle Teile einheitlich beschichtet und vermessen.

Im nächsten Abschnitt soll darauf eingegangen werden, wie groß der belichtete Anteil der Stirnfläche eines Monolithen und somit die innere Mantelfläche aller belichteten Kanäle tatsächlich ist. Das ist wichtig um die späteren Motorprüfstandsergebnisse beurteilen zu können und mit schon durchgeführten Versuchen am Plattenreaktor vergleichen zu können.

Für den Einbau des Reflektors in den Tauschkatalysator musste eine Halterung mit zwei Metalleinsätzen (vergleiche Abbildung 3.02 und 3.12) benutzt werden. So konnte ein schneller Wechsel des Reflektors gewährleistet werden.

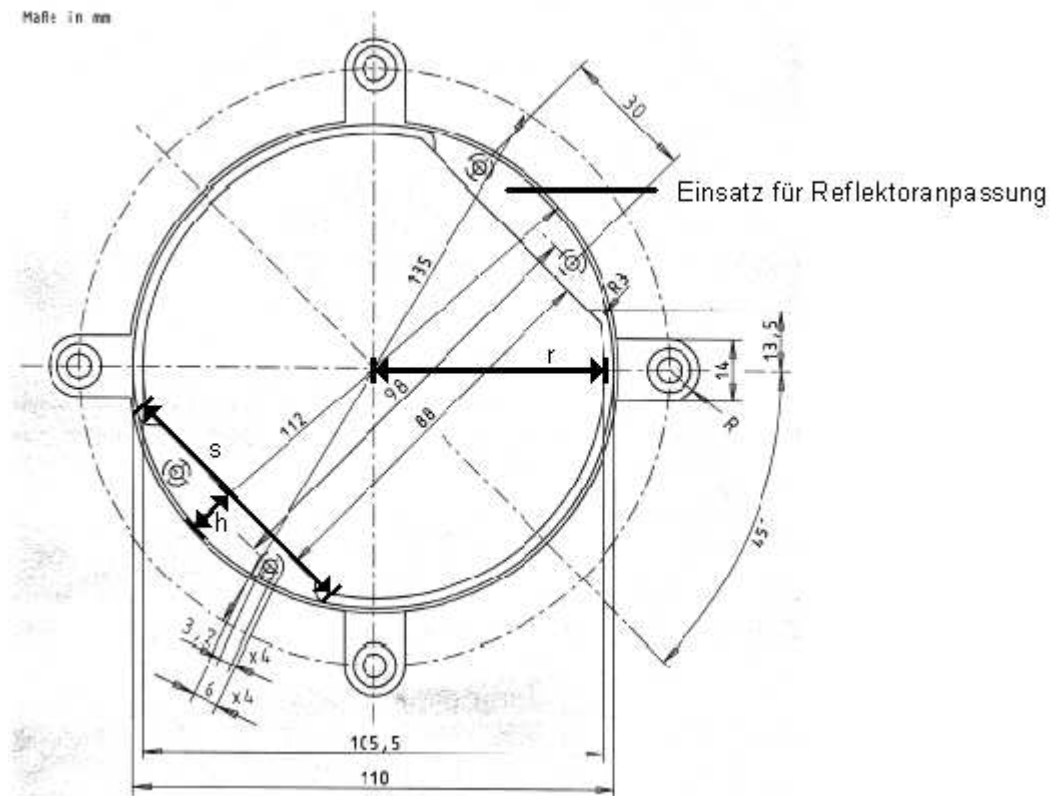


Abbildung 3.11: Zeichnung des Halteringes für den Reflektor [69]

Der Metalleinsatz für die Reflektoranpassung (siehe Abbildung 3.11) verhindert eine komplette Ausleuchtung der Stirnfläche des Monolithen. Es werden zwei Metalleinsätze zur Anpassung des Reflektors, der nicht rund, in die Halterung benötigt. Diese Einsätze werfen, unter der Voraussetzung dass paralleles Licht senkrecht auf sie eingestrahlt wird, einen Schatten und verringern so die belichtete Fläche des Monolithen. Da das Licht parallel in den Monolith eintreten soll kann die nicht belichtete Fläche des Monolith mit der Fläche des Einsatzes gleichgesetzt werden. Es wird daher die Fläche eines Einsatzes nach Gleichung 3.08 berechnet [44]:

$$A_T = \frac{h}{6s} (3h^2 + 4s^2) \quad (3.08)$$

s ist die Sehne und h die Höhe des Metalleinsatzes für die Reflektoranpassung (Abbildung 3.12) aus ihnen wird A_T die Fläche, die durch einen Einsatz zur Anpassung des Reflektors in der Halterung benutzt wird, berechnet. A_T ist vergleichbar mit einem nichtbelichteten Kreisabschnitt der Stirnfläche des Monolithen bzw. des Kreises A_K mit dem Radius von 0,05275m.

Bei Einstrahlung von parallelem Licht senkrecht auf die Monolithstirnfläche ergibt sich dann nach Gleichung 3.09 die tatsächlich belichtete Stirnfläche A_R durch Subtraktion des zweimal vorhandenen Kreisabschnittes A_T von der Kreisfläche A_K wie folgt:

$$A_R = A_K - 2A_T \quad (3.09)$$

Nun wird die Zelldichte D_Z mit der tatsächlich belichteten Stirnfläche A_R und der Fläche einer Zelle A_Z (aus Gleichung 3.05) multipliziert. Es ergibt sich so die Fläche A_B der tatsächlich belichteten Zellen im ganzen Monolithen nach Gleichung 3.10:

$$A_B = D_Z \cdot A_R \cdot A_Z \quad (3.10)$$

Die berechneten Daten sind in Tabelle 3.06 zusammengefasst:

Zelldichte [cps]	350	400	400	400
Zelldichte [Zellen pro m ²]	542467	619963	619963	619963
Wandstärke [mil]	5,5	8	6,5	4,5
t: Wandstärke [m]	1,40E-04	2,03E-04	1,65E-04	1,15E-04
r: Radius [m]	0,05275	0,05275	0,05275	0,05275
A_K : Kreisfläche [m ²]	8,74E-03	8,74E-03	8,74E-03	8,74E-03
h [m]	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012
s [m]	0,006	0,006	0,006	0,006
A_T [44]: Kreisabschnitt [m ²]	4,94E-06	4,94E-06	4,94E-06	4,94E-06
A_R : Tatsächliche belichtete Fläche [m ²]	8,73E-03	8,73E-03	8,73E-03	8,73E-03
D_Z : [Zellen pro m ²]	5,42E+05	6,20E+05	6,20E+05	6,20E+05
D_B : Anzahl belichteter Zellen im 4,66"x6" [Zellen]	4737	5413	5413	5413
A_Z : Fläche einer Zelle [m ²]	7,44E-04	7,44E-04	7,44E-04	7,44E-04
A_B : belichtete innere Mantelfläche aller Kanäle im Monolith [m ²]	3,524	3,528	3,652	3,821

Tabelle 3.06: Monolithdaten unter Berücksichtigung des Halteringes

Vergleicht man die Fläche A_S der belichteten Kanäle im Monolith (Tabelle 3.05) mit den erhaltenen Werten für A_B (Tabelle 3.06) stellt man eine Verringerung der ausgeleuchteten Monolithenoberfläche fest. Der Haltering verringert die Ausleuchtung des Monolithen um ca. 21%. Das heißt es stehen bei Benutzung eines Monolithen mit 350cps und 5,5mil für die photokatalytische NO_x -Reduktion nur noch 3,52m² zur Verfügung. Gefordert waren aber für einen NO_x -Umsatz von 24% [41] bei Volllast

eines 1,9 l TDI 6,51m² belichtete Fläche. Der Monolith hat also eine um 46% geringere belichtete Fläche als der Plattenreaktor. Für Umsetzung der NO_x-Emission bei Vollast ist dies nicht ausreichend, aber am Motorprüfstand kann man den Volumenstrom des Abgases verringern und so vermutlich einen ähnlich hohe NO_x-Umsatz messen. Es wurde bei dieser Behauptung allerdings vorausgesetzt, dass die zur Verfügung stehende innere Mantelfläche aller Kanäle des Monolith auch ähnlich gut der des Plattenreaktors ausgeleuchtet wird. Um festzustellen, wie die Verteilung der Belichtungsstärke im Monolithen ist, wurden die folgenden Messungen durchgeführt.

Vorraussetzung für eine Ausleuchtung der Monolithkanäle ist der Eintritt von Strahlung die möglichst parallel zur Wand der Kanäle verläuft. Es sollte zudem ein gleichmäßiges UV-A Strahlungsbild auf die Stirnfläche des Monolith treffen, damit in alle Kanäle die gleiche Intensität eingestrahlt wird und so die gesamte innere Mantelfläche des Monolith zur Katalyse genutzt werden kann. Zu Anfang der Versuche wurden die Strahler daher so in die Reflektoren eingebaut, dass ein gleichmäßiges UV-A Strahlungsbild emittiert wurde. Die ersten Messungen ergaben aber, dass zu viel Licht durch den Monolith hindurchtrat. Es wurde daraufhin, beim Bau der neuen Lampeneinheiten, die Einbaulage des Strahlers im Reflektor so modifiziert, dass möglichst wenig Licht aus einem Monolithen mit 400cps heraustritt.

Um einen zu großen Einfluss der Einbaulage des Strahlers auszuschließen, wurden die emittierten Intensitäten der UV-A Strahlung mit und ohne Einbau eines Monolithen vermessen. Der gewählte UV-Bereich hat sich bisher als der beste für die photokatalytische NO_x-Reduktion an Anatas herausgestellt.

Als Messkopf diente eine mit Teflon ausgekleidete Ulbrichtkugel. Da der Strahler, mit ca. 950°C auf der Kolbenoberfläche sowohl zu heiß ist, als auch zu hohe Strahlungsintensitäten abgibt, wurde in einem Abstand gemessen, der einem eingebauten 6 Zoll langen Monolithen entspricht, d.h. mit 48mm für den Abstandsring, 201mm vom Lampenkolben entfernt.

Zunächst wurde das Tauschkatalysatorgehäuse ohne Monolith mit verschiedenen eingebauten Lampenreflektoreinheiten vermessen. Es wurden, wie schon in Kapitel 3.1.4 gezeigt, an 81 über die Stirnfläche des Monolithen verteilten Punkten das Spektrum aufgenommen. Davon wurde der UV-A Anteil mit dem Wellenlängenbereich von $315\text{nm} \leq \lambda \leq 380\text{nm}$ ausgewertet und die emittierte Strahlungsintensität in W/m²

graphisch dargestellt.

Die UV-A Strahlungsintensität wurde dreidimensional anhand verschiedener Farben in Abhängigkeit der x;y-Position der Ulbrichtkugel (Abbildung 3.05) abgebildet.

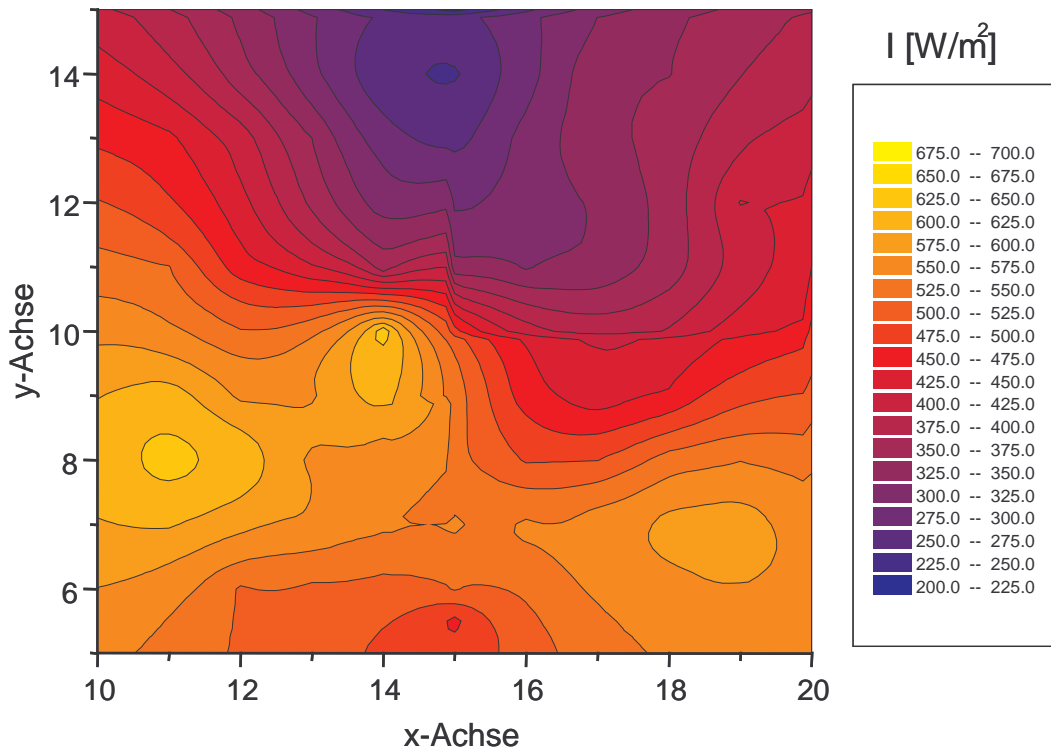


Abbildung 3.12: UV-A Strahlungsintensität gemessen ohne Monolith in 201mm Entfernung zur Lampe, Lampeneinheit 1

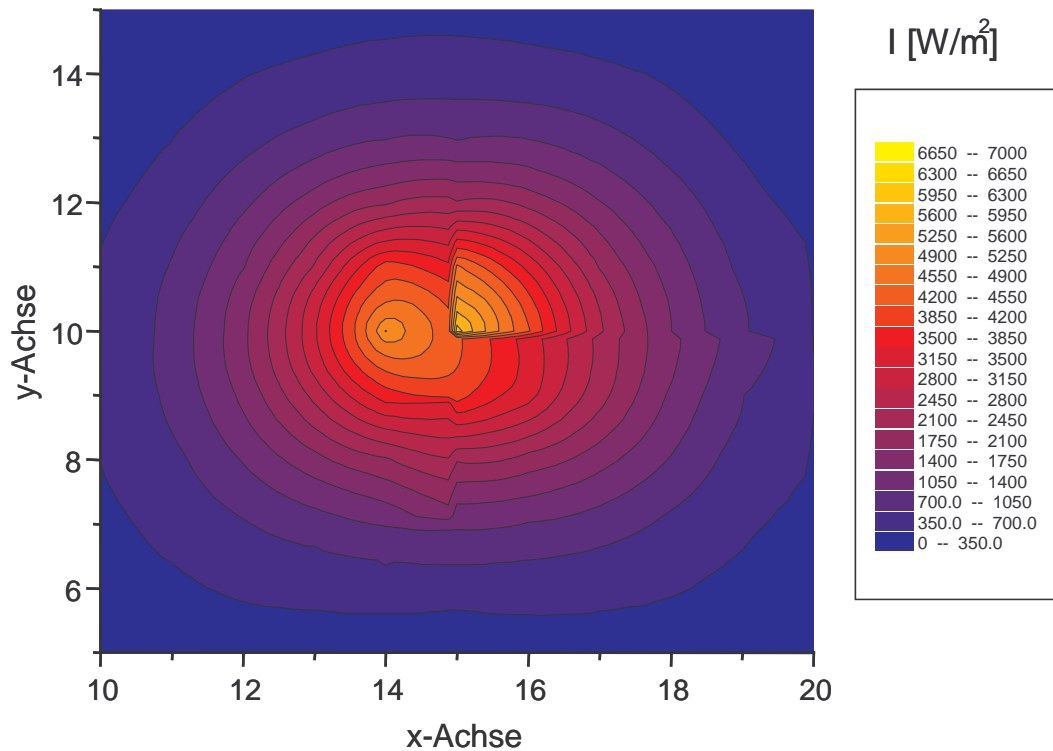


Abbildung 3.13: UV-A Strahlungsintensität gemessen ohne Monolith in 201mm Entfernung zur Lampe, Lampeneinheit 5

Die verschiedenen Farben repräsentieren die gemessenen Stärken der UV-A Intensität. Sie können von Abbildung zu Abbildung variieren, da sie programmbedingt immer wieder neu der maximal gemessenen UV-A Intensität angepasst werden. Die x- und y-Achse stellen Ortskoordinaten dar. Die gemessenen Intensitäten können so einem Ort auf der unbelichteten Stirnseite des Monolith zugeordnet werden. Punkt $(x;y) = (15;10)$ ist der Mittelpunkt des Monolithen. Die scharfen Kanten und Ecken in den dargestellten Höhenlinien entstehen durch das Berechnungsprogramm und sind ohne Bedeutung.

Die Bilder 3.12 und 3.13 zeigen für zwei Lampeneinheiten ein sehr unterschiedliches Strahlungsprofil. Im oberen Bild 3.13 sieht man im Bereich $x = 10$ bis $x = 20$ und $y = 5$ bis $y = 10$ relativ gleichmäßig hohe UV-A Strahlung. Hier misst man Intensitäten von 500 bis 700W/m^2 . Im oberen Teil, Bereich $x = 10$ bis $x = 20$ und $y = 10$ bis $y = 15$, gehen sie bis auf 200W/m^2 bei $(x;y) = (15;14)$ zurück. Im unteren Bild 3.14 ist die Strahlungsintensität im für die Photokatalyse wichtigen UV-A Bereich bei $(x;y) = (15;10)$ am höchsten. Hier beträgt der maximale Wert für die Strahlungsintensität 7000W/m^2 . Er fällt sehr steil kreisförmig um das Maximum auf ca. 2000W/m^2 ab und fällt flacher weiter bis zum Rand. Es wurden für andere Lampeneinheiten

Strahlungsmaxima bis zu $10000\text{W}/\text{m}^2$ gemessen.

Da man an Hand der Strahlungsmaxima die gesamte Ausleuchtung der Monolithkanäle des Tauschkatalysators nur unzureichend beurteilen kann, soll der Mittelwert aus allen 81 Messpunkten gebildet werden. Diese werden im Anhang in einer Tabelle aufgeführt.

Für das obere Bild, (Lampeneinheit 1, Abbildung 3.12), ergibt sich ein Mittelwert des UV-A Integrals von $465\text{W}/\text{m}^2$, während man für das untere Bild $1383\text{W}/\text{m}^2$ berechnet. Ohne eingebauten Monolith emittiert die Lampeneinheit 5 eine dreimal so hohe UV-A Intensität wie Lampeneinheit 1.

Um heraus zufinden, ob auch mit Monolith ein ähnliches Strahlungsmuster erhalten wird, wurden beide Lampeneinheiten mit dem selben Monolith vermessen. Es wurde dazu ein von der Firma OMG in Hanau mit Titandioxid der Bezeichnung DC530 beschichteter Monolith vermessen. DC530 ist die interne Bezeichnung der Beschichtung bei OMG.

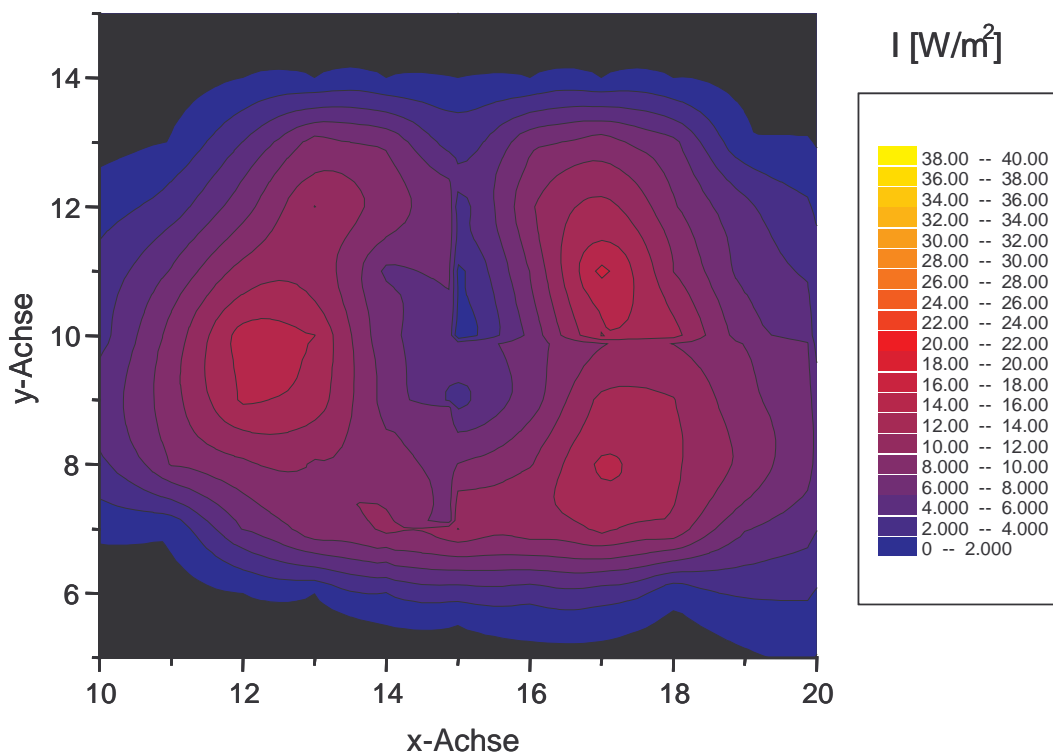


Abbildung 3.14: UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x;y-Position Versuch: Monolith 1/5 mit 350cps, 5,5mil, beschichtet mit DC530, Lampeneinheit 1

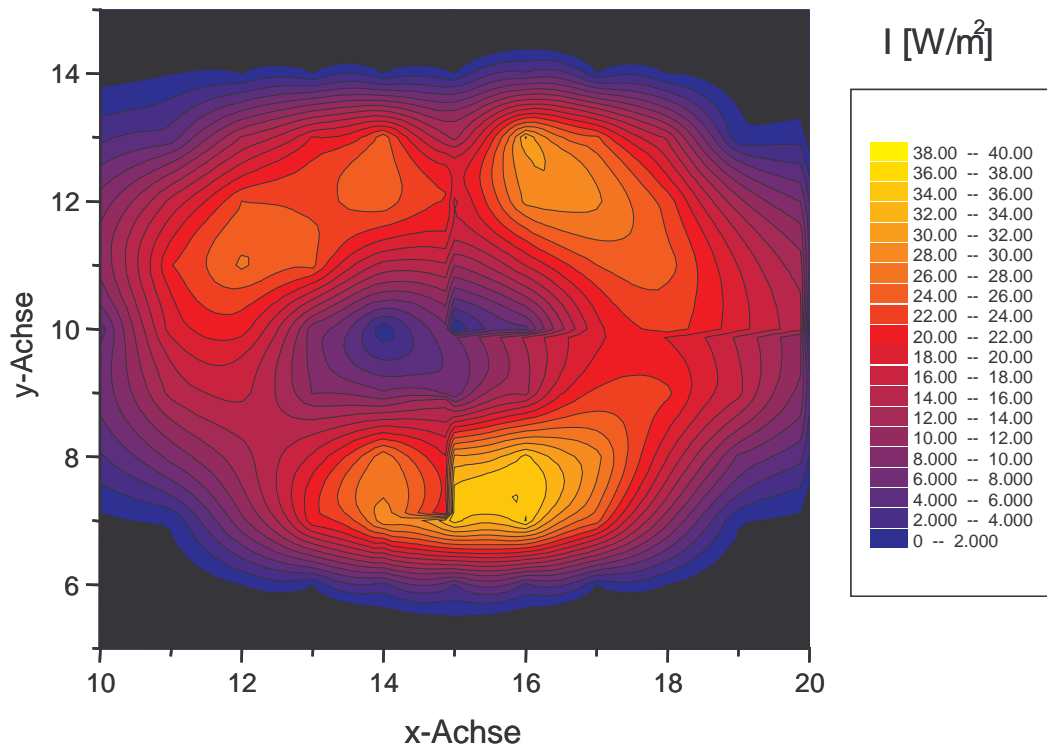


Abbildung 3.15: UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x;y-Position Versuch: Monolith 1/5 mit 350cps, 5,5mil, beschichtet mit DC530, Lampeneinheit 5

Hier ergaben sich in Abbildung 3.14 und 3.15 für beide Lampeneinheiten ähnliche Intensitätsprofile, die sich hauptsächlich in der Höhe der Strahlungsmaxima unterscheiden. Bei den Punkten $(x;y) = (15;9)$ bis $(15;14)$ des Bildes 3.14 ist ein Fleck mit niedriger Lichtintensität von 4W/m^2 , der von einer U-förmigen $(x;y) = (12;13)$ bis $(12;8)$ und $(12;8)$ bis $(18;8)$ und $(18;8)$ bis $(18;13)$ maximalen Strahlung von 16W/m^2 umgeben ist. Im Punkt $(15;10)$ des Bildes 3.15 ist auch ein großer Fleck von $(x;y) = (13;9)$ bis $(13;11)$ über $(16;11)$ und $(16;9)$ mit niedriger Lichtintensität von 8W/m^2 , der von einem Kreis: $x;y = (12;8)$ bis $(12;12)$ und $(12;12)$ bis $(17;12)$ über $(17;12)$ bis $(17;8)$ und $(17;8)$ bis $(12;8)$ bei $(16;8)$ maximaler Strahlung 40W/m^2 umgeben ist.

Die schwarzen Bereiche in den Abbildungen zeigen Zonen, in denen keine Strahlungsintensität messbar war.

Der Punkt niedriger Lichtintensität um Punkt $(15;10)$ lässt sich dadurch erklären, dass der eingebaute Strahler nicht wie eine handelsübliche Glühbirne geformt ist, sondern wie ein Stab. An seinen beiden Enden befindet sich ein Keramikstück mit einem Kabel zur Stromversorgung des Strahlers. (Einbaulage Abbildung 3.03 oder 3.04). Da die Strahlung möglichst parallel in die Monolithkanäle eintreten soll, entsteht in der Mitte

des Monolithen möglicherweise aufgrund von Interferenzen ein Fleck niedrigerer Intensität.

Der Ring maximaler Intensität (Abbildung 3.15) hat eine Breite von ca. 2cm und verläuft in einem Abstand von ca. 3cm um die Mitte der Stirnfläche des Monolith. Der Ring in Abbildung 3.15 ist geschlossen. In der Abbildung 3.14 hingegen ist er nach oben hin offen. Das Maximum bildet eher einen mit dem Buchstaben „U“ vergleichbaren offenen Gürtel.

Betrachtet man die Einbaulage des Reflektors mit der Lampe im Trichter (Abbildung 3.03), so stellt man fest, dass zwischen Reflektor und Monolith im mittleren oberen Teil, eine Kabelführung vom Strahler senkrecht nach oben in den Reflektor führt. Dieses Kabel sollte Lichtstrahlen, die vom Reflektor zum Monolithen reflektiert werden, im Weg sein. Möglicherweise trifft daher ein Teil der Strahlung nicht direkt in den Monolithen und es kommt am Ausgang des Monolithen weniger Licht an. Es ergibt sich daher ein Strahlungsprofil wie in Abbildung 3.14 gezeigt. In der unteren Abbildung 3.15 tritt der Einschnitt nicht auf, da hier die Kabelführung durch einen metallisch glänzenden Draht ersetzt wurde.

In der unteren Abbildung liegt das Strahlungsmaximum, bei eingebautem Monolithen doppelt so hoch wie im oberen Bild 3.14. Es muss also verhältnismäßig mehr Licht im Monolithen bleiben. Vergleicht man die berechneten Mittelwerte der gemessenen Intensitäten mit und ohne Monolith, so stellt man für die Lampeneinheit 1 einen Verlust durch den Monolitheinbau von $456-6,8=449,2\text{W/m}^2$ und für die Lampeneinheit 5 von $1383-14,3=1368,7\text{W/m}^2$ fest. Bei beiden Lampeneinheiten beträgt aber der Strahlungsverlust durch den Monolitheinbau ca. 98% der ohne Monolith gemessenen Intensität.

Durch den leicht veränderten Lampeneinbau in den Reflektor bei Lampeneinheit 5 wird diese Einheit etwas effektiver was die Emission der maximalen Intensität angeht. Es scheint also die Lampeneinheit 5 für den Einsatz in der Photokatalyse besser geeignet zu sein, denn wenn mehr Licht im Monolithen bleibt, ist die Photokatalyse auf der Oberfläche effektiver.

Gründe für eine Verwendung von Lampeneinheit 5 für Versuche auf dem Motorprüfstand sind ein höheres Intensitätsmaximum und ein dreimal höherer

Mittelwert aller gemessenen Strahlungsintensitäten ohne eingebauten Monolith. Zudem gibt es keine niedrigere Strahlungsintensität durch das Lampenkabel im oberen Bereich des Monolithen.

Leider stand diese Lampeneinheit nicht von Anfang an zur Verfügung. Die Lichtmessungen mussten daher mit der Lampeneinheit 1 weitergeführt werden. Für die Messungen am Motorprüfstand konnte dann aber Lampeneinheit 5 benutzt werden.

Zunächst soll die Verteilung der Bestrahlungsstärke eines unbeschichteten Monolith mit 350cps und einer Wandstärke von 5,5mil bestimmt werden. Dieses Teil wurde anschließend von der Firma OMG mit Titandioxid DC530 beschichtet und erneut am Lichtprüfstand vermessen. Als drittes wurde ein zweites Teil von der Firma Johnson Matthey mit Hombifine N beschichtet und mit dem anderen verglichen.

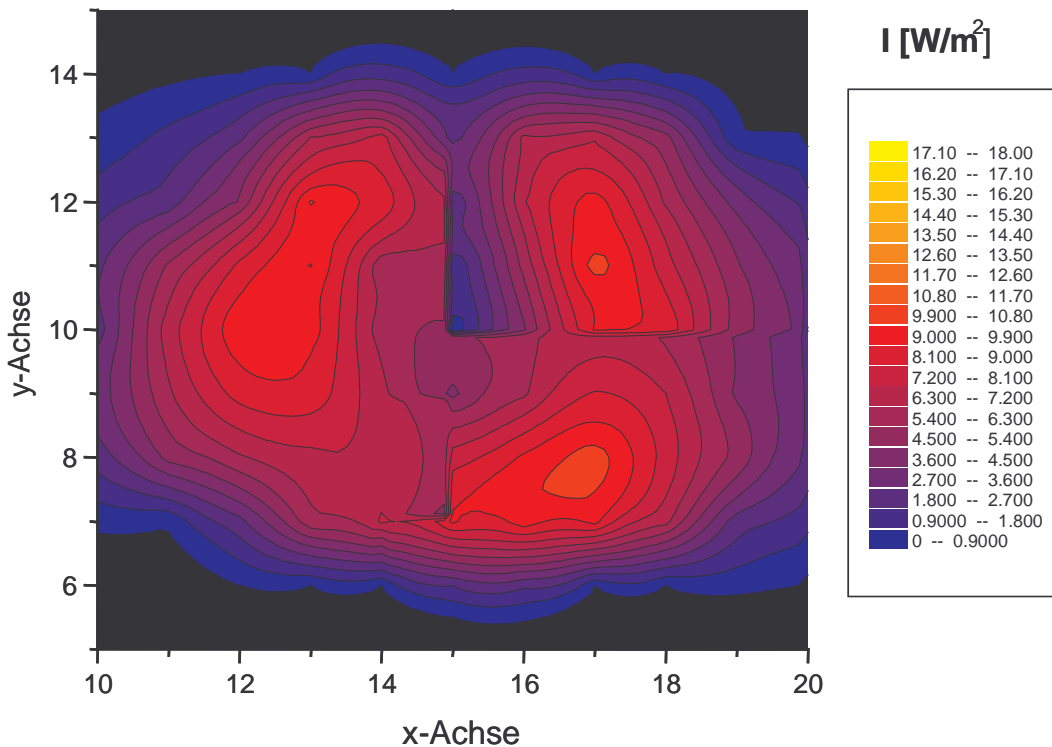


Abbildung 3.16: UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x;y-Position Versuch: Monolith 2/2, 350cps, 5,5mil, unbeschichtet, Lampeneinheit 1

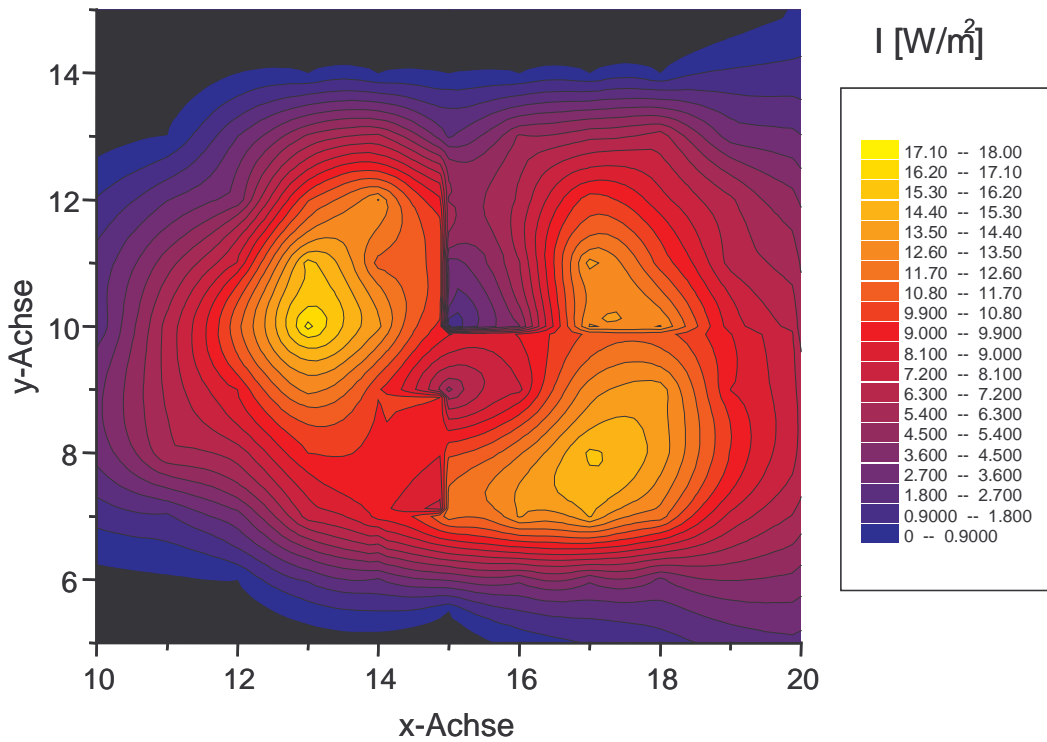


Abbildung 3.17: UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x;y-Position Versuch: Monolith 2/2, 350cps, 5,5mil, beschichtet von OMG mit DC530, Lampeneinheit 1

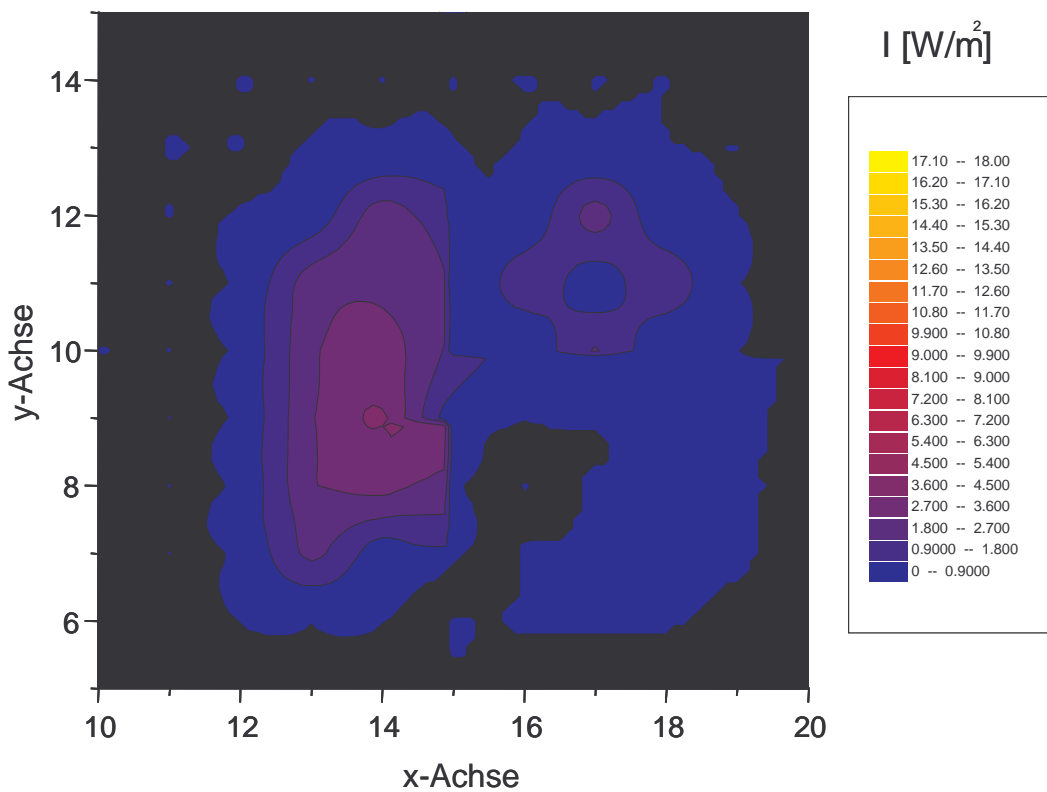


Abbildung 3.18: UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x;y-Position Versuch: Monolith 1/1, 350cps, 5,5mil, beschichtet von der Firma JM mit Hombifine N, Lampeneinheit 1

In allen drei Graphiken wurden für die Intensitätsverteilung die selben Farben benutzt, so dass ein direkter Farbvergleich und damit Intensitätsvergleich zwischen den Abbildungen möglich ist. Die ersten beiden Abbildungen sind sich sehr ähnlich. Es ist bei beiden ein nach oben hin offenes U-förmiges Strahlungsmaximum zu erkennen. Allerdings ist das Strahlungsmaximum des unbeschichteten Monolithen (Abbildung 3.16) mit höchstens 10W/m^2 niedriger als wenn er mit DC530 beschichtet ist. Hier beträgt es bis zu 18W/m^2 . Die Mittelwerte der gemessenen Intensitäten bestätigen, dass die Strahlungsintensität mit unbeschichteten Monolithen niedriger ist als mit beschichtetem. Für das unbeschichtete Teil wurden $4,9\text{W/m}^2$ und für das mit DC530 beschichtete $7,0\text{W/m}^2$ bestimmt. Diese Beobachtung wurde auch bei anderen Monolithen gemacht. Das ein mit TiO_2 beschichteter Monolith das UV-A Licht besser reflektiert, liegt am Brechungsindex des Beschichtungsmaterials. Er liegt höher, als der des reinen Keramikträgers. Betrachtet man ein unbeschichtetes Teil und ein beschichtetes, so stellt man fest, dass der beschichtete Monolith heller und weißer aussieht.

Die Messungen des mit Hombifine N beschichteten Monolith ergaben (Abbildung 3.18), dass nur sehr wenig UV-A Strahlung aus dem Monolithen austritt. Bei näherer Betrachtung des beschichteten Monolithen wurde festgestellt, dass die Kanäle teilweise mit Beschichtungsmaterial verstopf waren.

Nach dem Ausbau aus der Lichtmessanlage stellte sich heraus, dass die Beschichtung unzureichend auf dem Keramikträger haftete. Grund dafür könnten die starken Temperaturänderungen während der Abkühl- bzw. Aufheizphase der Lampe sein. Es kommt auch eine mechanische Beanspruchung durch Schwingungen, die vom Motor ausgehen können und sich bis in die Abgasanlage ausbreiten, in Frage. Die Folge wären Risse in der Beschichtung. Bei harten Stößen bröckelte sie in ca. 1mm^2 großen Stückchen ab.

Als nächstes soll nun darauf eingegangen werden, ob die Geometrie des Keramikträgers die aus dem Monolith austretende Strahlung beeinflusst.

Von der Firma Corning standen Keramikmonolithen mit 100, 200, 350cps und drei Sorten mit 400cps und unterschiedlichen Wandstärken zur Verfügung. Die Monolithen mit 100 bzw. 200cps wurden im Vorfeld aussortiert, da sie mit $2,2$ und $3,1\text{m}^2$ innerer Monolithfläche, eine viel zu geringe Oberfläche haben. Gemessen wurden jeweils fünf

mit DC530 beschichtete Teile der folgenden Geometrie: 350cps und 5,5mil Wandstärke, 400cps und 6,5mil Wandstärke sowie 400cps und 4,5mil Wandstärke. Von diesen Monolithen soll im folgenden Abschnitt jeweils ein Ergebnis dargestellt werden.

Die Farben der Abbildungen können wieder direkt verglichen werden, da in allen drei Graphiken für gleiche Intensitäten gleiche Farbtöne benutzt wurden.

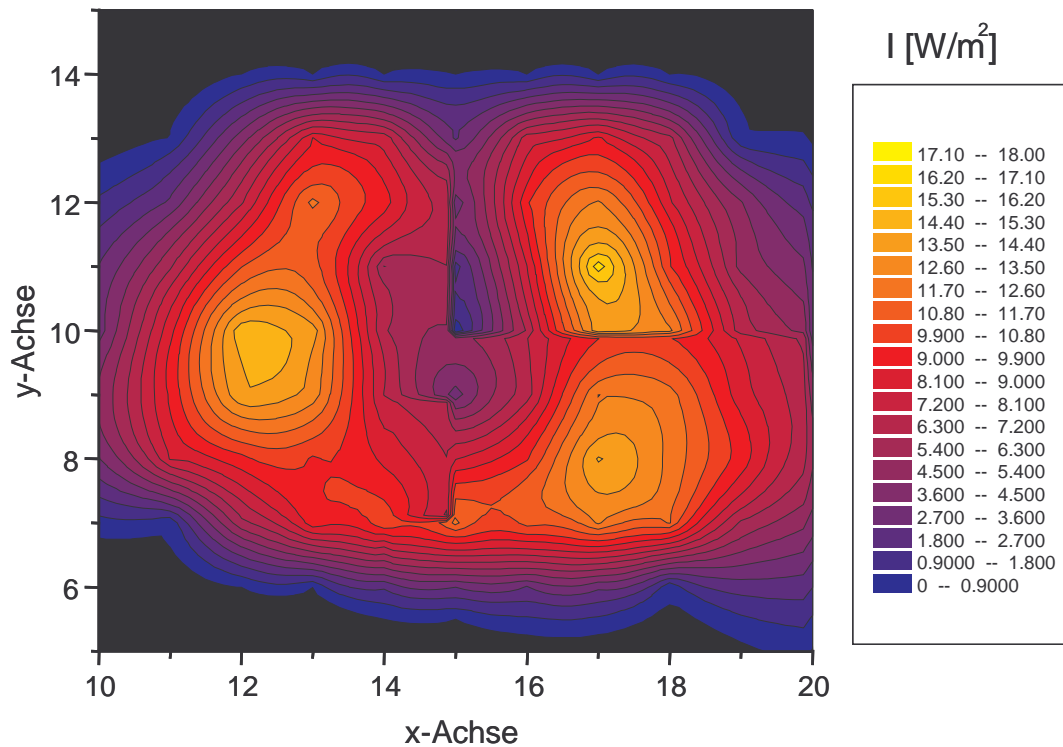


Abbildung 3.19: UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x;y-Position Versuch: Monolith 1/5, 350cps, 5,5mil, DC530, Lampeneinheit 1

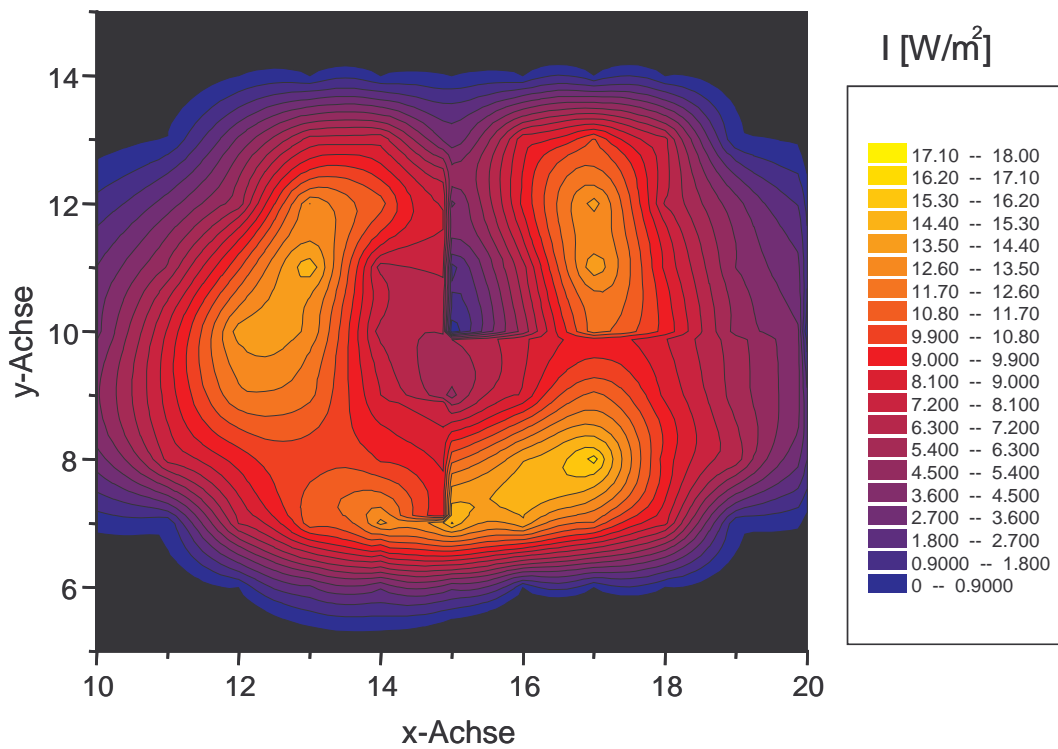


Abbildung 3.20: UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x;y-Position Versuch: Monolith 4/5, 400cps, 4,5mil, DC530, Lampeneinheit 1

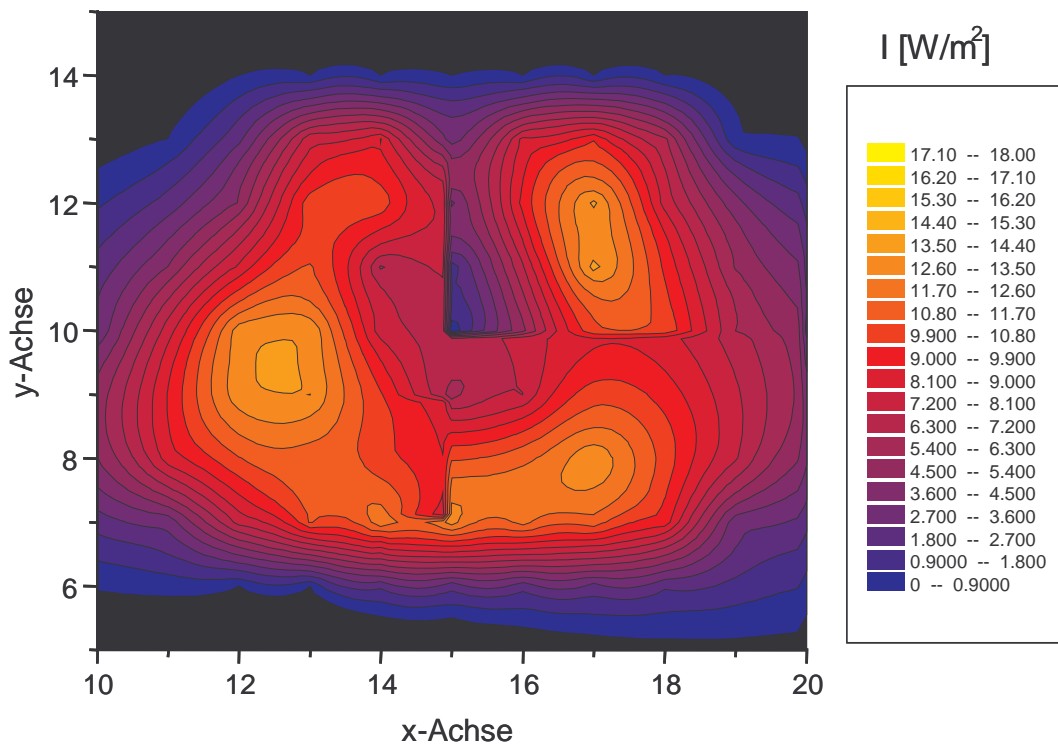


Abbildung 3.21: UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x;y-Position Versuch: Monolith 4/5, 400cps, 6,5mil, DC530, Lampeneinheit 1

In allen drei Abbildungen (3.19 bis 3.21) kann man wieder die gleiche U-förmige Struktur des Maximums erkennen. Unterschiede sind auf den ersten Blick nicht zu erkennen. Unabhängig davon bei welcher Monolithgeometrie die UV-A Strahlungsintensität gemessen wurde. Der Maximalwert beträgt bei allen $18\text{W}/\text{m}^2$. Man muss hier wieder den Mittelwert der gemessenen Intensitäten berechnen und vergleichen. So ergibt sich für Monolith mit 350cps und 5,5mil ein Wert von $6,8\text{W}/\text{m}^2$, für Monolith mit 400cps und 4,5mil erhält man $6,7\text{W}/\text{m}^2$ und für den Monolithen mit 400cps und 6,5 mil bekommt man $6,6\text{W}/\text{m}^2$. Die Unterschiede sind gering.

Betrachtet man noch einmal Tabelle 3.04 und vergleicht die offenen Frontflächen, so stellt man fest, dass für einem Monolith mit 350cps und 5,5mil ein Wert von 80,5% angegeben ist. Für einen Monolith mit 400cps und 4,5mil wird 82,8% angegeben und für einen Monolith mit 400cps und 6,5mil wird 75,7% angegeben. Demnach unterscheiden sich die Geometrien auch bezüglich der offenen Eintrittsflächen für das Licht nicht viel.

Nach den bisher durchgeführten Messungen zur Verteilung der Belichtungsstärke kann folgende Aussage gemacht werden. Durch den Einbau eines Monolith beträgt der Strahlungsverlust mindestens 98% unabhängig von der eingebauten Lampeneinheit, der Beschichtung oder der Monolithgeometrie. Durch den Wechsel auf eine andere Lampeneinheit kann das Maximum der Strahlungsintensitäten beeinflusst werden. Die maximaler Intensität von Lampeneinheit 1 ist U-förmig unabhängig von der Monolithgeometrie. Lampeneinheit 1 hat eine andere Kabelführung als Lampeneinheit 5. Die Kabelführung der Einheit 5 besteht aus Metall welches möglicherweise Licht reflektiert. Hier ist der Ring maximaler Intensität kreisrund d.h. die Intensitätsverteilung ist etwas besser.

Im folgenden wurde mit Material der Firma Corning gearbeitet, da es in höherer Stückzahl verfügbar war. So wurden für die Motorprüfstandsversuche Monolithe mit 350cps und 5,5mil gewählt.

Um die Verteilung der UV-A Bestrahlungsstärke über die Länge eines 6 Zoll langen Monolithen zu bestimmen, wurden jeweils 1 Zoll starke Scheiben abgesägt. Der Rest des Monolithen wurde dann bezüglich der Bestrahlungsstärke in x;y-Richtung wie bisher vermessen. Es wurde ein mit DC530 beschichtetes Keramikteil mit 350cps und 5,5mil für die Messungen verwendet.

Auf eine Darstellung der UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x;y-Position wurde verzichtet, da die Graphiken sich nicht wesentlich unterschieden. Bei der Auftragung der gemessenen Mittelwerte der UV-A Integrale über die Katalysatorlänge ergab sich das in Abbildung 3.22 dargestellte Ergebnis:

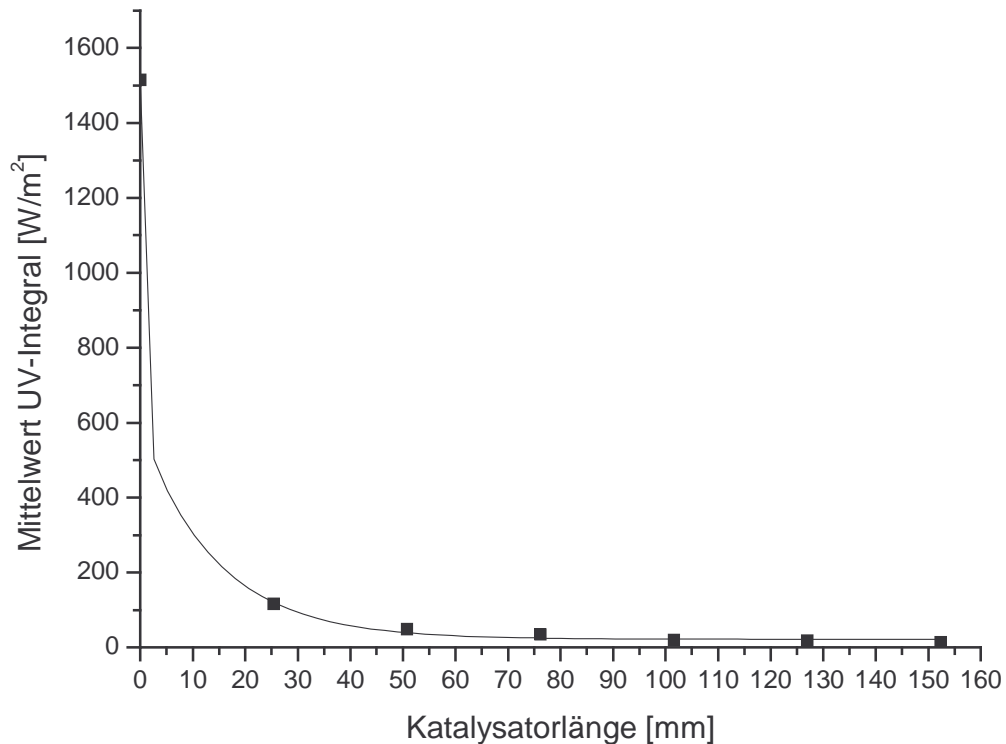


Abbildung 3.22: Mittelwerte der UV-A Integrale in Abhängigkeit von der Monolithlänge, Versuch: Monolith 1/5, 350cps, 5,5mil, DC530 und Lampeneinheit 5

Aus den technischen Daten des Strahlers (Tabelle 3.01) lässt sich berechnen, wie viel UV-A Strahlung überhaupt emittiert werden kann. Die UV-A Strahlungsleistung beträgt 22W. Geht man davon aus, dass die gesamte Strahlung auf die tatsächlich belichtbare Stirnfläche des Monolith (Tabelle 3.06) trifft, so lässt sich insgesamt eine Intensität von $22\text{W} / 8,73 \cdot 10^{-3}\text{m}^2 = 2520 \text{W/m}^2$ errechnen. Das ist die Maximale UV-A Strahlungsintensität, die in die Monolithkanäle eintreten kann.

Der erste Punkt der Kurve in der Graphik (Abbildung 3.22) links oben zeigt einen Vergleichswert, den Mittelwert von zwei Messungen ohne Monolith, im Abstand von 201mm von der Lampe bestimmt. Näher am Strahler konnte nicht gemessen werden, weil die Ulbrichtkugel innen mit Teflon beschichtet ist. Bei zu geringerer Entfernung von der Lampe wäre das Teflon geschmolzen. Da das Licht parallel in die Kanäle eintritt, kann man aus den Messungen ohne Monolith schließen, dass 1514W/m^2 in die

Monolithkanäle eintreten und nicht, wie oben berechnet 2520 W/m^2 . Grund für den hohen Strahlungsverlust vor dem Monolith ist die teilweise Transmission der UV-A Strahlung durch den noch nicht optimierten Reflektor.

Bei eingebautem Monolith werden nach 25,4mm Monolithlänge nur 116 W/m^2 gemessen. Das liegt sicher daran, dass zunächst einmal nicht die gesamte vom Strahler emittierte UV-A Strahlung in die Kanäle eintritt, da die offene Frontfläche bei einem 350psi Monolith mit 5,5mil Wandstärke nur 80,5% beträgt (Tabelle 3.04). Ein Teil der Strahlung wird von der Beschichtung der Kanalwände absorbiert und ein anderer Teil wird von den beschichteten Wänden reflektiert. Davon kann ebenfalls ein Anteil absorbiert oder reflektiert werden etc. So wird die Strahlungsintensität mit Zunahme der Länge des Kanals im Monolith immer geringer.

Die höchste UV-A Strahlung befindet sich also in den ersten Millimetern der Kanäle des Monolithen, auf der Seite, an der sich der Strahler mit Reflektor und Abstandsring befinden.

Der mit Hombifine N beschichtete Monolith ist für Motorprüfstandsversuche der geeignetste, da bei ihm die geringste Menge an UV-A Strahlung aus den Kanälen austritt. Daher muss im Umkehrschuss die größte Menge Licht in den Monolithkanälen verbleiben. Es steht daher bei Beschichtung mit Hombifine N die meiste UV-A Strahlung zur Aktivierung der Katalysatoroberfläche zur Verfügung.

Im nächsten Kapitel soll geklärt werden, wie der optimale Einbau für die photokatalytische NO_x -Reduktion des Photokatalysators bzw. des Tauschkatalysators in einer Abgasanlage realisiert werden kann. Dazu wurde die Geschwindigkeitsverteilung von Fluidteilchen berechnet.

3.2.3. Geschwindigkeitsverteilung von Fluidteilchen im Tauschkatalysator

Eine Simulation der Strömung im Tauschkatalysator wurde durchgeführt, um vorab entscheiden zu können, wie dieser in den Abgasstrang eingebaut werden soll. Es gibt zwei Einbaumöglichkeiten. Mit der Rückseite des Reflektors gegen die Strömungsrichtung oder anders herum. Der Hauptvolumenstrom sollte so geleitet werden, dass er möglichst gleichmäßig auf die Stirnseite des Monolith trifft.

Da eine Kühlung des Strahlers eine Änderung seines emittierten Spektrums zur Folge

hat, ist es erforderlich, ihn nicht direkt vom Abgasstrom anströmen zu lassen. Auch ist es wichtig, eine möglichst gleichmäßige Durchströmung des Monolithen zu gewährleisten.

Zur Berechnung der Geschwindigkeitsverteilung der Fluidteilchen wurden zunächst die für die Berechnung relevanten Flächen des Tauschkatalysators bestimmt und vernetzt. Dazu wurde die Konstruktionszeichnung des Tauschkatalysators herangezogen. Die Strömungsberechnung wurde dann mit dem Programm „Star CD“ durchgeführt und anschließend mit „Prostar“ graphisch dargestellt. Da eine dreidimensionale Darstellung nicht möglich war, wurden mehrere Schnitte durch den Tauschreaktor gemacht und die berechneten Strömungsdaten entsprechend dargestellt und miteinander verglichen. Die Berechnungen wurden jeweils für zwei Motorbetriebspunkte durchgeführt. Es wurden exemplarisch die Betriebspunkte 1250/min und 200°C Abgastemperatur sowie 2500/min und 400°C Abgastemperatur ausgewählt. Die ermittelten Strömungsprofile im Tauschkatalysator sind auf den Abbildungen 3.23 und 3.24 sowie 3.25 und 3.26 dargestellt. Sowohl die Farbe der Pfeile wie auch ihre Länge erlaubt eine Beurteilung der Strömungsgeschwindigkeit. Der Abstand zwischen den Pfeilen entsteht durch das Rechenprogramm und hat keine Aussage.

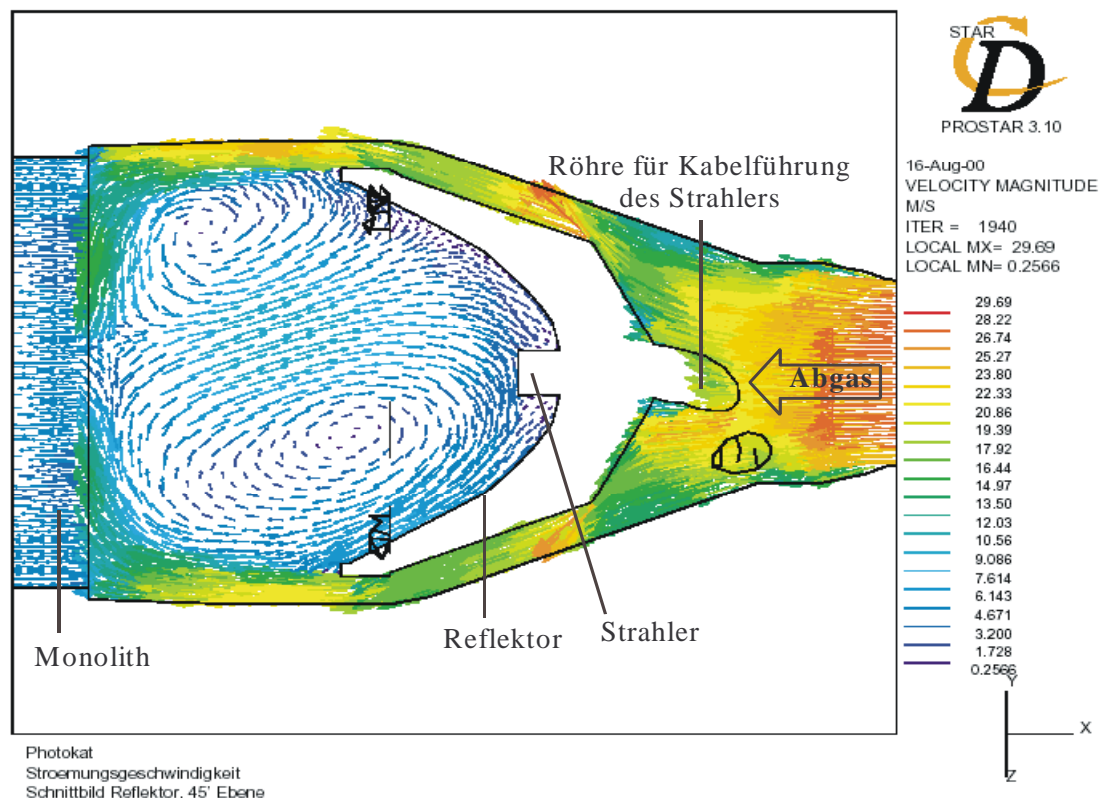


Abbildung 3.23: Ansicht der Geschwindigkeitsvektoren im Eingangstrichter mit Reflektor ohne Gasleitblech

Bei einer Anströmung des Tauschkatalysators von rechts erkennt man eine hohe Strömungsgeschwindigkeit, dargestellt durch die gelbe und rote Farbe. Aufgrund der vier Befestigungsstege für die Reflektorhalterung und den schmalen Spalten dazwischen, die als Gasdurchtritt fungieren, staut sich das Abgas und die Gasgeschwindigkeit sinkt. Bereiche mit geringen Strömungsgeschwindigkeit sind blau dargestellt.

Eine Folge davon könnte die erhöhte Ablagerung von Ruß in diesem Bereich niedriger Strömung sein. Sofort nach Passieren des Engpasses erhöht sich die Geschwindigkeit wieder und das Gas trifft auf den Monolithen.

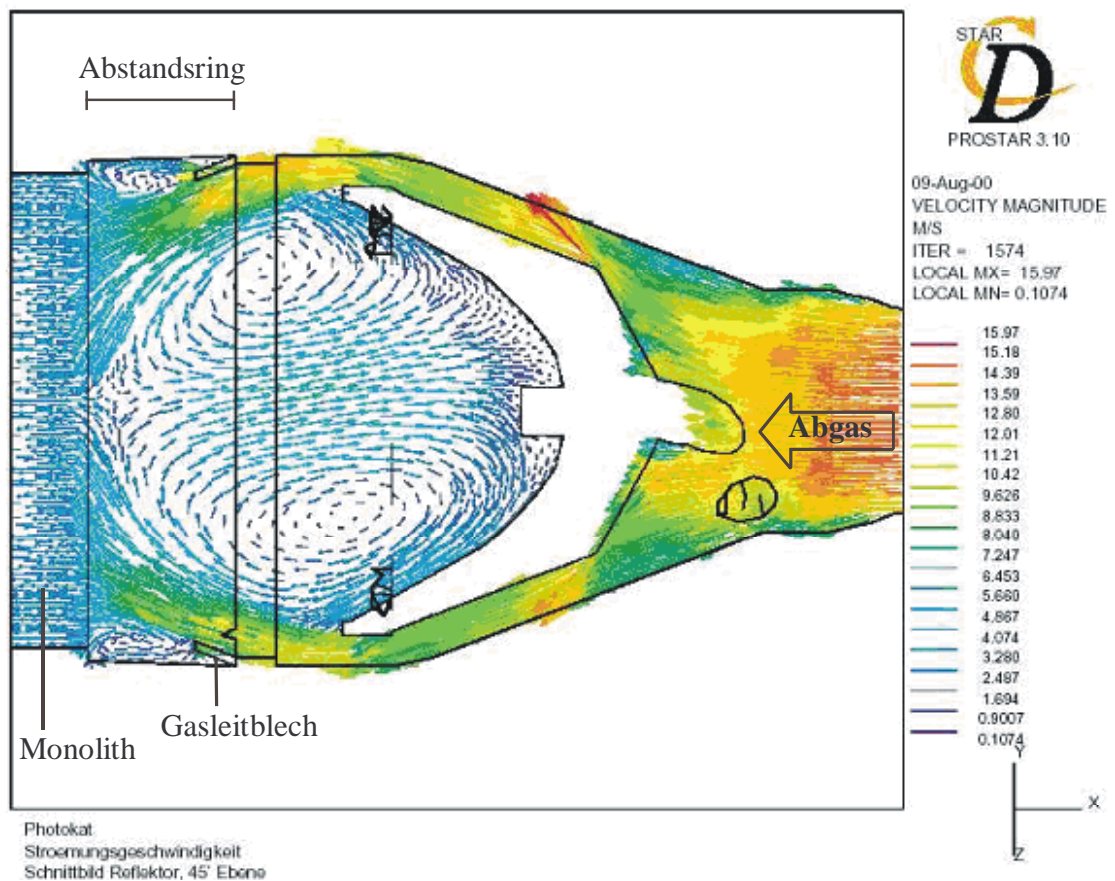


Abbildung 3.24: Ansicht der Geschwindigkeitsvektoren im Eingangstrichter mit Reflektor und mit Gasleitblech

Durch das Leitblech (Abbildung 3.24) wird ein Anteil des Abgases weiter zur Mitte der Stirnfläche des Monolithen hingedrängt (Abbildung 3.23). Das Gas trifft nicht direkt am Rand auf die Stirnfläche des Monolithen auf. Das ist vorteilhaft, da die höchste noch messbare UV-A Intensität der Stirnfläche eines Monolith mit 350cps und 5,5mil ca. 2 - 3cm vom Rand entfernt ist.

Im Windschatten des Leitbleches bilden sich kleine Verwirbelungen mit niedrigen Gasgeschwindigkeiten. Auch hier ist eine vermehrte Rußablagerung zu erwarten.

Unabhängig vom Gasleitblech wird ein Teil des Abgases von dem Monolithen zurück in Richtung Reflektor geleitet. Es bildet zwischen Monolith und Reflektor Wirbel, die für eine ständige Kühlung des Strahlers und somit für ein verändertes Strahlungsspektrum sorgen würden. Das Abgas streicht mit Temperaturen von ca. 400°C an einem Strahler von ca. 950°C an der Kolbenoberfläche vorbei, was tatsächlich eine Kühlung der Lampe zur Folge hat. Eine Verbrennung von Kohlenwasserstoffen an der Kolbenoberfläche ist nicht messbar. An einem unbeschichteten belichteten Monolith ließ sich kein Kohlenwasserstoff-Umsatz messen.

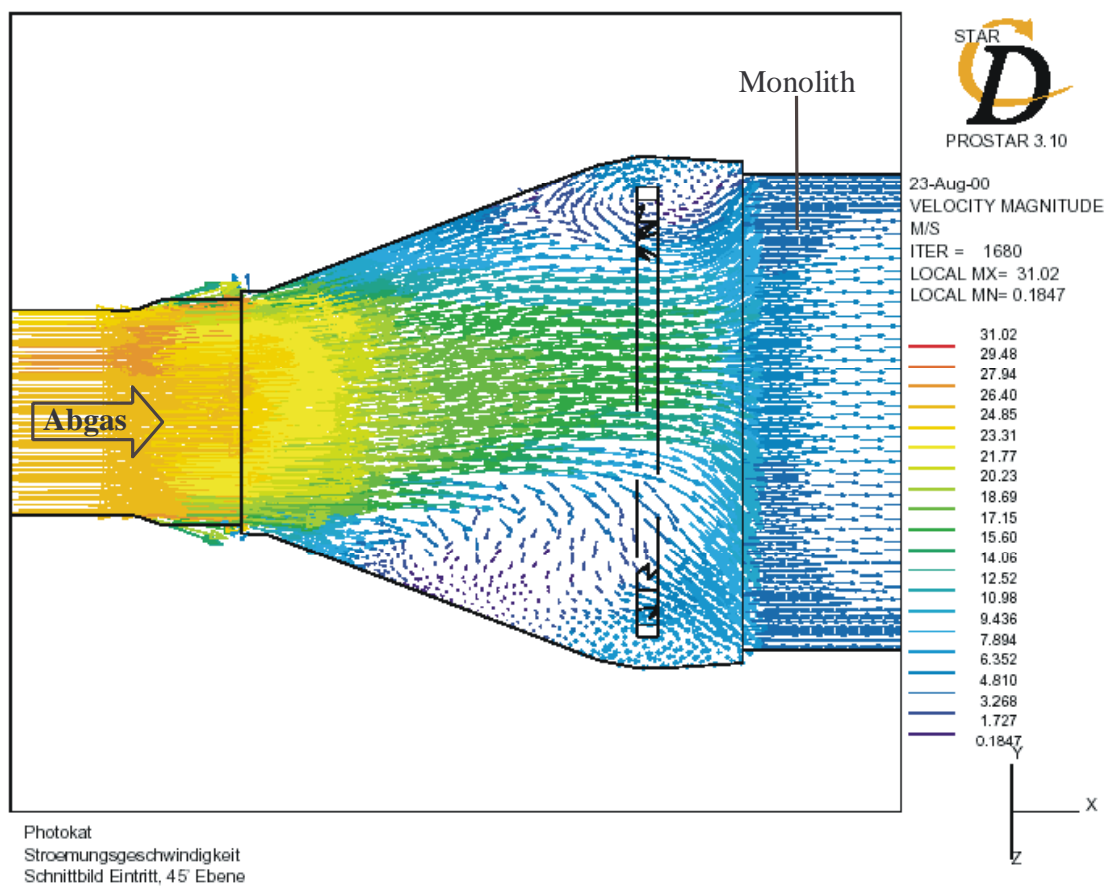


Abbildung 3.25: Ansicht der Geschwindigkeitsvektoren im leeren Eingangstrichter

Bei einer Anströmung durch das Abgas auf der Seite mit dem leeren Trichter (Abbildung 3.25) kann man hohe Strömungsgeschwindigkeiten direkt am Eingang des leeren Trichters, dargestellt durch lange Pfeile und gelbe Farbe, erkennen.

Nach passieren des leeren Trichters trifft das Abgas auf die Stirnwand des Monolithen.

Die Gasgeschwindigkeit sinkt, symbolisiert durch den Wechsel der Farbe von grün nach blau. Grund ist ein Gasstau vor dem Monolithen. Durch die dort vorhandene geringe Gasgeschwindigkeit können sich Rußpartikel am Monolith absetzen. Am Rand der Stirnseite des Monoliths gibt es aber nur geringe Verwirbelungen.

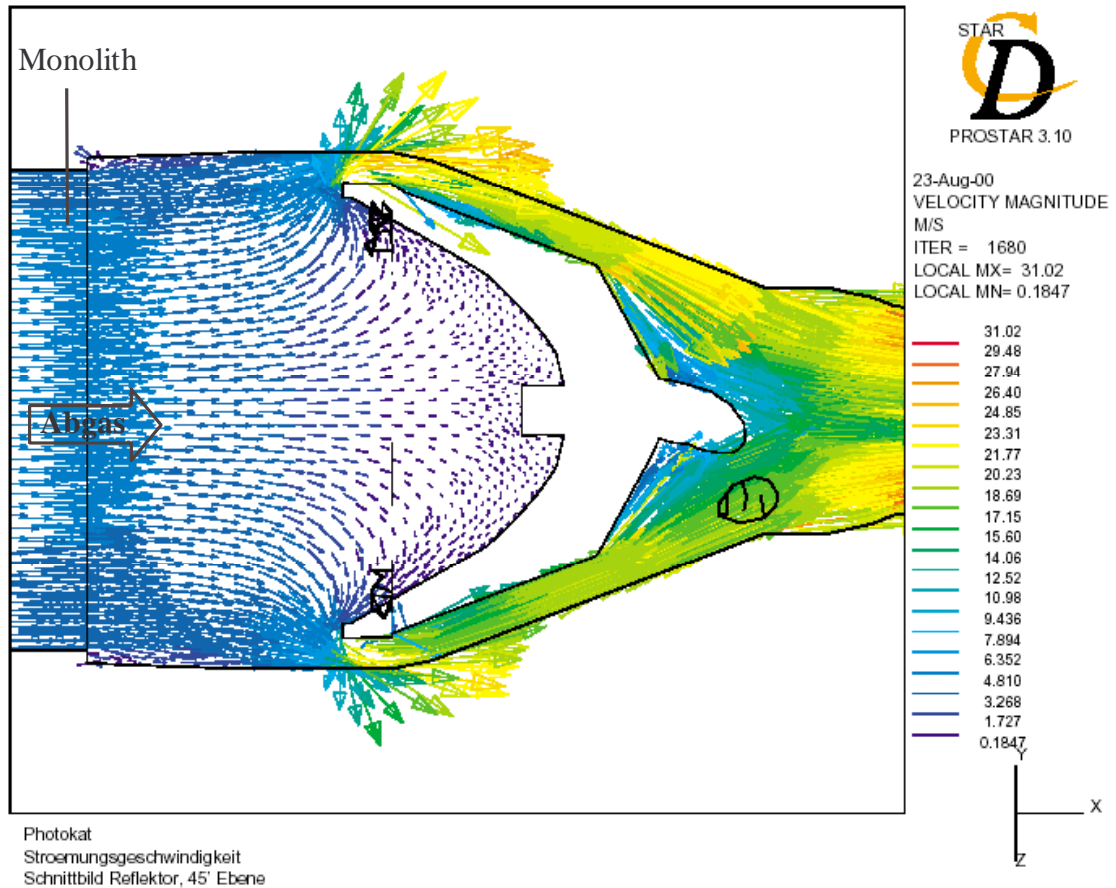


Abbildung 3.26: Ansicht der Geschwindigkeitsvektoren im Ausgangstrichter mit Reflektor

Nach Durchtritt durch den Monolithen trifft das Abgase auf den Reflektor und tritt am Rand durch den Spalt zwischen Reflektor und Wand in den Ausgangstrichter (siehe Abbildung 3.26). Vor dem Spalt gibt es erneut einen Stau. Direkt nach dem Engpass erhöht sich die Gasgeschwindigkeit (die Farbe wechselt von blau zu grün gelb) wieder.

Es bilden sich keine Wirbel zwischen Monolith und Reflektor. Allerdings wird die Gasgeschwindigkeit schon auf der Eingangsseite (grüne Farbe in Abbildung 3.25) durch die Kabelführung im Reflektortrichter beeinflusst. Die höchsten Geschwindigkeiten sind auf der entgegengesetzten Seite der Kabelführung zu erwarten (symbolisiert durch relativ lange grün Pfeile).

Vergleicht man die auftretenden Gasgeschwindigkeiten der Simulationen im Raum zwischen Monolith und Reflektor, so stellt man fest, dass mit Leitblech eine niedrigere Gasgeschwindigkeit entsteht als ohne Blech und bei entgegengesetzter Anströmung die Gasgeschwindigkeit an der Lampe am niedrigsten ist.

Bei der Anströmung durch den leeren Trichter kann eine Rußabscheidung an der Stirnseite des Monolithen auf der Seite entgegengesetzt zum Reflektor stattfinden. So bleibt die dem Strahler zugewandte Seite sauber und die höchste Strahlung kann ungehindert auf die Beschichtung treffen. Es sollte so der höchst mögliche Umsatz erreicht werden. Das Gas trifft zwar nach dem Monolith auch den Reflektor mit relativ geringer Geschwindigkeit, aber eine Rußablagerung am Reflektor sollte, aufgrund der hohen Lampentemperatur nicht stattfinden. Eine Kühlung der Lampe durch das Abgas lässt sich grundsätzlich nicht vermeiden.

Da das Emissionsspektrum der Lampe von der Temperatur beeinflusst wird, wird es durch die Abgastemperatur mitbestimmt. Der Tauschkatalysator sollte daher, so in eine Abgasanlage eingebaut werden, dass der Gaseinlass auf der Seite des leeren Trichters ist. Dann ist der Temperatureinfluss auf den Strahler am geringsten. Eine eventuelle Rußablagerung im Reflektor sollte dann nur gering sein, da die meisten Partikel schon an der Eintrittsseite des Monolithen abgefangen werden sollten.

Im nächsten Kapitel wird kurz auf die Beschichtung eingegangen, dann sollen Synthesegasversuche folgen und schließlich wird beschrieben, wie am Motorprüfstand verschiedene Versuche mit Realgas durchgeführt werden.

3.3. Ergebnisse und Diskussion

3.3.1. Mikroskopische Untersuchung eines beschichteten Monolithen vor seinem Einsatz am Motorprüfstand

Für die photokatalytische NO_x -Reduktion wird, wie eingangs schon erwähnt, möglichst reines Titandioxid der Anatasmodifikation benötigt. Es wird daher für die Motorprüfstandsversuche zur Beschichtung Hombifine N der Firma Sachtleben Chemie GmbH verwendet. Dieses Material zeichnet sich durch einen geringen Fremdionenanteil und sehr geringe Primärkristallgröße von etwa 10nm aus. Die spezifische Oberfläche von Hombifine N beträgt nach BET Messungen ca. $300\text{m}^2/\text{g}$. [68] Die Beschichtungen der Monolithe wurden im Arbeitskreis durchgeführt. Durch ein einfaches Tauchverfahren werden 100 – 200g auf einen keramischen Katalysatorträger aufgetragen. Diese beschichteten Monolithe wurden im folgenden näher untersucht.

Zunächst wurde die Stirnfläche eines beschichteten Monolithen ausgeleuchtet und mit einem Auflichtmikroskop (Olympus B061) vergrößert. Mit der an die Optik gekoppelten Kamera wurde dann eine Aufnahme gemacht.

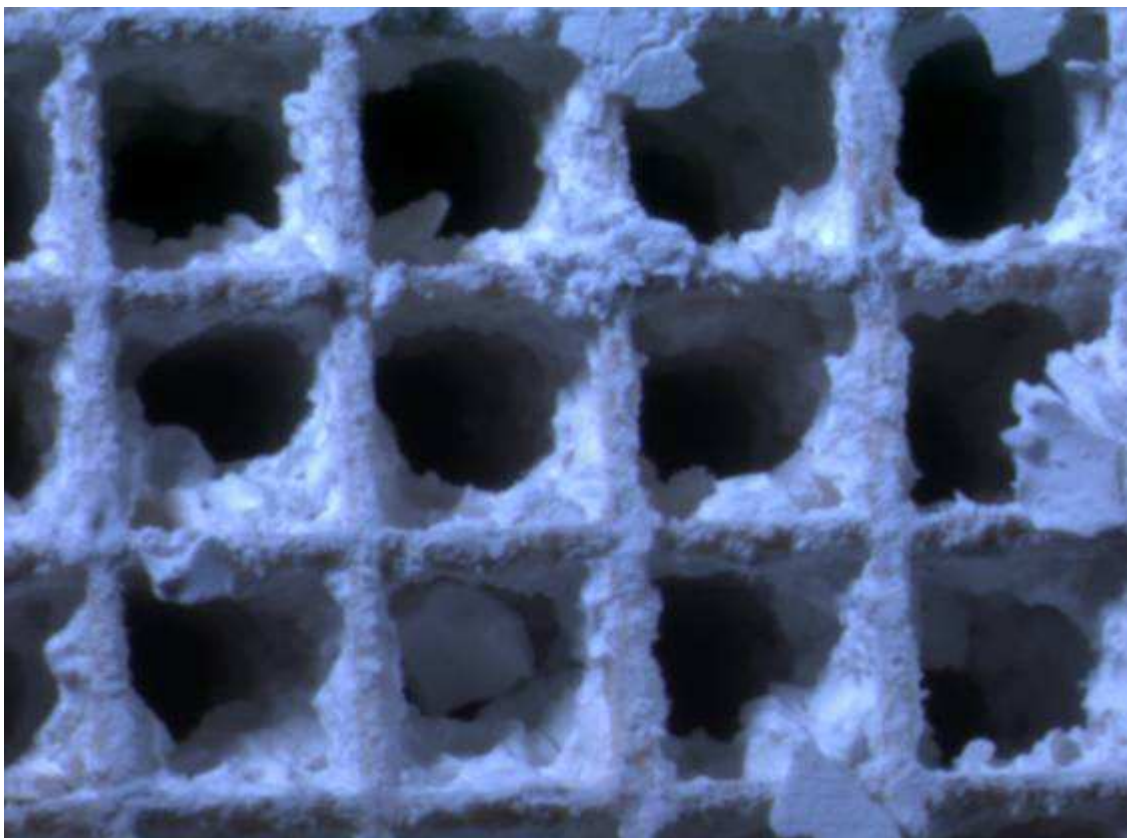


Abbildung 3.27: Aufsicht auf die Stirnfläche des mit Hombifine N beschichteten Monolith, Vergrößerung ca. 25fach

Die leichte Blaufärbung dieses und des nächsten Photos wird vermutlich durch die Bildaufnahme bedingt. Der Monolith ist im Tageslicht tatsächlich weiß. In Abbildung 3.27 ist eine sehr raue und ungleichmäßig dicke Beschichtung erkennbar. Ein Kanal auf der Abbildung (der zweite Kanal von unten links), ist sogar weitestgehend blockiert. So etwas darf in einem für den praktischen Einsatz am Pkw bestimmen Monolith nicht auftreten, da der Abgasgegendruck durch verstopfte Kanäle ansteigt.

Um zu sehen, wie die Beschichtung in den Monolithkanälen aussieht, wurde das System in Längsrichtung gespalten. Die Abbildung 3.28 zeigt das Ergebnis.



Abbildung 3.28: Längsschnitt durch einen mit Hombifine N beschichteten Monolith, Vergrößerung ca. 20fach

Im oberen Kanal sind Löcher und Risse auf der Beschichtung zu sehen. Auf der rechten Seite ist Beschichtungsmaterial abgebröckelt. Das kann möglicherweise durch das Aufbrechen des Monolithen verursacht worden sein. Allerdings rieselt die Beschichtung in ca. 1mm^2 großen Stückchen aus dem Monolithen, wenn man mit der Hand gegen ihn klopft. Die unteren Kanäle in Abbildung 3.28 zeigen eine geringere Beschichtungsdicke als die oberen.

3.3.2. Überprüfung der Funktion des Photokatalysators mit Synthesegas vor seinem Einsatz am Motorprüfstand

Damit im Vorfeld der Untersuchungen schon entschieden werden kann, ob es möglich ist, die Photokatalyse auf ein Monolithsystem zu übertragen, wurde von de Buhr [70] ein Prüfstand mit Synthesegas und Tauschkatalysatorgehäuse gebaut. Die Abbildung 3.29 zeigt den Aufbau des Synthesegasmessplatzes.

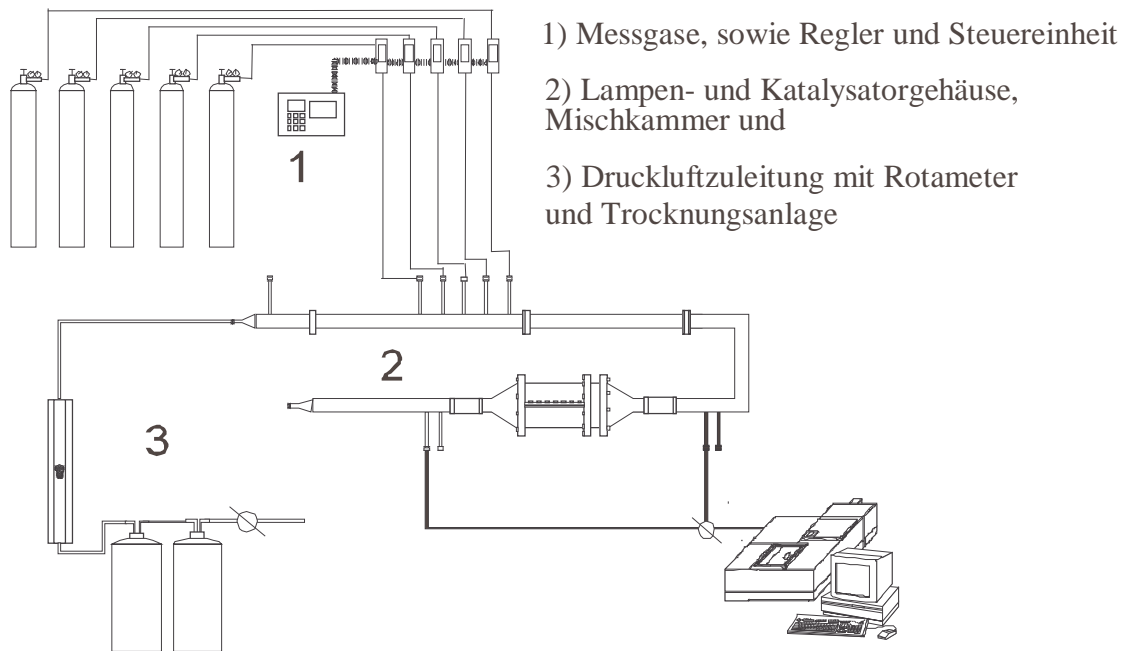


Abbildung 3.29: Aufbau des Synthesegasmessplatzes [70]

Bisher im Arbeitskreis durchgeführte Laborversuche zur photokatalytischen NO_x -Reduktion wurden mit einem Plattenkatalysator von 100cm^2 Fläche gemacht. Der Prüfstand von de Buhr bietet nun erstmals die Möglichkeit beschichtete Monolithe vor dem Einbau in den Motorprüfstand auf ihre Funktion in Synthesegas hin zu testen. So kann man vorab erkennen ob der Katalysator funktioniert. Tut er dies, so kann man davon ausgehen, dass sowohl genügend Strahlung in die Kanäle eindringt, als auch, dass die Beschichtung für die photokatalytische NO_x -Reduktion aktiv ist. Das sollte dann auch beim Einbau desselben Monolithen in den Motorprüfstand gelten. Treten dort Probleme auf, müssen sie mit der Abgaszusammensetzung oder der Analytik auf dem Motorprüfstand zusammenhängen.

Der beschichtete Monolith wird in ein Tauschkatalysatorgehäuse eingebaut, wie es auch für die Motorprüfstandversuche benutzt wird. Die Versuchsbedingungen stimmen weitestgehend mit denen auf dem Motorprüfstand überein. Die Beleuchtung erfolgt

mittels zweier UV-Lampen (HTT 150-211 der Firma Radium) mit Reflektor. Sie sind gegenüber den Stirnseiten des Monolithen angebracht. Beide Lampen sind unabhängig voneinander betreibbar. Als Synthesegasversorgung werden handelsübliche Druckgasflaschen mit Prüf- und Reingasen eingesetzt. Die ein- und austretenden Gase werden mittels eines FT-IR-Spektrometers (IFS28, Bruker, Hamburg) analysiert.

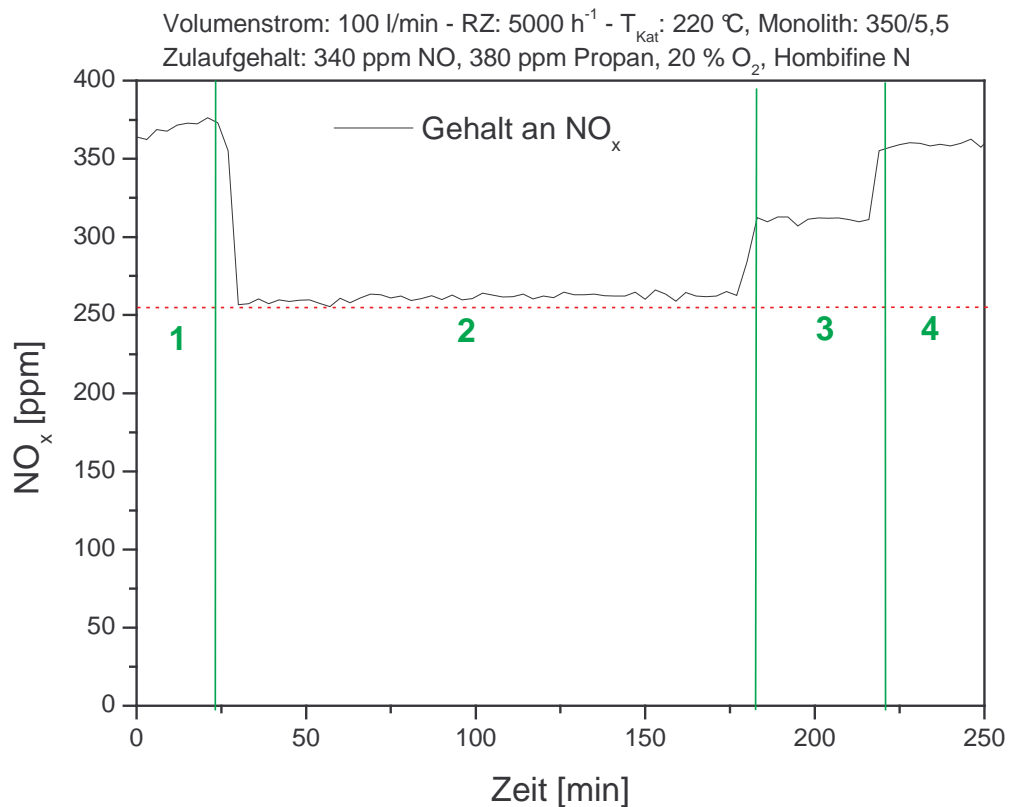


Abbildung 3.30: Zeitlicher Verlauf des NO_x-Gehaltes im Abgas des Labormessplatzes [70], Symbole siehe Text

Der in Abbildung 3.30 dargestellte zeitliche Verlauf des NO_x-Gehaltes gliedert sich in vier Teile. Das Reaktionsgasgemisch wird eingeregelt und zunächst über den Bypass zur Analytik geführt, um die Eingangsgaszusammensetzung zu bestimmen (1). Nachdem sich ein stationärer Zustand eingestellt hat, wird das Reaktionsgemisch über den mit zwei Lampen belichteten Photokatalysator geführt (2). Danach wird eine Lampe ausgeschaltet alle anderen Reaktionsbedingungen bleiben gleich (3). Schließlich wird zur Kontrolle der Betriebsbedingungen ohne Belichtung gemessen (4). Der Volumenstrom ist mit 100 l/min vergleichbar mit dem Volumenstrom, der am Motorprüfstand eingestellt wird.

Wie man in der Abbildung 3.30 erkennt, nimmt die Menge des im Abgas nach dem

Katalysator gemessenen NO_x bei zwei eingeschalteten Lampen sofort ab. Der NO_x -Umsatz bei Belichtung beträgt 30%. Reduziert man die Belichtung des Monolithen um 50%, d.h. schaltet man eine der Lampen aus, so sinkt der NO_x -Umsatz sofort auf rund 14%. Ohne Belichtung gibt es keinen NO_x -Umsatz. Eine Dunkelreaktion ist also aus zu schließen.

Der am Motorprüfstand einzusetzende Monolith zeigt am Synthesegasmessstand, bei Belichtung mit nur einer Lampe, einen Umsatz von 16%. Da im System mit realem Dieselabgas ein identischer Katalysator eingesetzt wird, sollte daher ebenfalls ein NO_x -Umsatz messbar sein.

3.3.3. Versuche am Motorprüfstand

Zunächst soll kurz an Hand einer Zeichnung und eines Photos der Prüfstands Aufbau erläutert werden.

Bei dem in der Abbildung 3.31 schematisch dargestellten Motor handelt es sich um einen handelsüblichen 74kW TDI Motor, der die Abgasnorm EU IV erfüllt. Diese Motoren werden derzeit zum Beispiel im Golf III eingesetzt. Für die Versuche dient er als partikelarmer Abgasspender. Zur Simulation der Last kommt eine im Prüfstand integrierte Wirbelstrombremse zum Einsatz.

Direkt nach dem Motor mit Turbolader schließt sich die Abgasanlage an. Hier befindet sich ein Thermoelement mit dem die Temperatur der Motoremissionen direkt nach dem Turbolader gemessen wird. Ein Flexrohr dient zur Schwingungsentkoppung der Abgasanlage vom Motor. Dann wird die Abgasanlage in zwei Stränge geteilt: Einen Reaktionsteil mit dem Tauschkatalysator und einen Bypass.

Der Bypass dient dazu, einen Teil des Abgases an dem Katalysator vorbei zu leiten. Er besteht aus einem langen Rohr in dem sich eine Drosselklappe befindet. Mit der Drosselklappe lässt sich der Abgasvolumenstrom des Bypass regulieren. Soll er erhöht werden, so wird die Klappe weiter geöffnet. Für eine Verringerung wird sie weiter geschlossen. Hat das Abgas die Klappe passiert, wird es der Abluft zugeleitet.

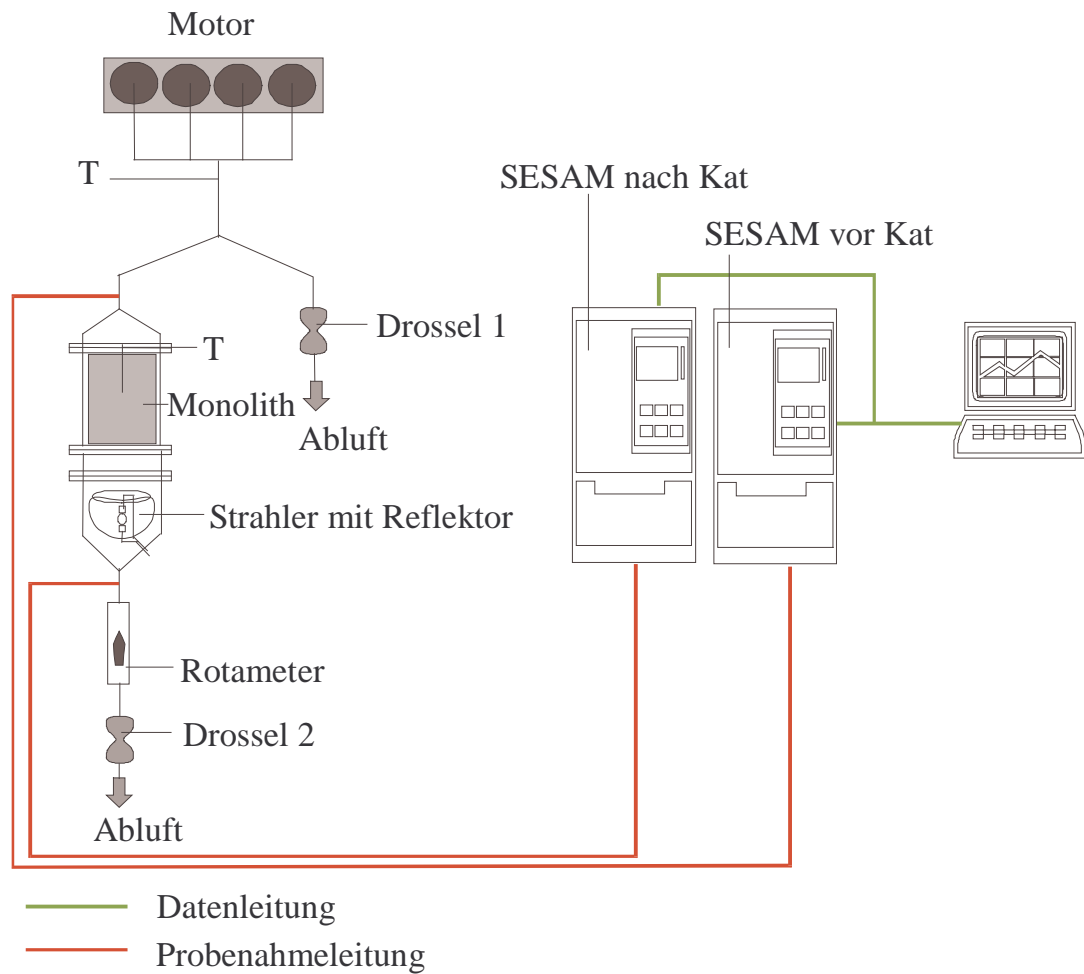


Abbildung 3.31: Schema des Motorprüfstandaufbaus

Im Reaktionsteil befindet sich zur Schwingungsentkopplung des Tauschkatalysators vom Rest der Abgasanlage ein weiteres Flexrohr. Das ist vorsorglich eingebaut, um den Reflektor und die Lampe, die aus Glas bestehen, vor zu starker mechanischer Beanspruchung zu schützen. Die erste Entnahmesonde für die SESAM-Anlage ist vor dem Tauschkatalysator eingebaut. Hier wird die Abgasprobe für die sogenannte Rohemissionsmessung abgenommen. Der Tauschkatalysator hat ein in der Mitte des Monolith sitzendes Thermoelement integriert.

Nach dem Tauschkatalysator ist die zweite Entnahmesonde für die SESAM-Anlage eingebaut. Die zweite Drossel dient zur Regulierung des Versuchsabgasvolumenstroms. Hat das Abgas diese passiert, wird es der Abluft zugeleitet.

Abbildung 3.32 zeigt ein Photo des Motorprüfstandes, der für die Versuche genutzt wurde. Der linken Teil der Abgasanlage mit eingebautem Tauschkatalysator ist der Reaktionsteil, der rechte Teil zeigt den Bypass. Die wichtigsten Teile der Abgasanlage

wurden beschriftet.

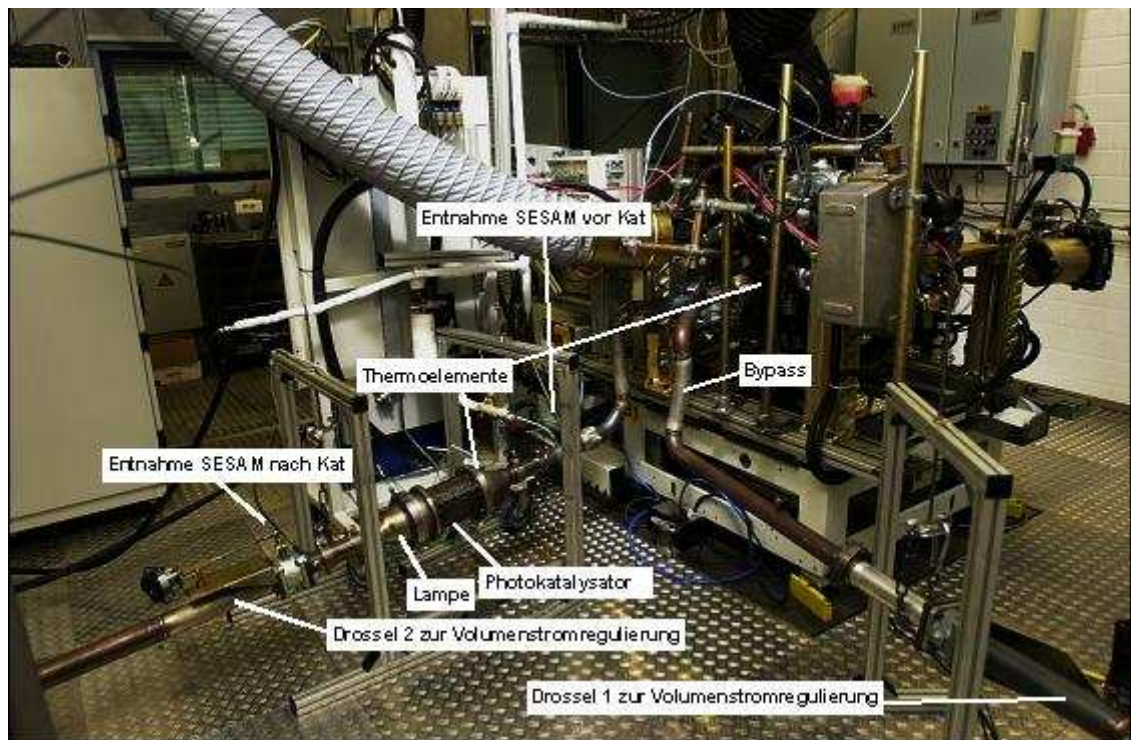


Abbildung 3.32: Der Aufbau des Motorprüfstands

Zunächst wurden einige Versuche mit eingebautem Leerrohr durchgeführt, um eine mit dem Labor vergleichbare Abgastemperatur und -zusammensetzung zu bekommen. Die Temperatur auf der Katalysatoroberfläche sollte möglichst zwischen 200 und 300°C liegen, da hier erfahrungsgemäß die NO_x -Reduktion am effektivsten ist.

Ein sogenanntes Leerrohr ist ein Rohr mit dem gleichen Durchmesser wie die Abgasanlage und der Länge des Tauschkatalysators. Es wird statt des Katalysators in den Abgasstrang eingesetzt. So kann der Motor warm gefahren werden, ohne dass der Versuchskatalysator den schwankenden Abgaszusammensetzungen ausgesetzt ist. Bei eingebautem Leerrohr können auch die beiden Analyseeinheiten überprüft werden. Die SESAM-Anlagen sollten die gleichen Ergebnisse liefern, da sich kein Katalysator zwischen den Entnahmestellen befindet.

Nach dem ca. 30min dauernden Motorwarmlauf wurden verschiedene Betriebspunkte, das heißt Drehzahlen und Lasten, eingestellt. Ein Betriebspunkt ist definiert durch eine fest eingestellte Last bei einer bestimmten Drehzahl. Jeder Betriebspunkt wurde manuell eingestellt. Dann wurde ca. 20min bis zur Temperaturkonstanz an der Temperaturmessstelle nach dem Turbolader (T_{NL}) bzw. im Monolith (T_{M}) gewartet.

Schließlich wurde fünf Mal etwa alle 10 Minuten eine SESAM-Messung aufgenommen. Um den Einfluss eines nicht konstanten Abgasvolumenstromes auszuschließen, wurde bei jedem Betriebspunkt der Volumenstrom für den Katalysator mittels Schwebekörperdurchflussmesser auf 83 l/min eingestellt. Der Überschuss wurde durch den Bypass in die Abluft geleitet. Bei Erhöhung der Last oder der Drehzahl ergibt sich sonst eine Erhöhung des Volumenstromes.

Folgende Betriebspunkte wurden für die Versuche ausgewählt: Drehzahl = 1500 Umdrehungen pro Minute bei einer der Last von 75; 100; 125; 150 und 200Nm.

Das Abgas an den ausgewählten Betriebspunkten setzt sich wie folgt zusammen:

D	Eff. Mom.	T _{nL}	T _{MD}	HCD	CO	CO ₂	NO	NO ₂	NO _x	N ₂ O	O ₂	H ₂ O _F	Propen
l/min	Nm	°C	°C	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	ppm
1500	75	372	240	90	222	8,20	177	42	219	n.n.	9,06	7,32	2
1503	100	394	273	98	152	7,53	477	36	513	n.n.	10,04	6,73	2
1500	126	394	296	71	153	8,33	545	32	577	n.n.	8,96	7,39	2
1503	150	496	325	57	204	9,96	716	21	737	n.n.	6,43	8,52	3
1500	201	501	339	47	1173	10,92	1288	31	1319	n.n.	4,93	9,19	3

Tabelle 3.07: Abgaszusammensetzung der Rohemissionen, Gasproben entnommen an der Messstelle vor dem Katalysator (Symbole siehe folgenden Text)

In Tabelle 3.07 bezeichnen: Eff. Mom. das effektive Moment, T_{nL} die Temperatur direkt nach dem Turbolader und T_{MD} die Temperatur im Monolith. Die Werte für T_{MD} wurden aus je 5 Messungen bei festem Betriebspunkt der Versuche „Dummy mit Licht“ und „Dummy ohne Licht“ mit eingebautem Temperaturfühler im Monolith ermittelt.

Dummy ist ein Ausdruck für einen unbeschichteten Monolith. Wenn die gemessene Komponente nicht nachweisbar war, wurde n.n. in die Tabelle eingetragen. HCD sind Kohlenwasserstoffe im Dieselabgas. Die Konzentration des Kohlenwasserstoffs wird, wie in der Abgasnachbehandlung gebräuchlich, als C1-Gehalt [ppm] angegeben. Er gibt nicht die HC-Konzentration direkt an, sondern berücksichtigt die Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül. In die Berechnung der HCD-Werte gehen daher folgende Komponenten gewichtet mit einem Faktor ein: CH₄ mit dem Faktor 1, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ alle mit dem Faktor 2, C₃H₆ mit dem Faktor 3, n-C₈ mit dem Faktor 10 und AHC (aromatische Kohlenwasserstoffe und Toluol) mit dem Faktor 7,5. [72]

Die Konzentrationen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe werden also auf ihren C1

Gehalt bezogen, von der Software zur Auswertung berechnet, addiert und unter der Abkürzung HCD zusammengefasst.

Alle Werte in der Tabelle 3.07 sind Mittelwerte aus fünf Messungen am eingestellten Betriebspunkt. Es war für die Vorversuche zur Ermittlung der Werte in Tabelle 3.07 ein Leerrohr und kein Katalysator eingebaut.

Die Abgaszusammensetzung bei einem festen Betriebspunkt eines Realensystems ist nicht so gut reproduzierbar wie bei einem Laborsystem. Bei einem Laborsystem wird eine Gasflasche aufgedreht und die Konzentration kann reproduzierbar mittels Massendurchflussmesser eingestellt werden. Die Abgaszusammensetzung eines Motors ist nicht frei wählbar, sondern eine vom Motor abhängige Funktion des Motorbetriebszustandes, die sich mit der Laufzeit des Motors ändern kann [21]. Die Werte in Tabelle 3.07 sind daher als Richtwerte zu sehen.

Für jeden Versuch wurde ein neuer Dummy oder beschichteter Monolith verwendet. Der fertig zusammengebaute Tauschkatalysator wurde vor jedem Versuch vorkonditioniert. Während der Motoreinlaufphase mit Leerrohr wurde der Katalysator bei Belichtung separat von heißer Luft durchströmt bis er die Betriebstemperatur von ca. 200°C erreicht hat. Erst wenn der Motor und der Tauschkatalysator warm waren, wurde das Leerrohr durch den Tauschkatalysator ersetzt. Diese Vorgehensweise verhindert, dass der Katalysator schon vor Versuchsbeginn Ruß und Abgas oder möglicherweise während des Warmlaufs auftretenden reduzierenden Bedingungen ausgesetzt wird. Das Anwärmen des Monolithen in Luft auf ca. 200°C soll sicherstellen, dass die TiO₂-Oberfläche keinen reduzierenden Bedingungen ausgesetzt war.

Bei allen durchgeführten Versuchen am Motorprüfstand wurde an jedem Betriebspunkt die Temperatur im Zentrum des Monolith gemessen.

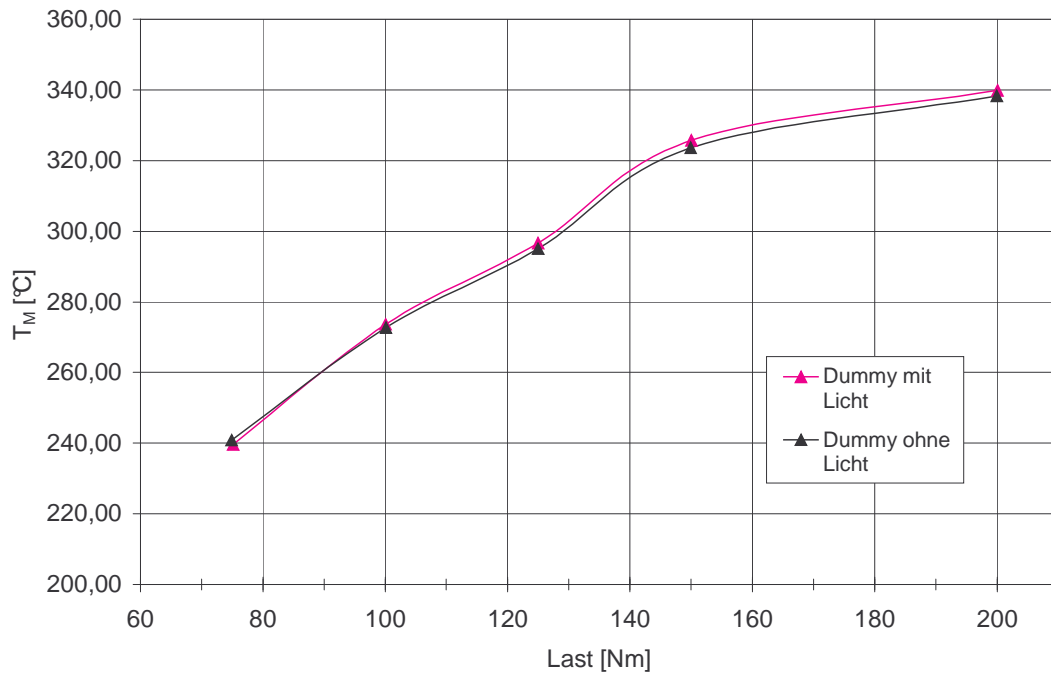


Abbildung 3.33: Monolithtemperatur in Abhängigkeit von der eingestellten Last bei einer Drehzahl von 1500/min

In Abbildung 3.33 sind die Temperaturen T_M des Monolithen bei einer festen Drehzahl von 1500/min in Abhängigkeit von der eingestellten Last dargestellt. Jeder Punkt stellt den Mittelwert aus fünf Messungen bei eingestellter Last dar. Es wurden zwei Messreihen mit einem Dummy aufgenommen. Dabei wurde der Dummy einmal belichtet und einmal nicht belichtet.

Mit Zunahme der Last nimmt auch die Temperatur im Monolith kontinuierlich zu. Sie steigt von 240°C über 295°C auf 339°C. Dabei hat die Belichtung keinen Einfluss auf die Temperatur im Monolith. Die Monolithtemperatur steigt als Folge der Erhöhung der Temperatur nach dem Turbolader. Der Dieselmotor ist ein Selbstzünder. Daher bedingt eine Erhöhung der Last, dass mehr Kraftstoff eingespritzt wird, der erst bei höherer Temperatur verbrennt. Alle Monolithtemperaturen liegen über 200°C und unter 360°C, was optimal für die photokatalytische NO_x -Reduzierung ist.

Als nächstes soll der Umsatz der HCD's durch eine Abgasnachbehandlung mittels Photokatalyse in realem Abgas beurteilt werden. Dazu ist es notwendig, zunächst einmal die Konzentrationen der HCD-Rohemissionen näher zu betrachten. Es wurden insgesamt fünf Messreihen aufgenommen. Für vier in der Abbildung 3.34 dargestellte Messungen gilt die linke Ordinate. Dafür wurden je zwei Messreihen mit einem

Dummy und zwei mit Hombifine N beschichteten Katalysatoren, in der Abbildung als Kat. abgekürzt, durchgeführt. Für jede Messreihe wurden neue Monolithe verwendet. Die Monolithe wurde in einem Versuch nicht belichtet und im anderen belichtet. Bei der dunkelblau dargestellten Messreihe wurden bei Belichtung ca. 100ppm Propen entsprechend 300ppm C1 bzw. HCD zugesetzt. Für sie gilt die rechte Ordinate.

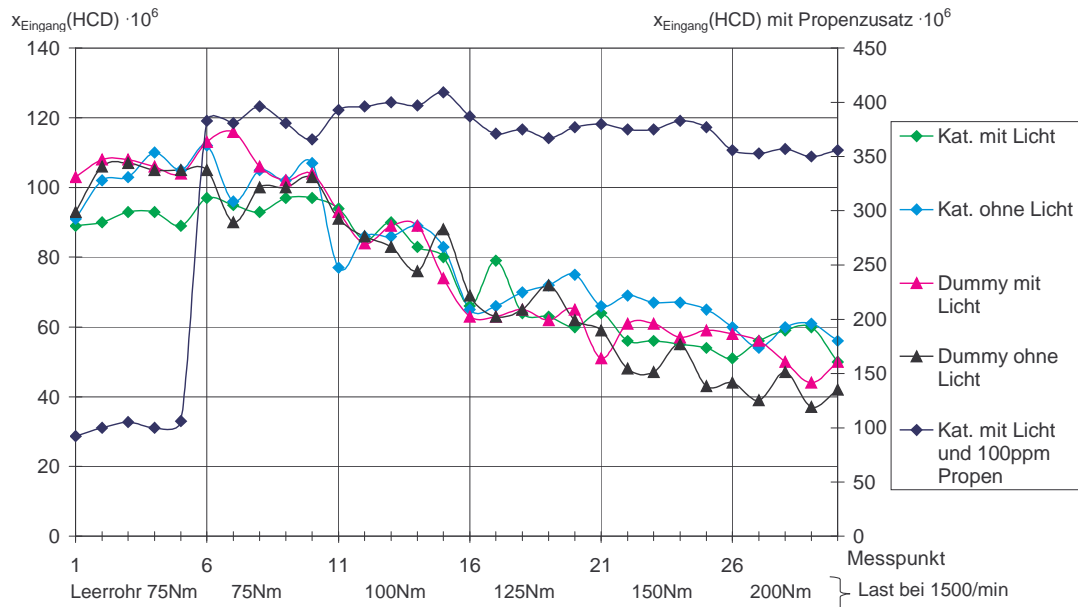


Abbildung 3.34: Molenbruch der HCD im Reaktorzulauf in Abhängigkeit von der Last bei 1500/min

Der Molenbruch x wird in den Abbildungen in exponential Schreibweise angegeben, im Text wird eine Verhältnisbezeichnung verwendet, dabei gilt: $x \cdot 10^2 = x$ [%] und $x \cdot 10^6 = x$ [ppm]. Die Leerrohrmessung, Messpunkte 1 bis 5, die vor jedem Versuch mitgemessen wurden, sind mit im Diagramm eingetragen, damit man sieht, dass bei allen Messungen in etwa die gleichen Ausgangsanteile an HCD im Abgas vorhanden waren.

Betrachtet man die vier Kurven ohne Propenzudosierung, so fällt mit zunehmender Last der HCD-Molenbruch am Eingang von ca. 110ppm auf ca. 50ppm ab. Insgesamt schwanken die Molenbrüche der HCD einer Messreihe bei eingestellter Last ungefähr um ± 11 ppm. Die Abgasanalyse mittels SESAM-Anlage ist nicht genauer. Von der anderen Methode, HC-Konzentrationen mittels FID zu messen, wurde abgeraten, da dann nicht über die gesamte Versuchsdauer gemessen werden kann. Die Brenner der FID's setzen sich, vermutlich aufgrund der Rußpartikel im Dieselaabgas, zu schnell zu.

So wurden alle HC-Messungen trotz der starken Messwertschwankungen weiterhin mit der SESAM-Anlage ermittelt.

Um eventuell auftretende Tendenzen besser erkennen zu können, wurden in den folgenden Graphiken immer die Mittelwerte aus den fünf Messwerten bei einer eingestellten Last aufgetragen. In Abbildung 3.35 werden sie gegen die Mittelwerte der Temperaturen T_{MD} im Monolith bei gegebener Last aus den Versuchen „Dummy mit Licht“ und „Dummy ohne Licht“ aus Abbildung 3.33 dargestellt.

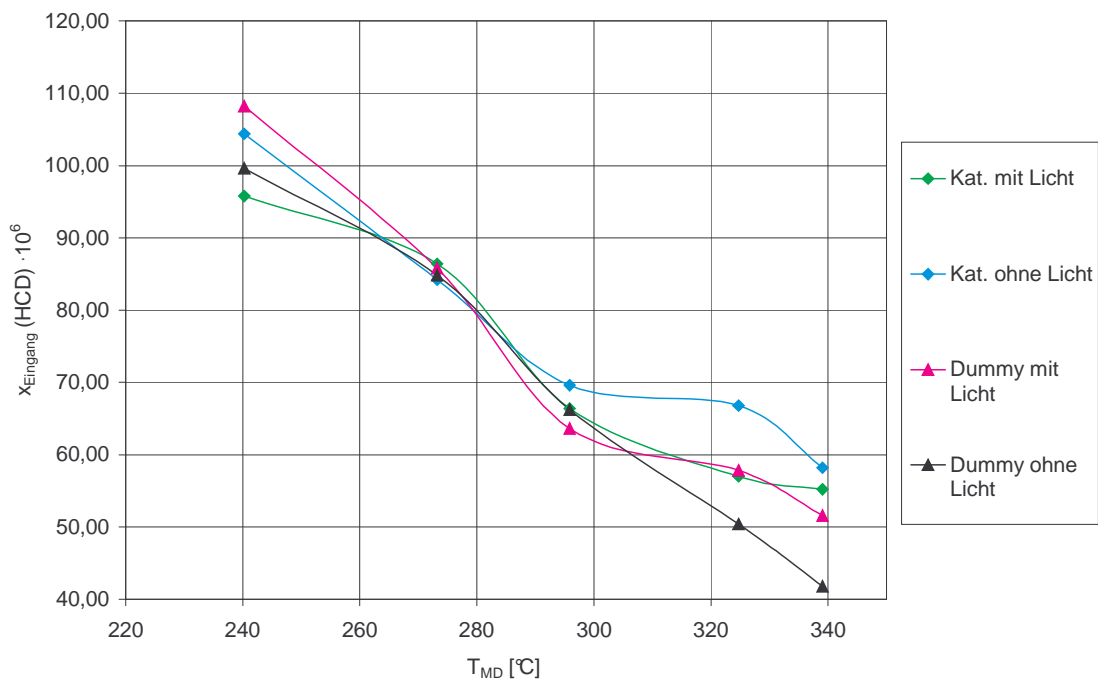


Abbildung 3.35: Molenbruch der HCD im Reaktorzulauf bei verschiedenen Monolithtemperaturen

Man erkennt deutlich, wie der HCD-Anteil am Eingang bei zunehmender Monolithtemperatur kontinuierlich abnimmt. Wobei er zwischen den unterschiedlichen Versuchen bei gleicher Monolithtemperatur und damit Last durchaus bis zu +/- 10ppm schwankt. Die in Abbildung 3.36 dargestellten Ergebnisse sind daher als Richtwerte zu betrachten. Hier werden die HCD-Umsätze in Abhängigkeit von der Monolithtemperatur dargestellt. Der Umsatz U einer Komponente i wird nach folgender Formel berechnet:

$$U[\%] = \left(\frac{c_i^0 - c_i}{c_i^0} \right) \cdot 100 \quad (3.11)$$

Wobei c_i^0 die Konzentration der Komponente i am Reaktoreingang und c_i die Konzentration der Komponente i am Reaktorausgang ist.

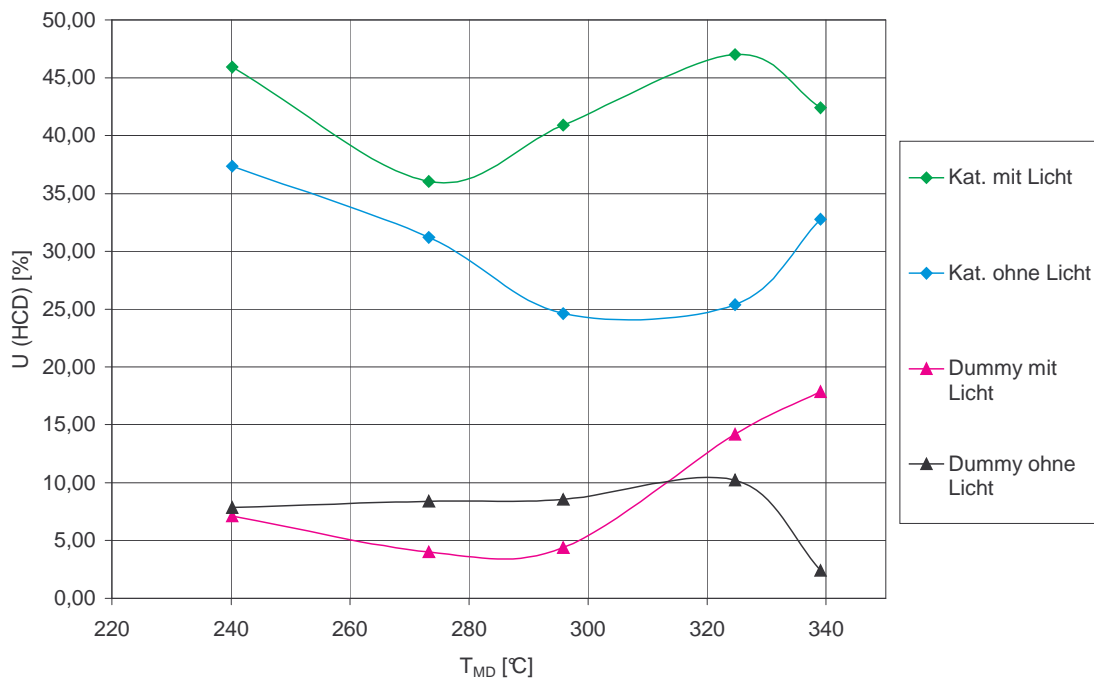


Abbildung 3.36: HCD-Umsatz in Abhängigkeit von der Monolithtemperatur

Für den unbelichteten (schwarze Kurve) sowie den belichteten Dummy (rosa Kurve) erkennt man in Abbildung 3.36 einen durchschnittlichen HCD-Umsatz von 10%. Das ist möglicherweise ein systembedingtes Offset der HCD-Molenbrüche, das bei der Betrachtung der anderen Ergebnisse berücksichtigt werden muss. Eine Reaktion des HCD nur durch die Bestrahlung mit einem HTT 150-211 Strahler und dem Trägermaterial Corderit ist nach bisherigen Erfahrungen auszuschließen. Für den unbelichteten Katalysator (hellblaue Kurve) erhält man sofort einen Umsatz von durchschnittlich 20% (30%-10% Offset), der bei allen Betriebspunkten in etwa gleich bleibt. Dies kann auf eine Dunkelreaktion am TiO_2 und anderen im Abgas vorkommenden Komponenten oder Speicherung der HCD auf dem TiO_2 Hombifine N zurückzuführen sein. Der Anteil der Dunkelreaktion nimmt ab ca. 200°C, wie in der Theorie Abbildung 2.16 dargestellt, zu während die photokatalytische HC-Oxidation abnimmt. Das könnte erklären, weshalb der HCD-Umsatz ab 320°C bei dem unbelichteten Katalysator mit zunehmender Temperatur steigt während die Umsätze für den belichteten Katalysator geringer werden.

Bei der Darstellung in Abbildung 3.36 darf man nicht vergessen, das mit zunehmender

Last der HCD-Anteil abnimmt. Nach Untersuchungen von Haeger [71] nimmt mit steigender Temperatur die Anzahl an Gitterdefekten im Katalysatormaterial zu. Dadurch verringert sich die Lebensdauer der Elektronen/Loch-Paare, was zu einer Verringerung der freien aktiven Positionen auf der Katalysatoroberfläche führt. Es muss aber gleichzeitig, aufgrund der geringeren HCD-Anteile am Reaktoreingang weniger HCD umgesetzt werden. Als Folge bleibt der Umsatz nahezu konstant. Ob die HCD auf der Katalysatoroberfläche reagieren, kann nicht entschieden werden.

Bei Belichtung des Katalysators (grüne Kurve) steigt der Umsatz auf durchschnittlich 32% (42%-10% Offset) und bleibt nahezu unabhängig von der Monolithtemperatur konstant. Durch Belichtung wurde also der HCD-Umsatz im Vergleich zum unbelichteten Katalysator noch einmal um 12% erhöht.

Um die HCD-Anteile im Dieselabgas zu erhöhen, wurden 100ppm Propen aus einer handelsüblichen Gasflasche direkt nach der Gabelung der Abgasanlage zugegeben. Die Anteile der HCD am Reaktoreingang stieg so auf durchschnittlich 370ppm. In Abbildung 3.37 wurden die Molenbrüche der umgesetzten HCD in ppm berechnet ($x_{\text{Eingang}} - x_{\text{Ausgang}}$) und gegen die Monolithtemperatur aufgetragen.

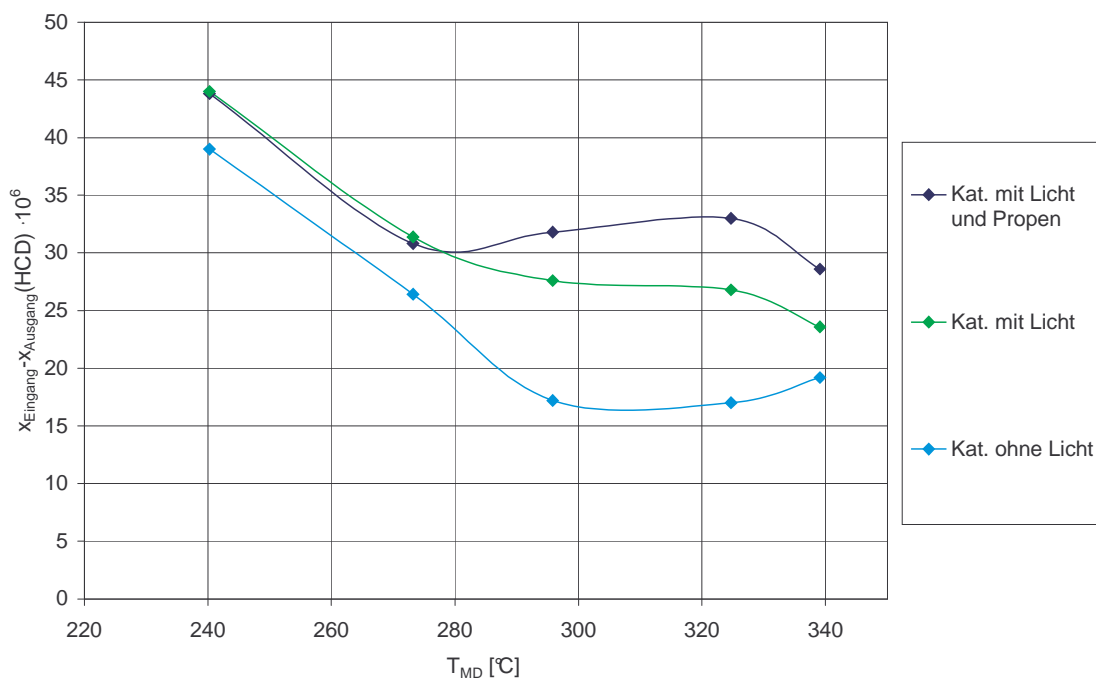


Abbildung 3.37: Molenbrüche der umgesetzten HCD in Abhängigkeit von der Monolithtemperatur

Dargestellt sind nur die Ergebnisse der beschichteten Monolithe. Die Daten der Dummys, ob belichtet oder unbelichtet, lagen nahezu konstant bei 5ppm. Der Offset beträgt daher im Durchschnitt 5ppm und wurde im folgenden berücksichtigt. Alle drei in Abbildung 3.37 dargestellten Kurven haben einen ähnlichen Verlauf. Bei der niedrigsten Monolithtemperatur wird die größte Menge an HCD umgesetzt, dann nimmt ihre Menge ab, bis sie nahezu konstant wird. Der HCD-Umsatz des unbelichteten Katalysators, in der Abbildung 3.37 hellblau dargestellt, liegt wie in Abbildung 3.36 am niedrigsten. Es werden maximal 34ppm umgesetzt, dann fällt die umgesetzte Menge an HCD bis auf durchschnittlich 12ppm ab. Durch die Belichtung wird die umgesetzte HCD-Menge erhöht. Ihr maximal Wert ist 43ppm und sie fällt auf durchschnittlich 21ppm ab.

Ein Zusatz von Propen (dunkelblaue Kurve) erhöht die umgesetzten HCD nur noch geringfügig. Das Maximum liegt bei 44ppm. Die Werte fallen aber nur auf ca. 27ppm. Von 370ppm im Zulauf wurden nur maximal 44ppm umgesetzt, das sind ca. 10%. Propen wurde auch separat, nicht als HCD, gemessen. Der Umsatz des zudosierten Propens betrug bei allen Betriebspunkten unter 6% bzw. unter 8ppm. Durch den Zusatz von Propen ist nur eine geringe Steigerung des HCD-Umsatz erreichbar. Es muss also einen anderen limitierenden Faktor geben, der sich auf die Umsetzung der HCD auswirkt. Möglich wäre, dass hier bei Propenzusatz und erhöhter Temperatur der schon in der Theorie vorgestellte Mars - van Krevlen Mechanismus die Photokatalyse negativ beeinflusst. Dabei werden die partiell oxidierten Kohlenwasserstoffe durch Wechselwirkungen mit dem Gittersauerstoff oxidiert. Gleichzeitig wird die Katalysatoroberfläche reduziert und damit für die Photokatalyse deaktiviert. Steht nicht genügend Sauerstoff zur Verfügung um den Gittersauerstoff zu ersetzen, kann keine Photokatalyse mehr stattfinden. Es sollte daher überprüft werden, ob während der Versuche genügend Sauerstoff vorhanden war um die Reduktion der Oberfläche zu verhindern.

Versuche im Labor haben gezeigt, dass Propen durchaus für die NO_x -Reduktion geeignet ist und dabei oxidiert wird. [41] Es soll daher näher auf einen möglichen Einfluss von Sauerstoff und Wasser auf die Konzentration der umgesetzten HCD eingegangen werden. Zunächst wird die Sauerstoffkonzentration am Reaktoreingang gegen die Monolithtemperatur aufgetragen.

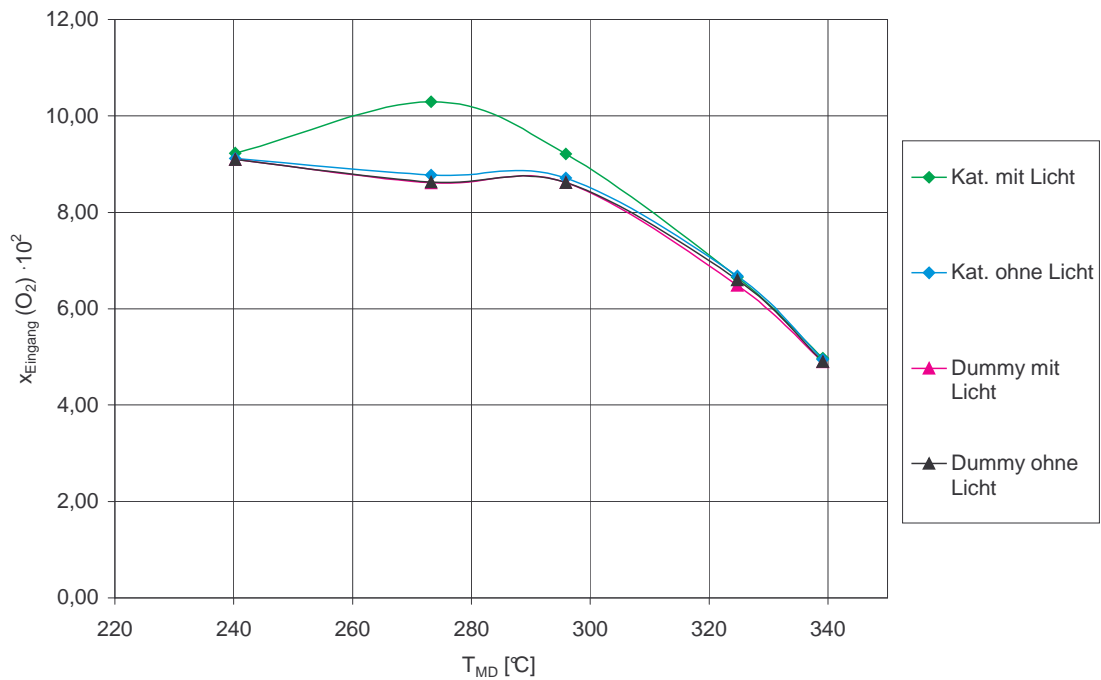


Abbildung 3.38: Molenbruch von O_2 am Reaktoreingang bei verschiedenen Monolithtemperaturen

Der Sauerstoffanteil am Reaktoreingang nimmt bei allen Messreihen mit zunehmender Temperatur von 9,1% auf 4,9% ab. Allerdings fällt der Messpunkt bei 273°C der Kurve „Kat. mit Licht“ (grün) mit 10,3% etwas höher aus, als nach den anderen erwartet. Möglicherweise handelt es sich hier um eine Fehlfunktion des Messgerätes, allerdings sind alle fünf Werte dieser Messreihe bei dieser Temperatur erhöht.

Als nächstes sollen die Molenbrüche der umgesetzten HCD in ppm berechnet ($x_{Eingang} - x_{Ausgang}$) in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil im Reaktorzulauf dargestellt werden.

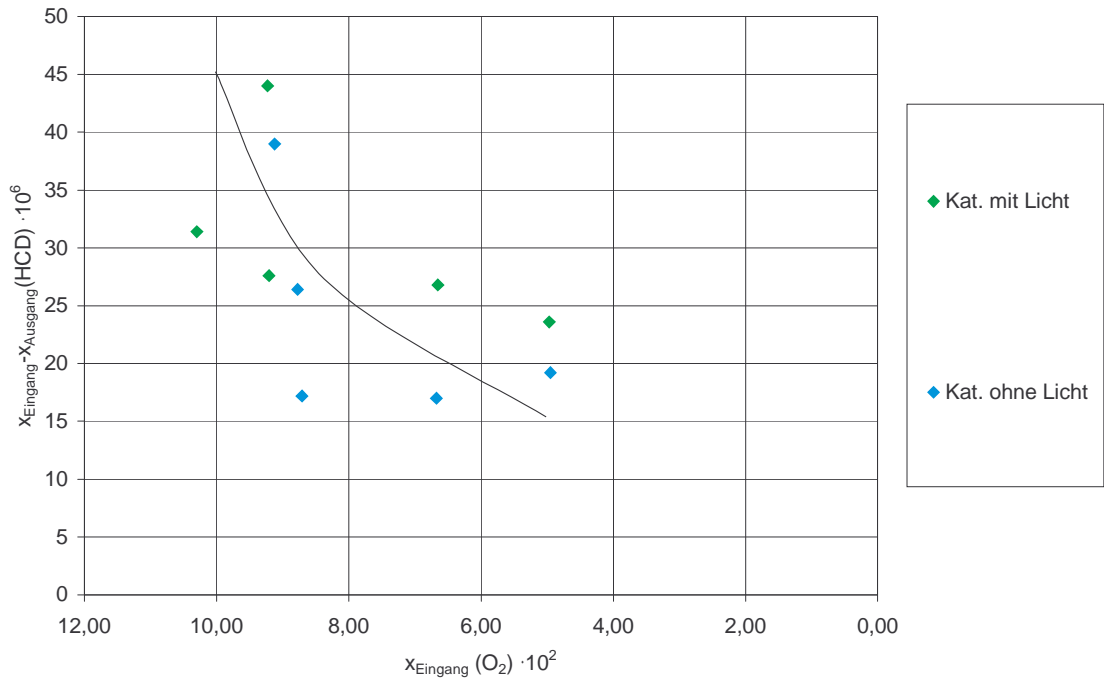


Abbildung 3.39: Molenbruch der umgesetzten HCD in Abhängigkeit vom O_2 -Anteil am Reaktoreingang

Da die Ergebnisse für die Versuche mit den belichteten und unbelichteten Dummys alle unter 10ppm lagen wurde sie in Abbildung 3.39 nicht dargestellt. Die Skalierung für die x-Achse wurde umgekehrt, da der Sauerstoffgehalt mit zunehmender Temperatur abnimmt. So ist die Abbildung vergleichbar mit den anderen Darstellungen der Ergebnisse bei denen die Monolithtemperatur von links nach rechts zunimmt.

Mit abnehmendem O_2 -Gehalt und zunehmender Temperatur nimmt auch die umgesetzte Menge an Kohlenwasserstoffen ab. Für den belichteten Katalysator liegen die umgesetzten HCD-Mengen etwas höher als für den unbelichteten. Der Sauerstoffmangel scheint die Umsetzung der HCD negativ zu beeinflussen, egal ob belichtet wurde oder nicht. Nach einem von Bredemeyer [41] vorgeschlagenen Mechanismus sollte es bei der photokatalytischen Umsetzung der HCD tatsächlich so sein, da sich durch einen höheren Sauerstoff-Gehalt mehr HC-Moleküle oxidieren lassen. Weiterhin lassen sich Kohlenwasserstoffe nach Bredemeyer [41] nicht in Abwesenheit von Sauerstoff photokatalytisch oxidieren. Durch die photokatalytische Kohlenwasserstoffoxidation werden die für die NO_x -Reduktion benötigten O-Atome auf der Oberfläche generieren. Das kann bei Sauerstoffmangel dazu führen, dass keine photokatalytische NO_x -Reduktion zu beobachten ist (Abbildung 2.13). Der oben erwähnte Mars - van Krevlen

Mechanismus verhindert eine photokatalytische Reaktion. Der Katalysator wird mit zunehmendem Sauerstoffmangel reduziert.

Als weitere die photokatalytische HC-Oxidation und NO_x -Reduktion negativ beeinflussende Komponente muss Wasser genannt werden. Daher soll sein Einfluss auf den Umsatz der HCD diskutiert werden. Zunächst werden aber wieder Rohemissionen betrachtet.

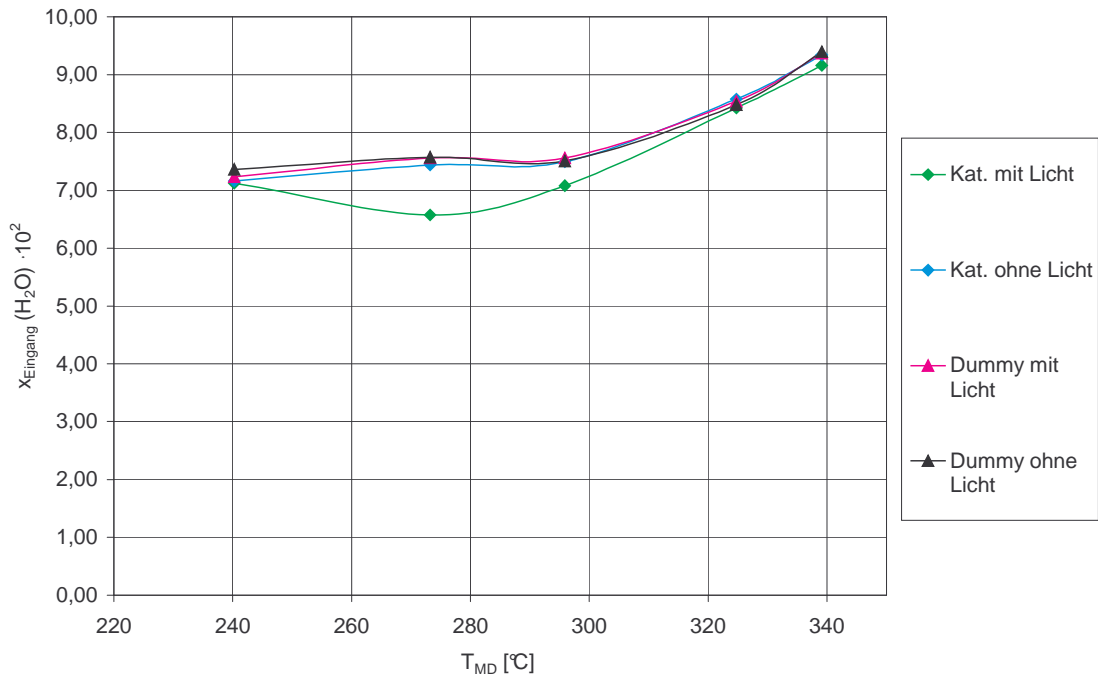


Abbildung 3.40: Molenbruch von H_2O am Reaktoreingang bei verschiedenen Monolithtemperaturen

Wie man Abbildung 3.40 entnehmen kann, verlaufen alle Kurven ähnlich. Bei 240°C bis ca. 300°C bleiben die Wasserkonzentrationen in etwa bei 7,3% konstant, um dann bis 339°C langsam auf ca. 9,3% anzusteigen. Da auch hier der Messpunkt der Kurve „Kat. mit Licht“ (grün) bei 273°C aus der Reihe fällt, handelt es sich möglicherweise nicht um eine wie Anfangs vermutet Fehlfunktion der SESAM-Anlage, sondern um eine Fehlfunktion der Probenahme. Die Schläuche, die zur Probenahme eingesetzt wurden, verklebten direkt vor einem Ventil und können so eine geringere Menge des zu analysierenden Materials vortäuschen. Tritt das nur am Probenahmeschlauch nach dem Katalysator auf, so kann ein höherer Umsatz vorgetäuscht werden als tatsächlich vorlag.

Wie Eingangs erwähnt, sind auch die Abgaswerte bei vorgegebenen Betriebspunkten

nicht immer identisch.

In Abbildung 3.41 sind die Anteile der umgesetzten Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit vom H₂O-Anteil am Reaktoreingang dargestellt.

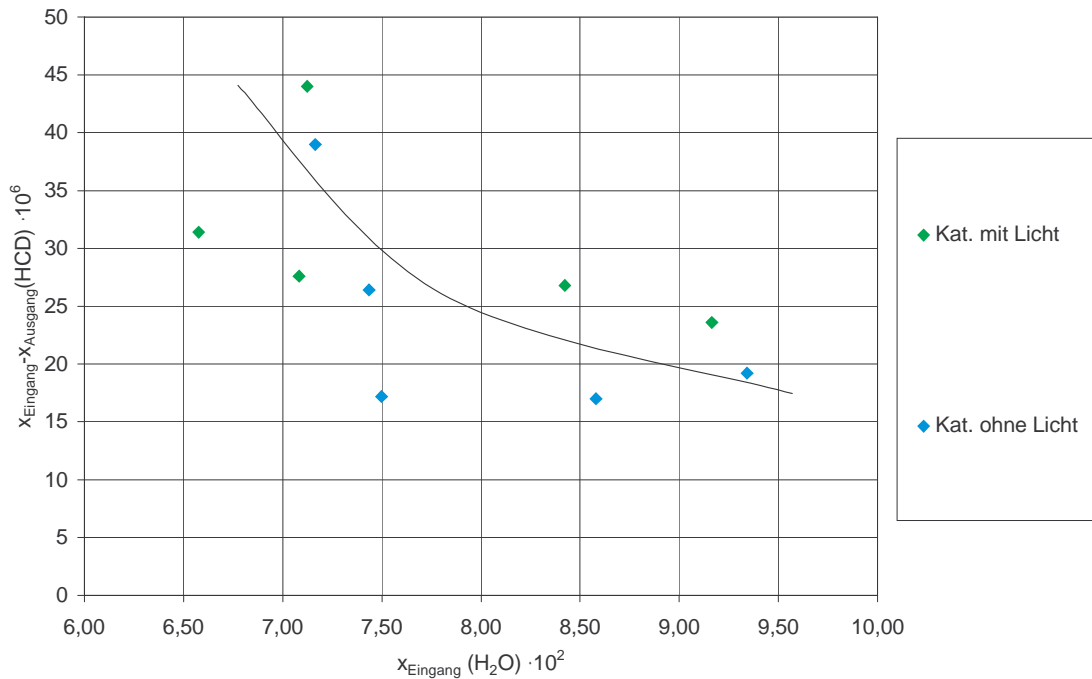


Abbildung 3.41: Molenbruch der umgesetzten HCD in Abhängigkeit vom Molenbruch des H₂O am Reaktoreingang

Auch in Abbildung 3.41 wurden die Ergebnisse für die belichteten und unbelichteten Dummies nicht angegeben, da sie alle unter 10ppm lagen.

Mit zunehmendem H₂O-Gehalt und zunehmender Temperatur nimmt auch die umgesetzte Menge an Kohlenwasserstoffen ab, unabhängig davon ob der Katalysator belichtet wird oder nicht. Der Anteile der umgesetzten HCD bei der Belichtung des Katalysators liegen aber etwas höher.

Wie im theoretischen Teil erwähnt, wurden von Scheller [49] Versuche zum Einfluss des Wassers auf die photokatalytische NO_x-Reduktion und HC-Oxidation durchgeführt. Die sich hier bezüglich der HC-Oxidation bestätigt haben. Wasser hemmt nicht nur den Umsatz von Propen, es hemmt auch den Umsatz der HCD. Scheller [49] weist darauf hin, dass die NO-Reduktion dabei stärker negativ beeinflusst wird, als die Oxidation von Propen.

Als nächstes soll daher der NO_x -Umsatz betrachtet werden.

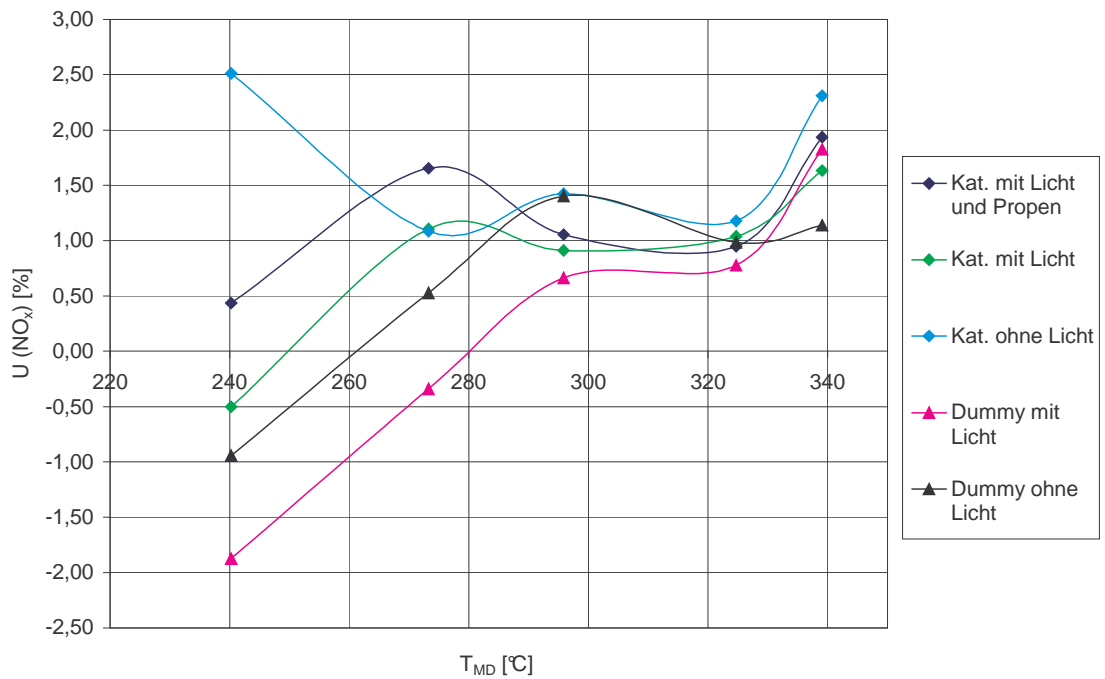


Abbildung 3.42: NO_x -Umsatz in Abhängigkeit von der Monolithtemperatur

Betrachtet man in Abbildung 3.42 den NO_x -Umsatz für die Motorprüfstandsversuche mit unbeschichtetem und beschichtetem Monolith sowie belichtet als auch unbelichtet, so kann man keine Aussage über die erhaltenen Ergebnisse machen. Die NO_x -Umsätze liegen alle, auch für das Leerrohr und die Propenzudosierung, zu dicht beieinander, so dass sich kein signifikanter NO_x -Umsatz messen ließ.

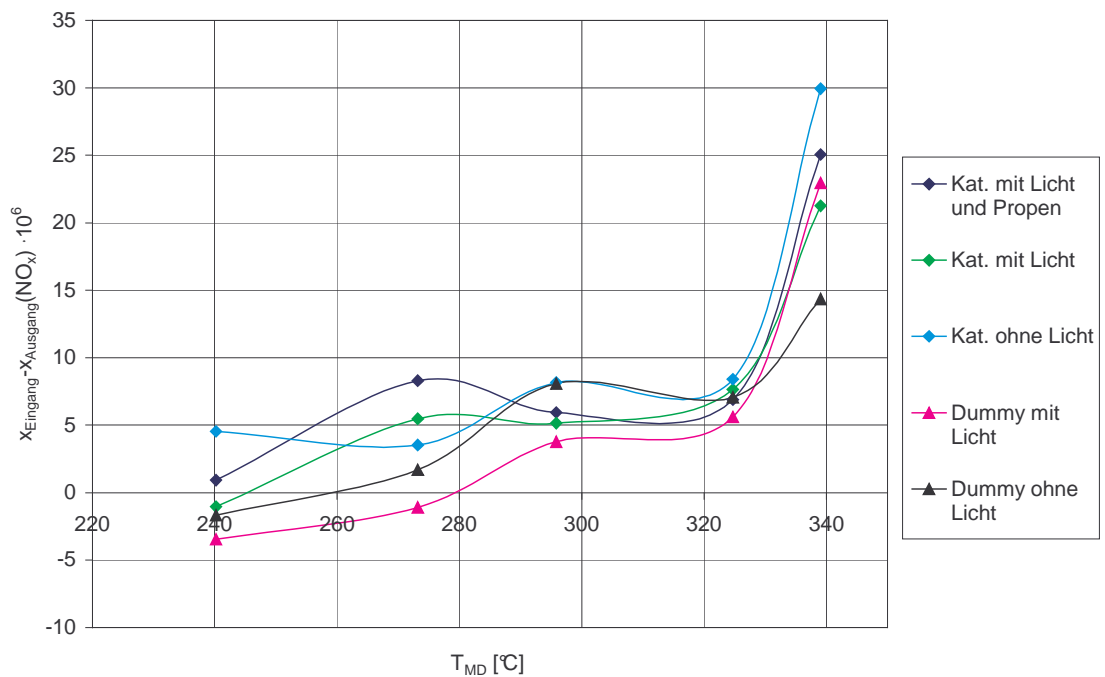


Abbildung 3.43: Molenbruch des umgesetzten NO_x in Abhängigkeit von der Monolithtemperatur

Auch wenn man in Abbildung 3.43 den Anteil des umgesetzten NO_x betrachtet, kann man keine signifikanten NO_x -Umsätze feststellen. Der Kurvenanstieg bei 339°C verläuft für alle Messungen ähnlich. N_2O wurde bei keinem Versuch gemessen, weder vor noch nach dem Tauschkatalysator.

Zur Klärung, warum kein NO_x -Umsatz zu messen war, ist es notwendig, die im NO_x enthaltenen Komponenten NO und NO_2 getrennt zu betrachten. Im Abgas vorhandenes Stickstoffdioxid könnte nach Absorption auf dem Titandioxid direkt mit den Kohlenwasserstoffen reagieren, wobei die Schadgase zu N_2 , Wasser und CO_2 abgebaut werden können.

Zunächst sollen die NO_2 -Anteile am Reaktoreingang näher betrachtet werden. Der NO_2 -Molenbruch gemessen im Reaktorzulauf ist in Abbildung 3.44 gegen die Monolithtemperatur aufgetragen.

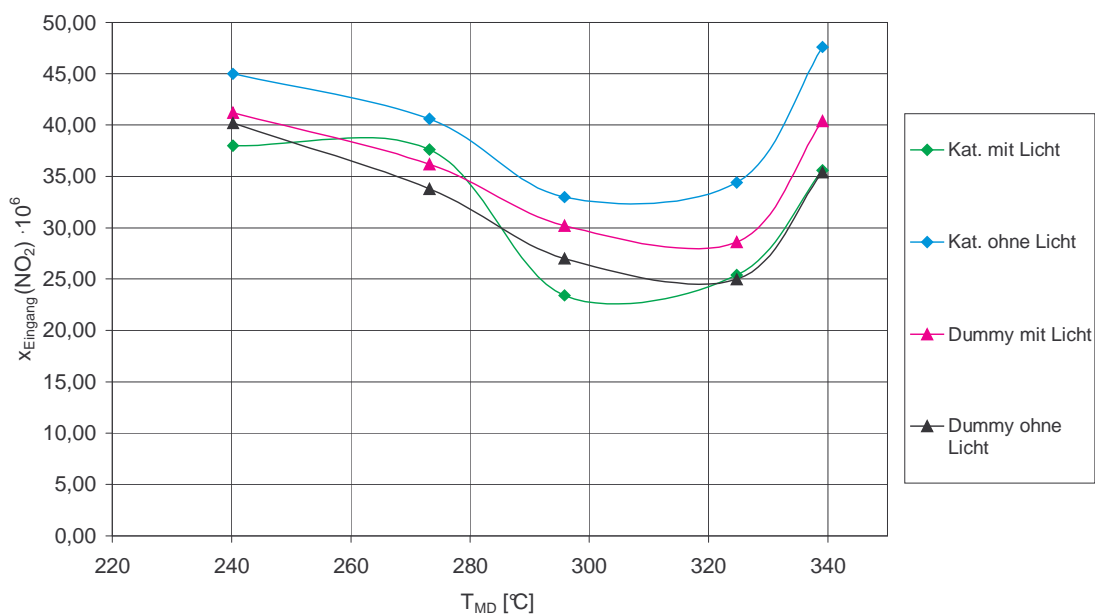


Abbildung 3.44: NO_2 -Anteil gemessen am Reaktoreingang bei verschiedenen Monolithtemperaturen

Der Anteil von NO_2 nimmt bei allen Messungen der vier Versuche von ca. 40ppm bei 240°C auf 25ppm bei 296°C ab und dann wieder auf 40ppm bei 339°C zu. Die NO_2 -Anteile am Reaktoreingang variieren, bei den gleichen Temperaturen, für die Versuche um ca. ± 10 ppm. Auf der Abbildung 3.45 sind die erreichten NO_2 -Umsätze als Funktion der Temperatur dargestellt.

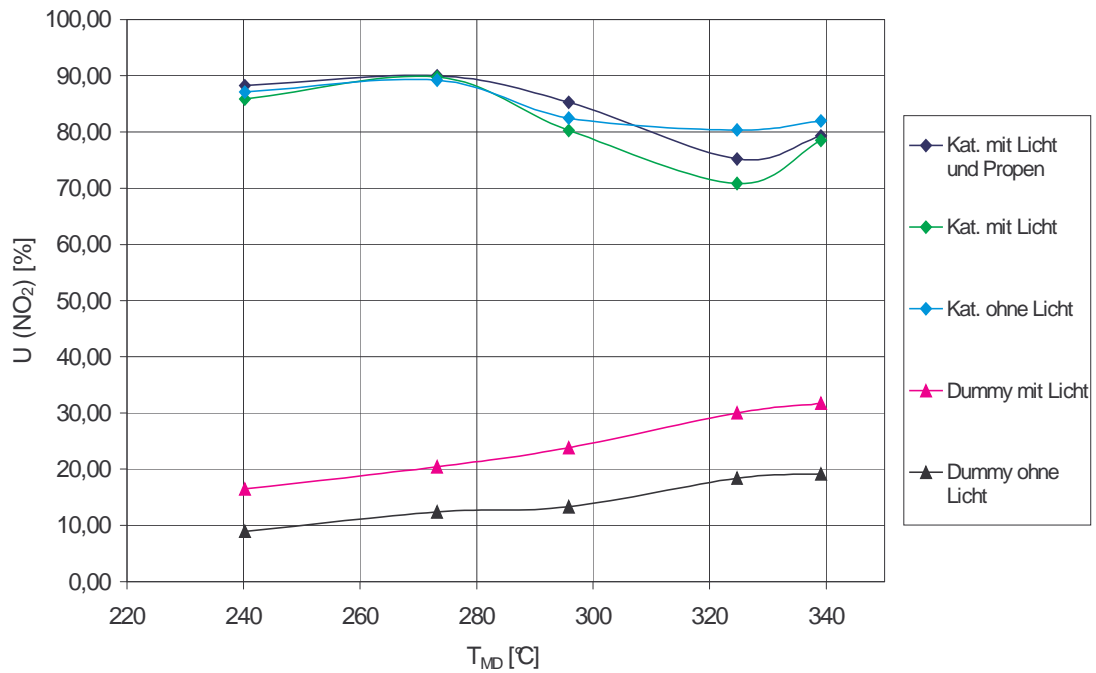


Abbildung 3.45: NO_2 -Umsätze in Abhängigkeit von der Monolithtemperatur

Für den „Dummy ohne Licht“ (schwarz) und für den „Dummy mit Licht“ (rosa) zeigen die Werte einen geringen, mit Zunahme der Monolithtemperatur steigenden NO_2 -Umsatz. NO_2 zerfällt mit Erhöhung der Temperatur, im Temperaturbereich von 200°C bis 800°C , zu NO und Sauerstoff. [41] Da man bei Erhöhung der Last auch eine Temperaturzunahme hat, ist es möglich, dass diese Reaktion die Umsatzerhöhung verursacht. Der geringfügig höhere Umsatz bei Belichtung des Dummys könnte durch die Temperatur des Lampenkolbens verursacht werden. Die Messstelle nach dem Katalysator befindet sich hinter dem Strahler und so sind Einflüsse durch seine Temperatur, immerhin ca. 900°C , auf die thermische Zersetzung des NO_2 nicht auszuschließen. Allerdings sind auch die Leerrohrmesswerte (nicht in Abbildung 3.42 dargestellt) der Messung „Dummy belichtet“ erhöht.

Für den „Kat. ohne Licht“ (blau) und für den „Kat. mit Licht“ (grün) erkennt man in Abbildung 3.45 einen NO_2 -Umsatz der deutlich über den bisher diskutierten Werten liegt. Der Umsatz beträgt maximal 90% unabhängig davon, ob belichtet wird oder nicht. Auch die Zugabe von Propen erhöht den NO_2 -Umsatz nicht. Die Erhöhung der Monolithtemperatur hat nur geringe Auswirkungen auf den Umsatz. Er geht nur leicht zurück bis auf durchschnittlich 75% bis 80%. Wie viel ppm tatsächlich umgesetzt werden zeigt Abbildung 3.46.

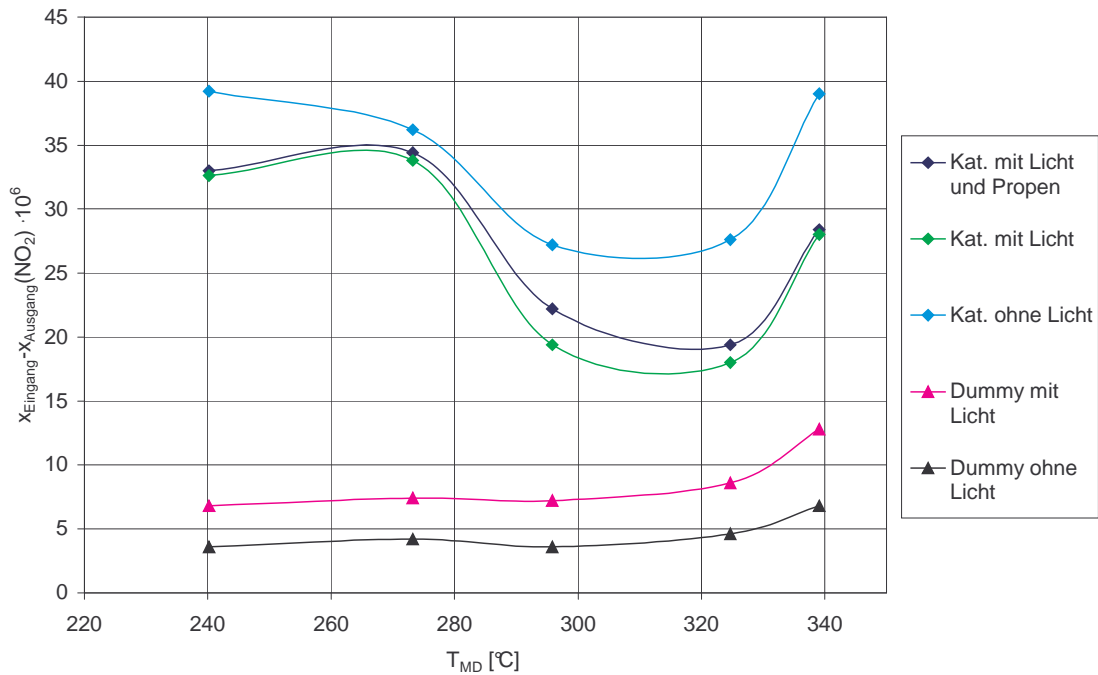


Abbildung 3.46: Molenbruch des umgesetzten NO_2 in Abhängigkeit von der Monolithtemperatur

Hier erkennt man bei den Messungen, bei denen der Dummy einmal belichtet und einmal nicht belichtet wurde, maximal 13ppm umgesetztes NO_2 . Die Messwerte für den belichteten Dummy liegen, wie in der vorigen Graphik, etwas erhöht. Für den unbelichteten Katalysator erhält man maximal 39ppm NO_2 bei 240°C und 339°C, während für die anderen Monolithtemperaturen die Werte auf durchschnittlich 18ppm sinken. Die Messwerte für den belichtete Katalysator und die mit Propenzugabe liegen im Schnitt zwischen 3 bis 10ppm unter denen für den unbelichteten Katalysator. Zunächst wirkt das Titandioxid wie ein Speicherkatalysator. NO_2 wird auf seiner Oberfläche sehr gut adsorbiert. Der scheinbar hohe Umsatz kann daher rühren. Betrachtet man die tatsächlich umgesetzten Mengen so entsprechen die 92% maximal 41ppm. Das ist nicht viel, verglichen mit den Mengen an NO_2 , die auf der Monolithoberfläche gespeichert werden können. Die Speicherkapazität liegt um Größenordnungen höher als das was an NO_2 umgesetzt wurde.

Der mit Hombifine N beschichtete Monolith sollte dazu in der Lage sein, das für die photokatalytische Reduktion von NO_x notwendige NO_2 mit aus dem Abgas stammenden Sauerstoff aus NO zu bilden. Auf dieser Reaktion bauen die folgenden Reaktionsschritte auf. Wenn kein NO_2 gebildet werden kann, findet auch die

photokatalytische NO_x -Reduktion nicht statt. Vorab soll kurz wieder auf die Rohemissionen eingegangen werden.

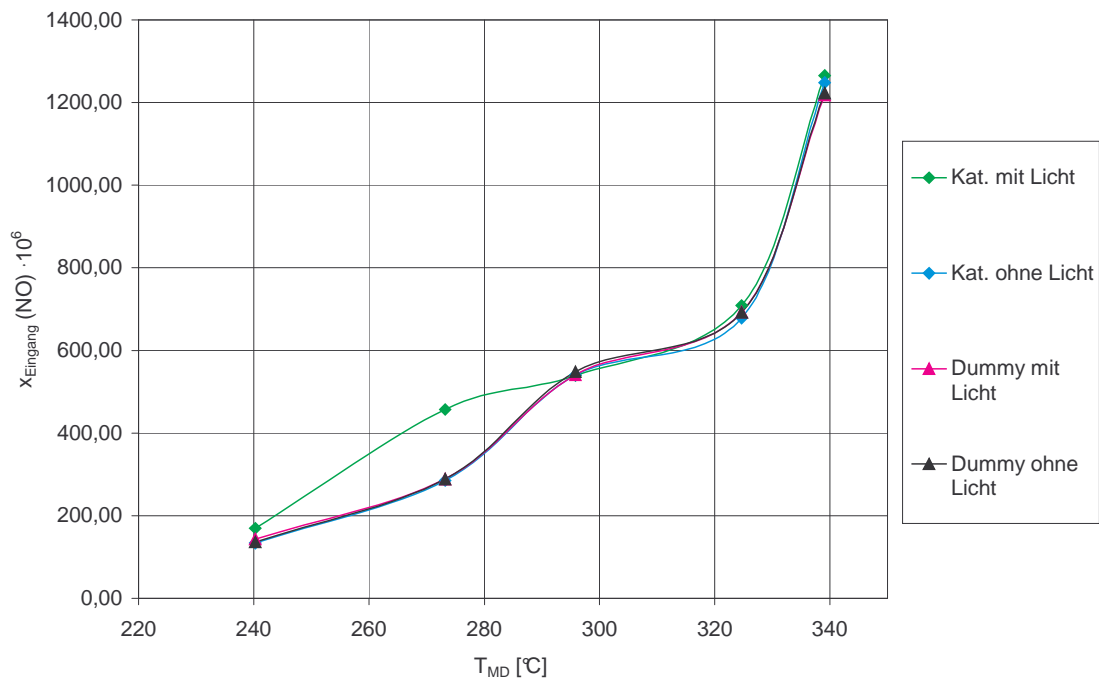


Abbildung 3.47: Molenbruch des NO im Reaktorzulauf bei verschiedenen Monolithtemperaturen

Die NO-Anteile am Reaktoreingang erhöhen sich relativ gleichmäßig mit zunehmender Temperatur von etwa 140ppm bei 240°C auf maximal 1266ppm bei 339°C. Das ist deutlich mehr als vom NO_2 im Dieselabgas vorhanden sind. Dementsprechend wichtig ist es, dass die in Kapitel 2.3.3 dargestellten Reaktionen zur photokatalytischen Reduktion des NO inklusive seiner Umwandlung zu NO_2 funktionieren. NO trägt im Dieselabgas den größten Anteil zur NO_x -Emission bei.

In Abbildung 3.48 ist der NO-Umsatz in Abhängigkeit vom der Monolithtemperatur dargestellt.

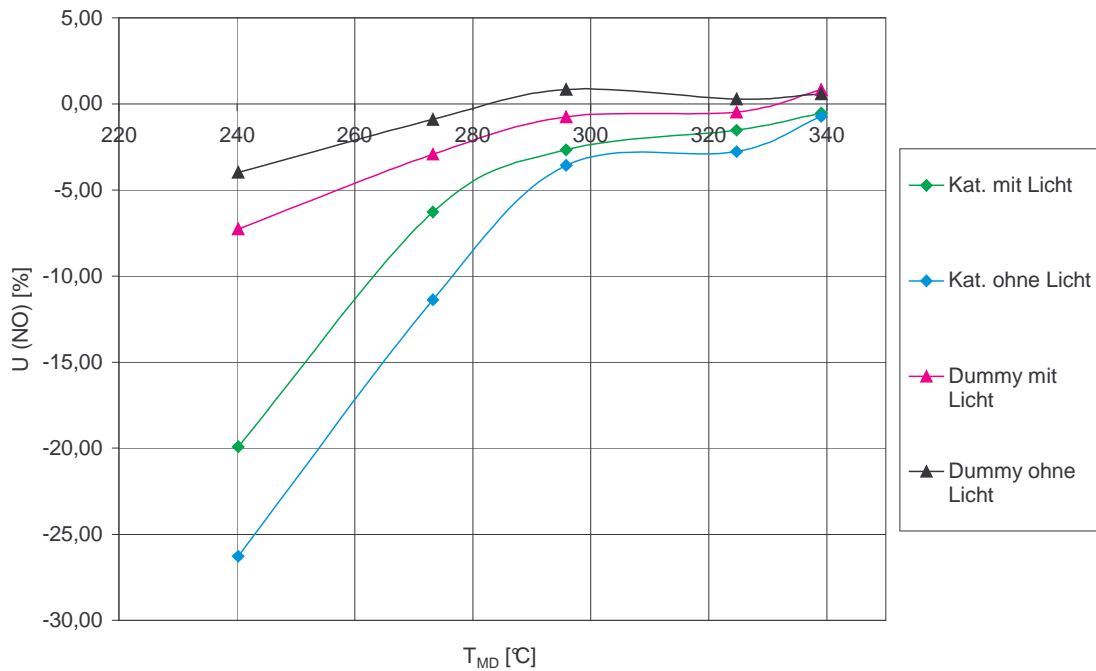


Abbildung 3.48: NO-Umsatz in Abhängigkeit von der Monolithtemperatur

Für den „Dummy ohne Licht“ (schwarz) und für den „Dummy mit Licht“ (rosa) sieht man in Abbildung 3.48 bei 240°C Temperatur eine Produktion von NO. Die geringe Erhöhung der NO-Produktion des „Dummy mit Licht“ im Vergleich zu dem unbelichteten Dummy ist vermutlich auf einen Fehler in der SESAM-Analytik bzw. Probenahme zurückzuführen. Die Umsätze des Leerrohres bei der Messung des belichteten unbeschichteten Monolith zeigen ebenfalls gegenüber dem unbelichteten Monolith eine höhere NO-Produktion. Da die Werte für die Versuche mit den Dummys aber mit den Rohemissionsdaten (aus der Messung mit Leerrohr) nahezu übereinstimmen, können sie vernachlässigt werden.

In Abbildung 3.48 erkennt man für den „Kat. ohne Licht“ (grün) und für den „Kat. mit Licht“ (rosa) bei geringer Temperatur (240°C und 273°C) eine deutlich erhöhte Produktion von NO. Es sind Umsätze von bis zu 26% beim unbelichteten Katalysator messbar. Beim belichteten Katalysator liegen die Werte etwas niedriger. Hier sind nur maximal 20% messbar. Mit zunehmender Monolithtemperatur nimmt die NO-Produktion ab, bis sie auf dem Niveau des Dummys bei 339°C bleibt. Die Belichtung des Katalysators verringert die NO-Produktion.

In Abbildung 3.49 wird die Konzentration des umgesetzten NO in ppm in Abhängigkeit von der Monolithtemperatur dargestellt.

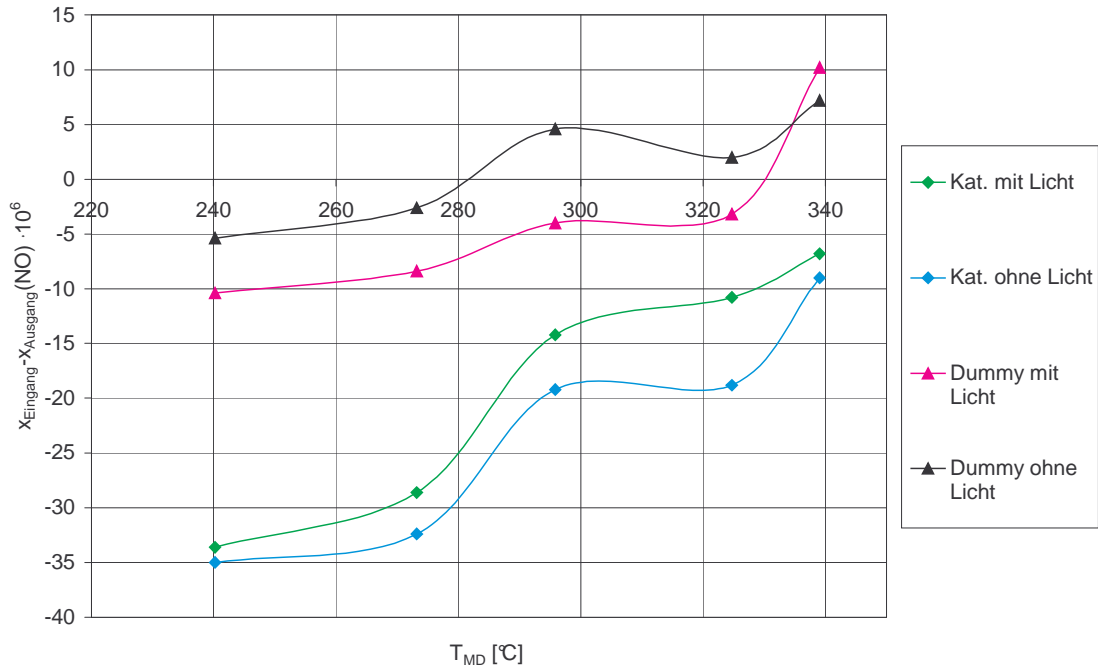


Abbildung 3.49: Molenbruch des umgesetzten NO in Abhängigkeit von der Monolithtemperatur

Der Abbildung 3.49 entnimmt man eine geringe Erhöhung der NO-Produktion bei der Messung des belichteten Dummies im Vergleich mit dem unbelichteten Dummy. Betrachtet man die Kurven für den belichteten und unbelichteten Katalysator, so stellt man fest, dass der Kurvenverlauf nahezu identisch ist. Für den belichteten Katalysator liegen die Werte allerdings geringfügig niedriger als für den unbelichteten Katalysator. Der Unterschied zwischen beiden Kurvenverläufen beträgt ca. 1 bis 8ppm. Im Durchschnitt werden für den unbelichteten Katalysator bei 240°C ca. 35ppm NO erzeugt, bei 273°C noch ca. 32ppm, für 295°C und 324°C im Durchschnitt 19ppm und bei 339°C maximal 9ppm.

Eine Erklärung für den Umsatz von NO_2 und die Produktion von NO wäre der Zerfall von NO_2 in NO und O_2 . Nach der Theorie kann eine mögliche Desaktivierung der Katalysatoroberfläche durch ein entsprechend hohes Sauerstoffangebot [71] oder NO_2 -Angebot rückgängig gemacht werden. Es wäre dann kein NO_x -Umsatz zu erkennen, wie es in Abbildung 3.42 der Fall ist. Stellt man eine N-Bilanz anhand der Daten in Abbildungen 3.46 und 3.49 auf so ergibt sich folgende Abbildung:

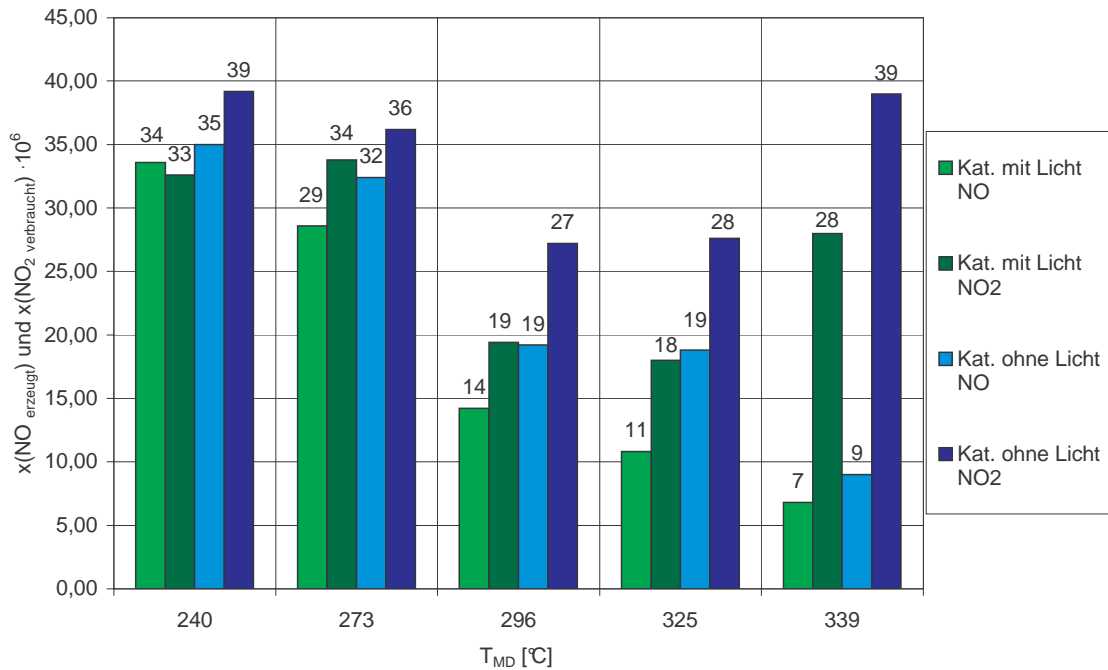


Abbildung 3.50: NO-Erzeugung und NO₂-Verbrauch in Abhängigkeit von der Monolithtemperatur

In Abbildung 3.50 hellgrün und hellblau dargestellt ist die NO-Erzeugung [ppm] in Abhängigkeit von der Monolithtemperatur. Dem gegenübergestellt ist der NO₂-Umsatz [ppm] durch die Farben dunkelgrün und dunkelblau gekennzeichnet. Für den Versuch „Kat. ohne Licht“ wurden die Blautöne gewählt während grün den Versuch „Kat. mit Licht“ repräsentiert. Die Zahlen über den Säulen zeigen die produzierten oder verbrauchten Anteile in ppm bei gegebener Monolithtemperatur. Bei niedrigen Temperaturen bis 325°C stimmen die NO-Erzeugung und die NO₂-Verbräuche nahezu überein. Die größte Differenz findet sich bei dem Versuch: „Kat. ohne Licht“ bei 325°C und bei beiden Versuchen bei 339°C.

Man kann also sagen, dass die thermische Reaktion am TiO₂ die photokatalytische NO_x-Reduktion verdrängt hat. Die in Abbildung 3.45 und 3.48 dargestellten „Umsätze“ lassen nur einen Schluss zu. Die photokatalytische NO_x-Reduktion wird schon in ihrer Startreaktion verhindert. Vermutlich ist die Katalysatoroberfläche schon zu Beginn der Versuche, möglicherweise durch Sauerstoffmangel deaktiviert. Grund könnte ein Mars-van Krevlen Mechanismus sein bei dem Kohlenwasserstoffe durch Gittersauerstoff partiell oxidierte werden. Die Oxidation von NO zu NO₂ auf der Katalysatoroberfläche kann nicht stattfinden. Es tritt daher vermutlich der Umsatz von NO₂ zu NO und Sauerstoff auf um den fehlenden Gittersauerstoff zu ersetzen.

Weitere mögliche Gründe für eine gegenüber den Laborversuchen verringerte Aktivität der photokatalytischen HC-Oxidation könnten auch ein Blockieren der Oberfläche mit einem Schadgas oder eine zu geringe Belichtung der Titandioxidoberfläche sein. Da beide photokatalytischen Reaktionen, miteinander zusammenhängen kann man, wenn die HC-Oxidation nur eingeschränkt funktioniert nicht erwarten, dass die NO_x -Reduktion ohne Probleme abläuft.

Um diese Vermutungen weiter einzugrenzen wurden weitere Untersuchungen durchgeführt.

3.3.4. Mikroskopische Untersuchung eines beschichteten Monolith nach Einsatz am Motorprüfstand

Zunächst soll ein beschichteter und am Motorprüfstand getesteter Monolith beschrieben werden. Vor dem Versuch war der Monolith weiß. Nach dem Versuch von ca. fünf Stunden Laufzeit, bei Belichtung und verschiedenen Betriebspunkten, ist er an der abgaszugewandten Seite einheitlich braun schwarz gefärbt.



Abbildung 3.51: Abgaszugewandte Seite des Monolithen nach Motorprüfstandsversuch

Die abgasabgewandte Seite, die gleichzeitig der Lampeneinheit zugewandt ist, weist am Rand einen ca. 1cm breiten braunen Streifen auf. Der restliche Teil des Monolithen ist nicht mehr reinweiß sondern leicht bräunlich gefärbt.



Abbildung 3.52: Abgasabgewandte Seite des Monolithen nach Motorprüfstandsversuch

Da man bei diesen schon leicht vergrößerten Aufnahmen den Zustand der Beschichtung nicht gut beurteilen kann, wurde ein Monolith mikroskopisch näher untersucht.

Zunächst wurden die Stirnseiten betrachtet. Dazu wurde der Monolith mit schräg in die Kanäle einfallendem Licht ausgeleuchtet, vergrößert und photographiert. Anschließend wurde er mit einem Meißel entlang der Kanäle gespalten, mit schräg von oben einfallendem Licht ausgeleuchtet, vergrößert und photographiert. Die so entstandenen Bilder werden im folgenden beschrieben.

Abbildung 3.53 zeigt die Stirnseite des Monolithen. Als helles maschenartiges Gebilde ist das Trägermaterial erkennbar, bzw. die Stirnseite der Kanalwände. Die nahezu viereckigen Kanäle sind jetzt nicht mehr, wie vor dem Motorprüfstandsversuch, mit einer weißen sondern mit einer braunen Beschichtung bedeckt. Auf der Beschichtung ist (Abbildung 3.53) beispielsweise im Kanaleingang unten links eine schwarze Ablagerung erkennbar.

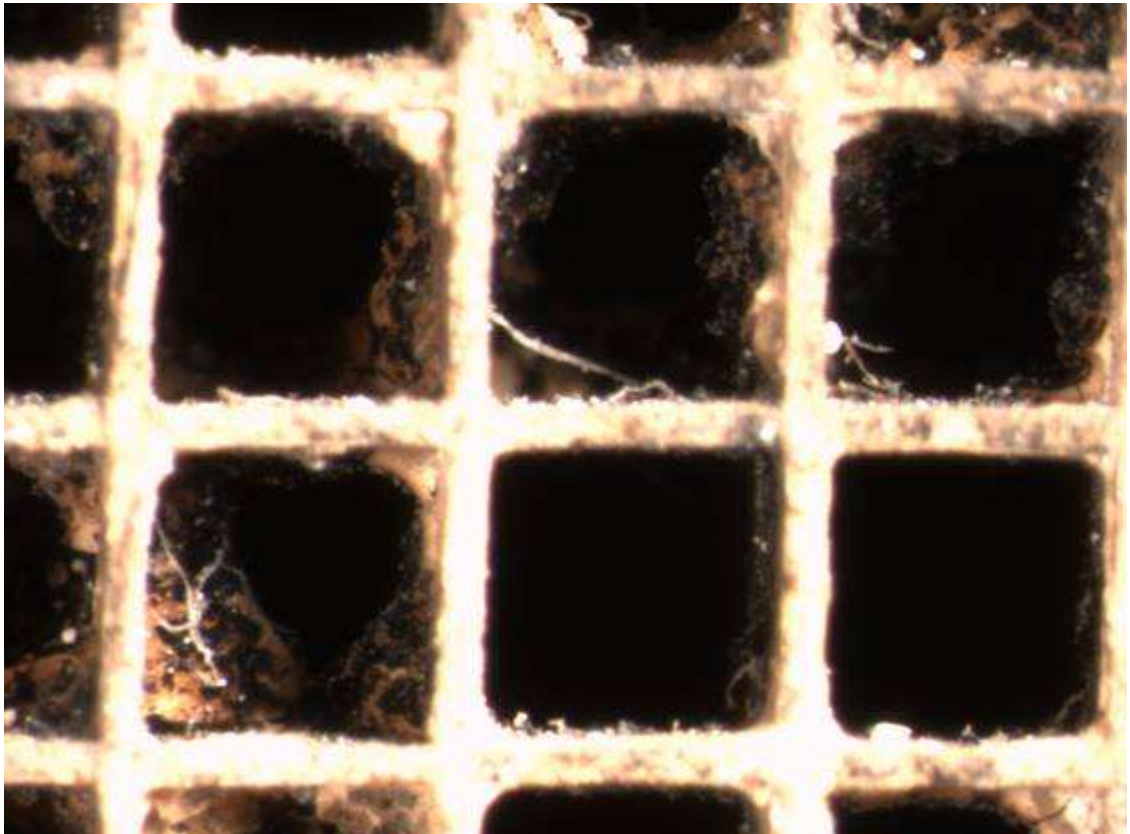


Abbildung 3.53: Stirnseite des Monolith am Abgaseintritt, Vergrößerung ca. 33fach

Da diese Seite des Monolithen die Eintrittsseite für das Abgas in die Kanäle ist, treffen hier die Gase und schon im Abgas entstandenen Rußpartikel auf die Stirnseite der Kanäle mit ihrer Beschichtung. Die Folge ist, wie in der Strömungsberechnung vorausgesagt, dass die Gasgeschwindigkeit sinkt. Es setzen sich Rußpartikel ab.

Abbildung 3.54 zeigt, wie die Kanaloberfläche nach dem Motorprüfstandsversuch direkt am Abgaseingang aussieht.



Abbildung 3.54: Längsschnitt durch den Monolith am Abgaseintritt, Abgasstrom von links nach rechts, Vergrößerung ca. 16fach

Das Licht zur Ausleuchtung der Kanäle strahlte schräg von oben auf den Monolith. Dadurch verursacht es einen Schattenwurf an der Kanalwand, der in der Abbildung 3.54 schwarz aussieht. Hierbei handelt es sich also nicht um Rußablagerungen.

Die Beschichtung auf einer Länge von 9mm, das entspricht der auf dem Bild sichtbaren Kanallänge, sieht relativ einheitlich braun mit kleinen dunkleren Punkten aus. Ob das Beschichtungsmaterial die Farbe verändert hat oder ob Ablagerungen die Beschichtung bedecken, ist leider nicht erkennbar.

Um die dunklen Punkte sichtbar zu machen, wurde eine höhere Vergrößerung gewählt.

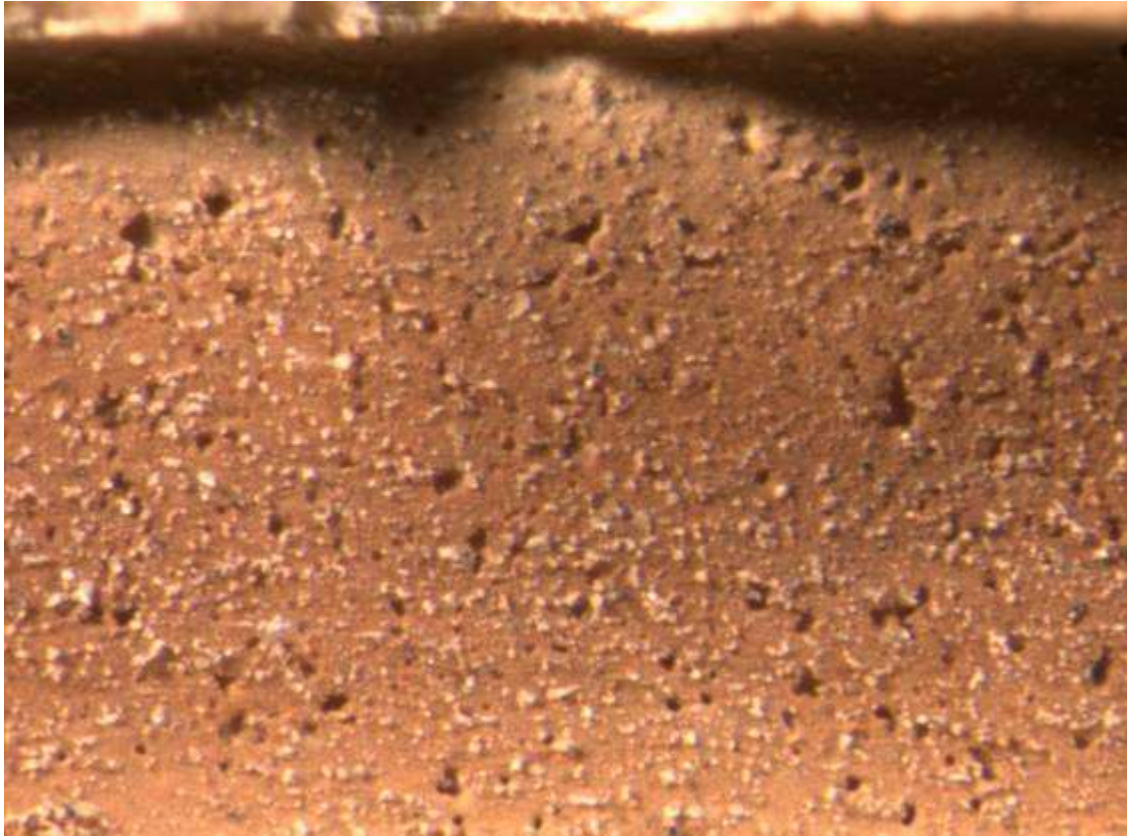


Abbildung 3.55: Beschichtung eines Kanals am Abgaseintritt, Abgasstrom von links nach rechts, Vergrößerung ca. 100fach

Man erkennt in Abbildung 3.55, dass die dunklen Punkte tatsächlich kleine Löcher in der Beschichtung sind. Ablagerungen von schwarzen Rußpartikeln sind in dieser Aufnahme nicht erkennbar. Es ist aber zu sehen, dass die Beschichtung zwar einheitlich braun geworden ist, doch gibt es trotzdem noch kleine weiße Körner. Das weist darauf hin, dass es sich nicht um eine abgelagerte Schicht auf der Oberfläche handelt, sonst wären auch diese Körner bedeckt. Die bräunliche Farbe der Katalysatoroberfläche ist ein Hinweis auf eine möglicherweise desaktive Oberfläche. Eine Braunfärbung des Photokatalysators wurde auch, wie im theoretischen Abschnitt erwähnt, von Bredemeyer, Kösters und Haeger beobachtet. Der braungefärbte Katalysator zeigte im Labor einen verringerten HC-Umsatz. Auch der Monolith zeigte im Dieselaabgas einen verminderten HC-Umsatz. Es ist daher wahrscheinlich, dass beide Photokatalysatoren durch ähnliche Reaktionsbedingungen desaktiviert wurden.

In der nächsten Abbildung 3.56 wird der Teil des Monolithen gezeigt, der sich auf der Seite der Lampenreflektoreinheit befindet. Hier findet der Gasaustritt aus den Kanälen in den Raum vor dem Strahler statt.

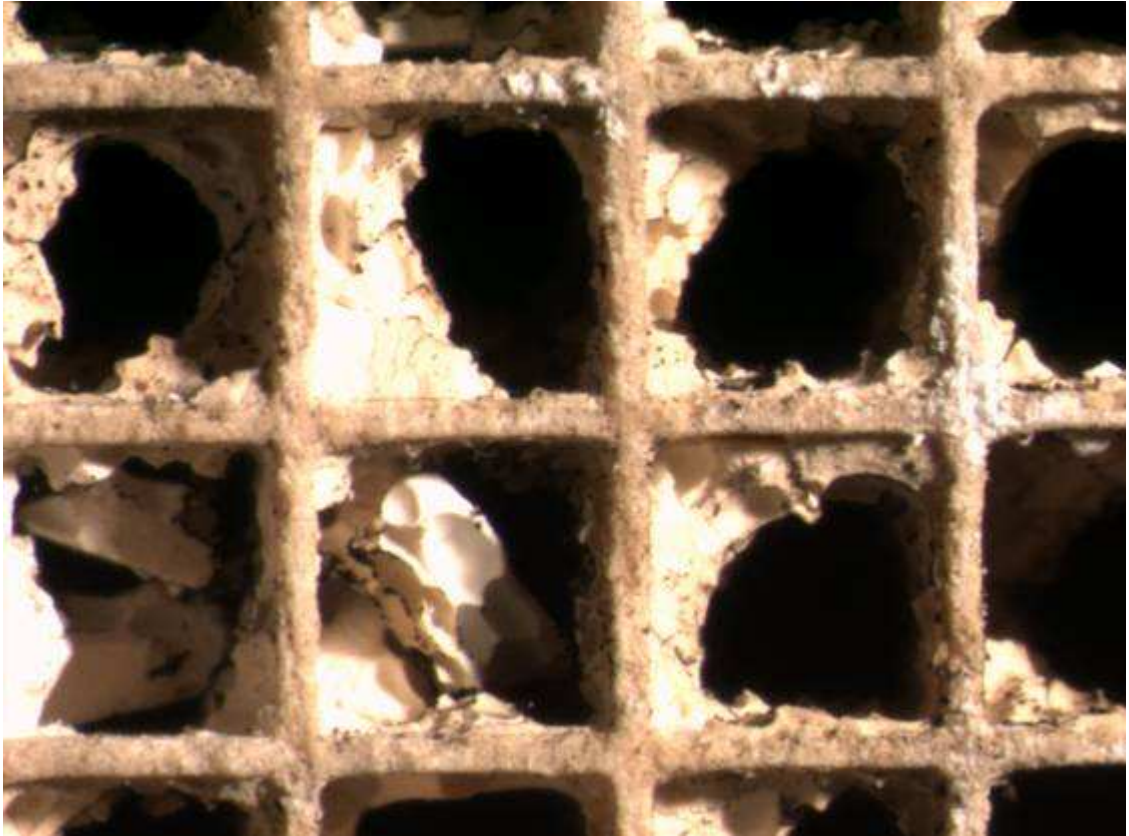


Abbildung 3.56: Stirnseite des Monolith am Abgasaustritt, Vergrößerung ca. 33fach

Wie man, z.B. im zweiten Kanal unten links erkennen kann, hat sich auch auf der Beschichtung bevorzugt an den Kanten Ruß abgesetzt. Es ist aber weniger als am Abgaseintritt (siehe Abbildung 3.53).

Abbildung 3.57 zeigt die Beschichtung am Abgasaustritt aus dem Monolith. Die in der Abbildung sichtbare Kanallänge entspricht ca. 9mm.

Die Belichtung erfolgt auch hier analog Abbildung 3.54. Die Kanalwände werfen daher einen Schatten.



Abbildung 3.57: Längsschnitt durch den Monolith am Abgasaustritt, Abgasstrom von links nach rechts, Vergrößerung ca. 16fach

Die Abbildung zeigt im oberen Teil drei Kanäle mit gleichmäßiger Beschichtung, während die unteren beiden starke Risse aufweisen. Es ist teilweise die Beschichtung abgeplatzt. Das kann auf zu wenig haftende Beschichtung hinweisen.

Wie man Abbildung 3.57 weiterhin entnehmen kann ist die Beschichtung wesentlich weißer als am Abgaseingang. Die Beschichtung scheint noch nicht sehr verändert zu sein. Sie sollte noch aktiv bezüglich der photokatalytischen NO_x -Reduktion sein. Man kann aber auch am Abgasaustritt deutlich dunkle Punkte und gräuliche Flecken in allen Kanälen erkennen.

Es wurde eine ca. 100fach Vergrößerung gewählt, um die dunklen und grauen Flecken besser sichtbar zu machen.



Abbildung 3.58: Beschichtung eines Kanals am Abgaseintritt, Abgasstrom von links nach rechts, Vergrößerung ca. 100fach

Auf der linken Seite in der Mitte der Abbildung erkennt man ein Loch, wie es von einem Tropfen stammen könnte. Vermutlich ist bei der Beschichtung ein Wassertropfen dort hängen geblieben und hat Beschichtungsmaterial verdrängt. Dann ist er bei der Trocknung verdampft und übrig blieb ein winziger Krater. An seinem Rand befinden sich vermehrt Rußpartikel. Beim Trockenvorgang sind vermutlich auch die Risse in der Beschichtung entstanden. Das Titandioxid hat einen anderen Ausdehnungskoeffizient als das Trägermaterial und so haben sich während des Trockenvorgangs Risse gebildet.

Die Löcher sind auch in Abbildung 3.28 bei einem frischen Katalysator zu sehen. Ihre Entstehung wurden dort aber nicht näher beschrieben, weil sie nicht in der Deutlichkeit sichtbar waren wie in Abbildung 3.58.

In der Mitte der Abbildung 3.58 erkennt man ein vermutlich abgeplatzttes Stückchen Titandioxid. Über ihm sind zwei bräunliche Stückchen erkennbar, die aber viel kleiner, als das Titandioxid in der Mitte sind. Weiterhin fällt auf, das über die ganze Beschichtung viele winzige schwarze Klümpchen verteilt sind. Das Titandioxid selber

sieht aber relativ hell aus und dürfte damit aktiv sein. Die kleinen schwarzen Klümpchen sind vermutlich Rußpartikel. Aus welchem Material die etwas größeren bräunlichen Klumpen bestehen, kann man ohne Analyse nicht sagen.

3.3.5. Überprüfung der Funktion des Photokatalysators mit Synthesegas nach Einsatz am Motorprüfstand

Da der Monolith, der mikroskopisch untersucht wurde, für die Untersuchung zerstört werden musste, wurde ein vergleichbares am Motorprüfstand getestetes Teil für den Synthesegasversuch benutzt. Auch dieser Katalysator war einer Laufzeit am Motorprüfstand von ca. fünf Stunden bei Belichtung und unterschiedlichen Betriebspunkten ausgesetzt.

In Abbildung 3.59 sieht man den zeitlichen Verlauf der NO_x -Konzentration, gemessen während des Versuchs mit Synthesegas. Die Messungen erfolgten analog Kapitel 3.3.2. Der Versuch gliedert sich wie in Abbildung 3.30 in vier Teile. Der Volumenstrom beträgt wieder 100 l/min. Die NO - und Propan Anteile am Reaktoreingang sind etwas niedriger.

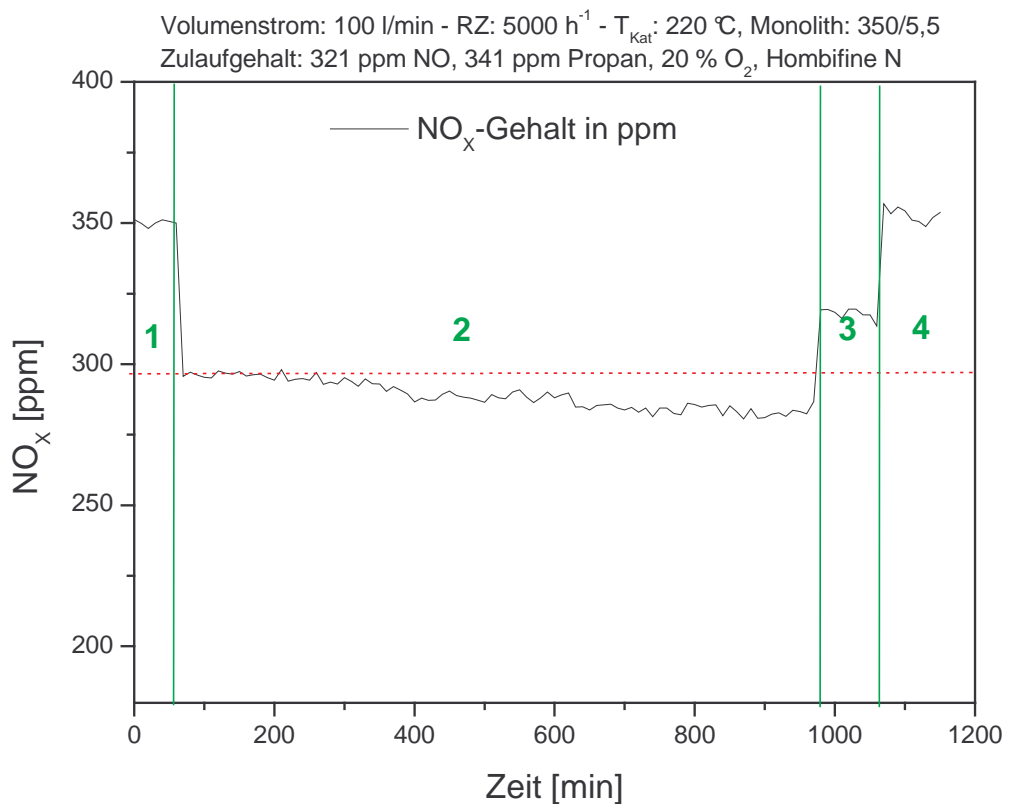


Abbildung 3.59: Zeitlicher Verlauf des NO_x -Gehaltes im Abgas bei Einsatz eines am Motorprüfstand gebrauchten Monolith im Labor [70]

Wie man in der Abbildung 3.59 erkennt, nimmt die Menge des im Abgas nach dem Katalysator gemessenen NO_x , verglichen mit der Menge im Zulauf bei zwei eingeschalteten Lampen sofort ab. Der Umsatz beträgt zunächst 15%. Mit zunehmender Laufzeit steigt er innerhalb von 15 Stunden auf 19%. Schaltet man eine der Lampen aus, so sinkt der Umsatz sofort auf rund 9%. Ohne Licht gibt es keinen NO_x -Umsatz.

Der Monolith zeigt also bei längerer Laufzeit am Synthesegasprüfstand eine Regenerierung des Photokatalysators. Auch mit einer Lampe, wie sie im Tauschkatalysator für den Motorprüfstand eingesetzt wird, zeigt der Katalysator einen messbaren Umsatz von 9%.

Die photokatalytische NO_x -Reduktion mit Synthesegas funktioniert also auch bei einem Katalysator der am Motorprüfstand keinen NO_x -Umsatz zeigte. Der durch die Versuche am Motorprüfstand braun gewordene und scheinbar nicht aktive Katalysator lässt sich sogar bis zu einem gewissen Grad wieder regenerieren.

3.4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die photokatalytische NO_x -Reduktion vom Labormaßstab auf den Pkw umzusetzen. Dazu wurde ein Tauschkatalysator zur Aufnahme eines Strahlers mit Reflektor und einem beschichteten Monolithen gebaut. Es wurden Leistungsmessungen am Abgasrollenprüfstand durchgeführt, um festzustellen ob die Leistung, die der Strahler benötigt, den Kraftstoffverbrauch signifikant erhöht. Dann wurde berechnet wie groß, bei den unterschiedlichen Geometrien der zur Verfügung stehenden Monolithe, die belichtete innere Oberfläche im Monolith ist. Anschließend wurden Messungen zur Verteilung der Belichtungsstärke in den verschiedenen Monolithen durchgeführt. Dazu wurde die UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x,y-Position auf der Stirnfläche und entlang der Monolithlänge bestimmt. Es wurden Untersuchungen zur Einbaulage des Strahlers durchgeführt. Anschließend wurde ein geeigneter Monolith für die Motorprüfstandsversuche ausgewählt. Dieser Monolith wurde mit Hombifine N beschichtet und im Synthesegas vor und nach dem Motorprüfstandsversuch auf seine Funktion hin getestet. Schließlich wurden Messungen am Motorprüfstand vorgenommen, um die Brauchbarkeit des Systems zur photokatalytischen NO_x -Reduktion in Dieselabgas zu prüfen.

Die Leistungsmessung an einem 85kW VW Passat TDI ergab keine signifikante Erhöhung des Kraftstoffverbrauchs durch das Betreiben des Strahlers HTT 150-211 während des Prüfzyklus.

Die Versuche zur Verteilung der Belichtungsstärke zeigten, dass der Monolith auf der Stirnseite, ungleichmäßig ausgeleuchtet wurde. In Längsrichtung wurde festgestellt, dass die UV-A Strahlungsintensität auf den ersten mm des Monolith sehr stark abnimmt. Die Bestimmung der UV-A Intensitätsverteilung auf der Stirnfläche der Monolithen mit 350cps und 5,5mil Wandstärke, 400cps und 6,5mil Wandstärke sowie 400cps und 4,5mil Wandstärke ergaben keine Unterschiede. Der Monolith der Geometrie 350cps und 5,5mil wurde für Motorprüfstandsversuche ausgewählt. Trotzdem wäre eine gleichmäßigere Ausleuchtung der Monolithkanäle und auch eine größere belichtete Katalysatoroberfläche wünschenswert. Gefordert waren für einen NO_x - Umsatz von ca. 24% eine belichtete Katalysatorfläche von $6,51 \text{ m}^2$. Tatsächlich belichtet wurden maximal $3,52 \text{ m}^2$.

Versuche mit einem mit Hombifine N beschichteten Monolith im Synthesegas ergaben bei Beleuchtung mit einem Strahler beim unbenutzten Monolith einen Umsatz von rund

14%. Nach dem Einsatz am Motorprüfstand zeigte er noch einen NO_x -Umsatz von 9%. Die HC-Oxidation zeigte am Motorprüfstand im Dieselabgas im Vergleich mit dem Laborsystem eine verringerte Aktivität. Mit abnehmendem O_2 -Gehalt und zunehmender Temperatur nahm auch die umgesetzte Menge an Kohlenwasserstoffen ab, egal ob belichtet wurde oder nicht. Ebenfalls unabhängig von der Belichtung des Katalysators nahm die umgesetzte Menge an Kohlenwasserstoffen mit zunehmendem H_2O -Gehalt und zunehmender Temperatur ab.

Obwohl mit einem beschichteten Monolith im Synthesegas ein NO_x -Umsatz messbar war, ergaben die Versuche am Motorprüfstand im Dieselabgas keinen erkennbaren NO_x -Umsatz.

Im Dieselabgas kommt der Photokatalysator mit einer Vielzahl von Komponenten in Berührung. Scheinbar wurde er während der Versuche am Motorprüfstand Bedingungen ausgesetzt, die eine Desaktivierung der Oberfläche zur Folge hatten. Vermutlich wurde er über einen Mars - van Krevlen Mechanismus reduziert. Der fehlende Gittersauerstoff konnte nicht durch anderen Sauerstoff ausgeglichen werden, daher wurde NO_2 zu NO und Sauerstoff zersetzt. Der Katalysator wurde braun und zeigte im Dieselabgas einen gegenüber dem Labor verringerten HC-Umsatz und keinen messbaren NO_x -Umsatz. Im Synthesegas war mit dem gleichen Monolith ein NO_x -Umsatz messbar, weil hier bis zu 20% Sauerstoff in der Gasmischung vorhanden sind.

Weitere Gründe, dass im Dieselabgas kein NO_x -Umsatz messbar war, könnte eine zu geringe Belichtung der Titandioxidoberfläche oder ein Blockieren der Oberfläche mit einem Schadgas sein. Weiterhin denkbar ist auch eine Konkurrenzreaktion, die bei Anwesenheit von NO , O_2 sowie NO_2 im Zusammenspiel von Temperaturerhöhung statt findet.

II. Literaturverzeichnis

- [1] CD Römpp „Chemie Lexikon“ – Version 1.0, Stuttgart/New York, Georg Thieme Verlag, 1995
- [2] Römpp „Lexikon Umwelt“, Hrsg.: H. Hulpe ... Bearb. von zahlreichen Fachkollegen, Zentralred.: E. Hillen-Stuttgart; New York, Thieme, 1993
- [3] N. N. Greenwood, A. Earnshaw „Chemie der Elemente“ 1. Auflage, VCH, Weinheim, 1988
- [4] Internetseite vom 06.12.01,
http://www.ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/oxide_3_3_mo2.html
- [5] Holleman-Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 91.-100. Verbesserte und stark erweiterte Auflage, Walter de Gruyter, Berlin-New York, 1985
- [6] Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, Bd. 41, S. 210ff., 8. Auflage, VCH, Weinheim, 1951
- [7] Internetseite: <http://www.motomio.de/lex-autoabgase.htm>
- [8] Internetseite vom 27.05.02,
http://www.greenpeace.de/GP_DOK_3P/HINTERGR/C09HI33.HTM
- [9] Univ.-Doz.Dipl.-Ing.Dr.techn. Wolfgang Wachter „Die Umweltrelevanz des Dieselmotors“ Dozentenvorlesung im Rahmen der Lehrveranstaltung „Ausgewählte Kapitel der Verbrennungskraftmaschine“, Graz, SS2001
- [10] Bayrisches Landesamt für Umweltschutz „Information über Abgase des Kraftfahrzeugverkehrs“, Stand April 2001
- [11] Internetseite von Siemens vom 27.05.2002: Forschung und Innovation 2/1998 „Saubere Diesel-Pkw dank Plasma und Katalysator“
- [12] Internetseite vom 25.06.02, Institut für Niedertemperatur-Plasmaphysik e.V., Greifswald
- [13] Internetseite, A. Brockhaus und J. Engemann, „Das Niedertemperaturplasma – Universalwerkzeug für Oberflächen“

- [14] O. Kleinschmidt, „Photokatalytische Oxidation von Alkenen und Alkanen mit Sauerstoff an belichtetem Titandioxid“, Universität Hannover, Mai 2001
- [15] VW Intranet, „Rollenprüfstand und Probenahmeeinrichtungen“ vom 19.01.01
- [16] VW Intranet, „Modifikation des europäischen Abgasfahrzyklus“
- [17] Forschungsberichte Verbrennungskraftmaschinen FVV, „Schwefel, Oxikat und Partikelemissionen – Vorhaben Nr. 524 Abschlußbericht“ Heft 572, 1994
- [18] Internetseite vom 30.07.02,
<http://www.fg.bw.schule.de/projekte/pw2000/energie/alex/Stickoxid.html>
- [19] A. Lowi, W.P.L. Carter, „A Method for Evaluating the Atmospheric Ozone Impact of Actual Vehicle Emissions“, SAE-Paper 900710
- [20] Robert Bosch GmbH, „Kraftfahrtechnisches Taschenbuch“, 22. Auflage, VDI, Verlag, Düsseldorf, 1995
- [21] T. Düsterdiek, „Katalytische Stickoxidminderung im Abgas von Dieselmotoren“, VDI-Reihe 12 Nr.305, VDI Verlag, Düsseldorf, 1997
- [22] L. Guzzella: „Erdgas als Treibstoff“, gwa 81, 2/2001
- [23] G.K. Fraidl, W. Piock, M. Wirth, P. Schöggel: „Direkteinspritzung bei Ottomotoren: Aktuelle Trends und zukünftige Strategien“, MTZ 58, 2/1997
- [24] „Otto-Direkteinspritzung: Chancen und Risiken“, MTZ 61, 3/2000
- [25] W. Salber, H. Kemper, F. van der Staay, T. Esch: „Der elektromechanische Ventiltrieb – Systembaustein für zukünftige Antriebskonzepte; Teil 2“, MTZ 62, 1/2001
- [26] J.C. Weber: „Erdgas als Treibstoff für Nutzfahrzeuge“, gwa 79, 9/1999
- [27] W. Grünert, M. Muhler „Katalyse maßgeschneidert: Von 3-Wege-Kat bis Brennstoffzelle“, Lehrstuhl für Technische Chemie, Ruhr-Universität, Bochum
- [28] Dipl.-Ing.(FH) U. Steinfurth, „Abgasuntersuchung an Kraftfahrzeugen“ Fahrzeugtechnik und Konstruktion, Laborübung FAT 1, Fachhochschule Stralsund

- [29] Prof. Engel and Ge Zhou, „Fundamental Aspects of the Photocatalytic Reduction of NO_x on TiO₂“, Department of Chemistry, University of Washington, Juni 2002
- [30] Internetseite vom 27.05.02, Frank Grotelüsch, „Wie baut man besserem Katalysatoren?“
- [31] Internetseite vom 27.05.02,
<http://www.kfz.de/kfztechnik/motor/abgas/abgaswerte.html>
- [32] Internetseite vom 17.12.01, W. Addy Majewski, „NO_x Adsorbers“
http://www.dieselnets.com/tech/cat_nox-trap.html
- [33] G.-I. Langkabel, „Russpartikelfilter und Denox-Kat.“ Automobil Revue Nr. 19/4, Mai 1995
- [34] W. Dölling und W. Mathes, Redwitz, „Der SINO_x-Dieselkatalysator- das zukunftsweisende Abgasreinigungssystem für LKW“ TÜ Bd. 38, Nr. 7/8, 1997
- [35] Internetseite vom 3.3.2000, „Lexikon Verbrennungsmotor Partikel“ Vorschlag TTM
- [36] Internetseite vom 20. März 2002, „Ford: Dieselpartikelfilter - Neues System vereinigt Katalysator und Filter in einem Bauteil“ Auto News
- [37] Internetseite vom 13.05.02,
<http://www.automobilreue.ch/artikel.asp?ArtikelID=1305>
- [38] A. Haeger, „Chemische Reaktionen - Photokatalysierte Reaktionen auf der Katalysatoroberfläche...“, Universität Hannover, Juni 2002
- [39] Internetseite vom 17.08.01,
http://www.Osram.de/lightwork/licht_raum/elmag_spektrum.html
- [40] R. Baer, „Praktische Beleuchtungstechnik: Lampen, Leuchten, Planung, Anlagen“ 1. Auflage, Verlag Technik, Berlin, 1999
- [41] N. Bredemeyer, „Untersuchungen zur photokatalytischen NO-Reduktion in sauerstoffreichen Modell-Abgase“, Universität Hannover, August 2001

- [42] M. Kösters, „Untersuchungen zur photokatalytischen NO-Reduktion in Gegenwart von Sauerstoff und Propen“, Universität Hannover, Januar 1999
- [43] Mercedes Benz, „Grenzwerte, Vorschriften und Messungen der Abgas-Emissionen sowie Berechnung des Kraftstoffverbrauchs aus dem Abgastest“, Nr. 20 Daimler Chrysler, April 2001
- [44] K.+ R. Gieck, „Technische Formelsammlung“, 30. erweiterte Ausgabe, Gieck Verlag, Germering, 1995
- [45] Bilder: <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>
- [46] Internetseite vom 17.01.02, Online-Nachrichten 27.September 2001, „Luftreinhaltung durch die Tapete“, <http://www.qm-trends.de/news/01-09-27-05.htm>
- [47] A. Haeger and D. Hesse, „Heterogeneous Photocatalysis with TiO₂: Influence of Wave-Length and Radiation Intensity on the Quantum Yield of Selected Gas Reactions“, Universität Hannover, Oktober 2002
- [48] D. Hesse, A. Haeger und S. De Buhr, „Zusammenfassung für das Photokatalyse-Meeting am 24.10.02“, Universität Hannover, Oktober 2002
- [49] M. Scheller, „Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität verschiedener Titandioxide“, Universität Hannover, Februar 2001
- [50] A. Haeger, „Quantenausbeuten in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoff“, Universität Hannover, Oktober 2001
- [51] Internetseite vom 17.08.01, „Betriebshinweise Supratec“, <http://www.radium.de/deutsch/produkte/vs/hochnieder/supratecbetriebshinweise.html>
- [52] I. Wölfe, Zeichnungen der Firma IGS Engineering GmbH, Januar 2000
- [53] Internetseite vom 22.07.02, <http://www.toyota.at/news/00632/cont.html>

- [54] Internetseite vom 22.07.02,
http://toyota.irweb.jp/IRweb/corp_info/care_for_the_earth/internal_combustion/index2.html
- [55] Internetseite vom 22.07.02, <http://www.sae.org/automag/techbriefs/01-2001/techb3.htm>
- [56] Internetseite vom 22.07.02, <http://www.dieselnet.com/news/0203tmc.html>
- [57] Internetseite vom 22.07.02, <http://global.toyota.com/ci.html>
- [58] Internetseite vom 22.07.02, <http://www.denso.co.jp/index-e.html>
- [59] Internetseite vom 17.08.01, <http://www.radium.de>
- [60] Bild wurde freundlicherweise von der Firma Osram zur Verfügung gestellt
- [61] Daten von Osram, Messung von Herrn Halbritter vom 11.02.00
- [62] SESAM1 Bedienungsanleitung V2.2, Firma SIEMENS AG, Karlsruhe, Mai 1992
- [63] H. Klingenberg, U. Jecht, „Mehrkomponentenmessung an Kfz-Abgasen mittels eines online-FTIR-Spektrometers“, Wolfsburg, Karlsruhe
- [64] Prof. Dr. Ing. S. Pischinger, H.-O. Herrmann, M.M. Hernier,
„Abgasnachbehandlung beim Dieselmotor“, aus 25 Jahre Dieseltriebwerke bei Volkswagen
- [65] Angaben nach Rücksprache mit Dr. T. Düsterdiek, Abteilung EAV, Volkswagen AG, am 01.08.02
- [66] Internetseite vom 27.05.02: <http://www.kfztech.de/kfztechnik/motor/diesel/fap.htm>
- [67] Private Korrespondenz mit der Firma Corning vom 19.12.00
- [68] Technische Information der Firma Sachtleben Chemie GmbH vom 27.07.01
- [69] Grundlage der Abbildung ist eine Konstruktionszeichnung der Firma Osram vom 31.03.00
- [70] Doktorarbeit in Vorbereitung von Stefan de Buhr

[71] A. Haeger, O. Kleinschmidt and D. Hesse, "Kinetics of Photocatalysed Gas Reactions using Titanium Dioxide as the Catalyst - Part1: Photocatalysed Total Oxidation of Olefines with Oxygen", Universität Hannover, 2003

[72] Private email von Herrn Luf (VW AG) an Frau Dr. Auphan (VW AG), vom 14.06.01

III. Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1.01 Rollenprüfstand zur Abgasmessung
- Abb. 1.02 MVEG-Fahrzyklus am Rollenprüfstand
- Abb. 1.03 Abgasgrenzwerte für Diesel-Pkw in der EU
- Abb. 2.01 Vergleich der NO_x -, CH-, Partikel- und CO-Emissionen von Otto- und Dieselmotor
- Abb. 2.02 Konvertierungsraten Drei-Wege-Katalysator
- Abb. 2.03 Zusammensetzung von Dieselpartikeln
- Abb. 2.04 CO_2 -Ausstoß „well-to-wheel“ von Pkw
- Abb. 2.05 CO_2 -Emissionen für Pkw-Antriebe
- Abb. 2.06 Struktur eines Zeolithen (ZSM-5)
- Abb. 2.07 NO_x Absorption und Reduktionsmechanismus
- Abb. 2.08 DPNR-Anlage im Pkw
- Abb. 2.09 Absorptionskoeffizient des Photokatalysators Hombifine N
- Abb. 2.10 Koordinationsoktaeder von Rutil (a), Brookit (b) und Anatas (c)
- Abb. 2.11 Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Quantenausbeute der HC-Oxidation vom NO/NO_2 -Verhältnis
- Abb. 2.12 Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Quantenausbeute der NO_x -Reduktion von der NO -Konzentration
- Abb. 2.13 Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Quantenausbeute der NO_x -Reduktion von der O_2 -Konzentration
- Abb. 2.14 Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Quantenausbeute der NO_x -Reduktion von der HC-Konzentration

- Abb. 2.15 Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Quantenausbeute der NO_x -Reduktion von der H_2O -Konzentration
- Abb. 2.16 Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Quantenausbeute der Propen-Oxidation von der Temperatur
- Abb. 2.17 Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Quantenausbeute der NO_x -Reduktion von der Intensität
- Abb. 2.18 Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Quantenausbeute der NO_x -Reduktion von der Wellenlänge
- Abb. 3.01 Ansicht des Unterbodenkatalysators (Tauschkatalysator)
- Abb. 3.02 Blick auf den Reflektor mit Strahler (Blickrichtung von A in Pfeilrichtung auf Abbildung 3.01)
- Abb. 3.03 Halbtransparente Zeichnung des Tauschkatalysators
- Abb. 3.04 Prüfstand zur Lichtmessung
- Abb. 3.05 Sensorpositionen der Ulbrichtkugel während der Lichtmessungen
- Abb. 3.06 Skizze des Strahlers
- Abb. 3.07 Spektraler Strahlungsfluss des HTT 150-211 Strahlers ohne Reflektor
- Abb. 3.08 Position der Temperaturmessstellen nach Turbolader und in einem Kanal in der Monolithmitte des Tauschkatalysators
- Abb. 3.09 Kraftstoffverbrauch bei Leistungsabnahme an der Batterie
- Abb. 3.10 Skizze der Kanalgeometrie
- Abb. 3.11 Zeichnung des Halteringes für den Reflektor
- Abb. 3.12 UV-A Strahlungsintensität gemessen ohne Monolith in 201mm Entfernung zur Lampe, Lampeneinheit 1
- Abb. 3.13 UV-A Strahlungsintensität gemessen ohne Monolith in 201mm Entfernung zur Lampe, Lampeneinheit 5

- Abb. 3.14 UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x;y-Position Versuch:
Monolith 1/5 mit 350cps, 5,5mil, beschichtet mit DC530, Lampeneinheit
1
- Abb. 3.15 UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x;y-Position Versuch:
Monolith 1/5 mit 350cps, 5,5mil, beschichtet mit DC530, Lampeneinheit
5
- Abb. 3.16 UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x;y-Position Versuch:
Monolith 2/2, 350cps, 5,5mil, unbeschichtet, Lampeneinheit 1
- Abb. 3.17 UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x;y-Position Versuch:
Monolith 2/2, 350cps, 5,5mil, beschichtet von OMG mit DC530,
Lampeneinheit 1
- Abb. 3.18 UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x;y-Position Versuch:
Monolith 1/1, 350cps, 5,5mil, beschichtet von der Firma JM mit
Hombifine N, Lampeneinheit 1
- Abb. 3.19 UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x;y-Position Versuch:
Monolith 1/5, 350cps, 5,5mil, DC530, Lampeneinheit 1
- Abb. 3.20 UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x;y-Position Versuch:
Monolith 4/5, 400cps, 4,5mil, DC530, Lampeneinheit 1
- Abb. 3.21 UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x;y-Position Versuch:
Monolith 4/5, 400cps, 6,5mil, DC530, Lampeneinheit 1
- Abb. 3.22 Mittelwerte der UV-A Integrale in Abhängigkeit von der Monolithlänge,
Versuch: Monolith 1/5, 350cps, 5,5mil, DC530 und Lampeneinheit 5
- Abb. 3.23 Ansicht der Geschwindigkeitsvektoren im Eingangstrichter mit Reflektor
ohne Gasleitblech
- Abb. 3.24 Ansicht der Geschwindigkeitsvektoren im Eingangstrichter mit Reflektor
und mit Gasleitblech
- Abb. 3.25 Ansicht der Geschwindigkeitsvektoren im leereren Eingangstrichter

- Abb. 3.26 Ansicht der Geschwindigkeitsvektoren im Ausgangstrichter mit Reflektor
- Abb. 3.27 Aufsicht auf die Stirnfläche des mit Hombifine N beschichteten Monolith aus dem Arbeitskreis, Vergrößerung ca. 25fach
- Abb. 3.28 Längsschnitt durch einen mit Hombifine N beschichteten Monolith, Vergrößerung ca. 20fach
- Abb. 3.29 Aufbau des Synthesegasmessplatzes
- Abb. 3.30 Zeitlicher Verlauf des NO_x -Gehaltes im Abgas des Labormessplatzes
- Abb. 3.31 Schema des Motorprüfstandaufbaus
- Abb. 3.32 Der Aufbau des Motorprüfstands (Photo)
- Abb. 3.33 Monolithtemperatur in Abhängigkeit von der eingestellten Last bei einer Drehzahl von 1500/min
- Abb. 3.34 Molenbruch der HCD im Reaktorzulauf in Abhängigkeit von der Last bei 1500/min
- Abb. 3.35 Molenbruch der HCD im Reaktorzulauf bei verschiedenen Monolithtemperaturen
- Abb. 3.36 HCD-Umsatz in Abhängigkeit von der Monolithtemperatur
- Abb. 3.37 Molenbrüche der umgesetzten HCD in Abhängigkeit von der Monolithtemperatur
- Abb. 3.38 Molenbruch von O_2 am Reaktoreingang bei verschiedenen Monolithtemperaturen
- Abb. 3.39 Molenbruch der umgesetzten HCD in Abhängigkeit vom O_2 -Anteil am Reaktoreingang
- Abb. 3.40 Molenbruch von H_2O am Reaktoreingang bei verschiedenen Monolithtemperaturen

- Abb. 3.41 Molenbruch der umgesetzten HCD in Abhängigkeit vom Molenbruch des H_2O am Reaktoreingang
- Abb. 3.42 NO_x -Umsatz in Abhängigkeit von der Monolithtemperatur
- Abb. 3.43 Molenbruch des umgesetzten NO_x in Abhängigkeit von der Monolithtemperatur
- Abb. 3.44 NO_2 -Anteil gemessen am Reaktoreingang bei verschiedenen Monolithtemperaturen
- Abb. 3.45 NO_2 -Umsätze in Abhängigkeit von der Monolithtemperatur
- Abb. 3.46 Molenbruch des umgesetzten NO_2 in Abhängigkeit von der Monolithtemperatur
- Abb. 3.47 Molenbruch des NO im Reaktorzulauf bei verschiedenen Monolithtemperaturen
- Abb. 3.48 NO -Umsatz in Abhängigkeit von der Monolithtemperatur
- Abb. 3.49 Molenbruch des umgesetzten NO in Abhängigkeit von der Monolithtemperatur
- Abb. 3.50 NO -Erzeugung und NO_2 -Verbrauch in Abhängigkeit von der Monolithtemperatur
- Abb. 3.51 Abgaszugewandte Seite des Monolithen nach Motorprüfstandsversuch
- Abb. 3.52 Abgasabgewandte Seite des Monolithen nach Motorprüfstandsversuch
- Abb. 3.53 Stirnseite des Monolith am Abgaseintritt, Vergrößerung ca. 33fach
- Abb. 3.54 Längsschnitt durch den Monolith am Abgaseintritt, Abgasstrom von links nach rechts, Vergrößerung ca. 16fach
- Abb. 3.55 Beschichtung eines Kanals am Abgaseintritt, Abgasstrom von links nach rechts, Vergrößerung ca. 100fach
- Abb. 3.56 Stirnseite des Monolith am Abgasaustritt, Vergrößerung ca. 33fach

-
- Abb. 3.57 Längsschnitt durch den Monolith am Abgasaustritt, Abgasstrom von links nach rechts, Vergrößerung ca. 16fach
- Abb. 3.58 Beschichtung eines Kanals am Abgaseintritt, Abgasstrom von links nach rechts, Vergrößerung ca. 100fach
- Abb. 3.59 Zeitlicher Verlauf des NO_x -Gehaltes im Abgas bei Einsatz eines am Motorprüfstand gebrauchten Monolith im Labor

IV. Tabellenverzeichnis

- Abb. 1.04 Physikalische Eigenschaften der TiO₂ Modifikationen
- Abb. 1.05 Abgaszusammensetzung und -temperatur eines Dieselmotors bei Leerlauf und höchster Leistung
- Tab. 3.01 Technische Daten des Strahlers HTT 150-211
- Tab. 3.02 Gemessene Strahlungsanteile des HTT 150-211 Strahlers ohne Reflektor (Firma Osram)
- Tab. 3.03 Kraftstoffverbrauch bei Leistungsabnahme
- Tab. 3.04 Charakterisierende Daten der verwendeten Monolithe der Firma Corning
- Tab. 3.05 Berechnete Monolithdaten
- Tab. 3.06 Berechnete Monolithdaten unter Berücksichtigung des Halteringes
- Tab. 3.07 Abgaszusammensetzung der Rohemissionen, Gasproben entnommen an der Messstelle vor dem Katalysator

V. Abkürzungen

AGR	Abgasrückführung
α	Absorptionskoeffizienten
A_B	Tatsächlich belichtete innere Mantelfläche aller Kanäle im Monolith
A_K	Kreisfläche
A_R	tatsächlich belichteten Stirnfläche des Monolith
A_S	Gesamtfläche aller Kanäle im Monolithen
A_T	die Fläche der Stirnseite des Monolith, die durch einen Einsatz zur Anpassung des Reflektors in der Halterung verdeckt wird
A_Z	innere Mantelfläche einer Zelle
$c_{(i)}$	Konzentration der Komponente i am Reaktorausgang
c_i^0	Konzentration der Komponente i am Reaktoreingang
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
cpsi	Cells per square inch oder Zellen pro Quadratinch
CRT-System	Continious Regeneration Trap (kontinuierliche Rußregeneration)
CSRT-Reaktor	Constant flow stirred tank reactor (Kontinuierlich betriebener Rührkessel)
DC 530	Name des titandioxidhaltigen Beschichtungsmaterials der Firma OMG
DE-	Direkteinspritzer-
DeNO _x	Abgasnachbehandlungsverfahren zur NO _x -Reduzierung
DPF	Diesel Partikel Filter
DPNR-System	Diesel Particulate NO _x Reduction (Kombination aus NO-Speicherkatalysator und DPF)
D	Drehzahl in Umdrehungen pro Minute
D_M	Zellenanzahl im 4,66 Zoll mal 6 Zoll Monolithen
D_Z	Zelldichte im Monolith
Dummy	Unbeschichteter Monolith
ECE	Economic Commission for Europe, Stadt-Zyklus
Eff. Mom.	das effektive Moment
EUDC	Außerorts-Zyklus
etc.	ecetera
ESC	Europäischen Stationär-Test
ETC	Europäischen Transient-Test
eV	Elektronenvolt
F_{TDI}	TDI-Faktor

FAP	Filtre à particules Partikelfiltersystem von Peugeot und Citroën
FID	Flammen-Ionisations-Detektor
FTIR-	Fourier-Transform-Infrarot-
g/km	Gramm pro Kilometer
h	Höhe der verdeckten Fläche durch den Reflektoreinsatz (Abbildung 3.11) bzw. mit v auf dem Reaktionspfeil, ist es die Plank-Konstante
HC	Kohlenwasserstoffe und teiloxydierte organische Komponenten
HCD	Kohlenwasserstoffe im Dieselaabgas (Konzentrationen sind auf ihren C1 Gehalt bezogen)
HC-DeNO _x -	Abgasnachbehandlungsverfahren zur NO _x -Reduzierung mit Kohlenwasserstoffen in Form von Dieselnacheinsptitzung
I	Intensität
IARC	International Agency for Research on Cancer
IDE-Motor	Kammermotor? S. 12
I _p	absorbierte Photonen in [mol/sec]
Inch	Längenmaß 1inch = 1Zoll
Kat.	Katalysator
K	Kelvin
km/h	Kilometer pro Stunde
L	Zellbreite im Monolith
l	Monolithlänge
λ	Wellenlänge
n	Stoffmenge
nm	nanometer
max.	maximal
MCT-Detektor	Quecksilber, Cadmium, Thallium als Empfänger
mil	Amerikan. Längenmaß 1mil = 1/1000 Zoll bzw. 25,400 μ m
MPST	Motorprüfstand
MVEG	europäische Pkw-Abgastestzyklus
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
ppm	Parts per million
PSA	Peugeot und Citroën
Q	Quantenausbeute
r	Kreisradius
R _i	Reaktionsgeschwindigkeit des Stoffes i in [mol/sec]
RME	Rapsmethylester

s	Sehne der verdeckten Fläche durch den Reflektoreinsatz Abbildung 3.12
SCR	selektive katalytische Reduktion, Abgasnachbehandlung zur NO _x -Reduzierung mit Harnstoff oder Ammoniak
SESAM	System for Emission Sampling And Measurement
SG	Kraftstoffdichte
SINO _x -System	Abgasnachbehandlungsverfahren auf Basis des SCR-Verfahrens mit Harnstoff, Vollextrudat mit Titanoxid- Wolframoxid statt Schalldämpfer
SNCR	selektive nicht katalytische Reduktion
StVZO	Straßenverkehrs-Zulassungsordnung
T	Temperatur
T _M	Temperatur im Monolithzentrum
T _{MD}	Temperatur bei festem Betriebspunkt im Monolithzentrum, berechnet aus den Messungen mit belichtetem und unbelichtetem Dummy
T _{nL}	Temperatur nach Turbolader
t	Wandstärke im Monolith
µm	mikrometer
U	Umsatz
UV-Licht	Ultraviolettes Licht
UV-A	Wellenlängenbereich zwischen 315 und 380nm
v	Frequenz
V _{Hub}	Hubraum
\dot{V}	Volumenstrom
V _K	Kraftstoffverbrauch in l/100km
VOC	volatile organic compounds (flüchtige organische Komponenten)
x _i	Molenbruch bzw. Stoffmengengehalt der Komponente i, definiert als: $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$ Angaben erfolgen als: Dezimalbruch, Verhältnisbezeichnung oder mit gleicher Einheit, Beispiel: 0,001 oder 0,1% = 1 ‰ = 1000ppm oder 10 ⁻³ g/g
x _{Eingang} oder x _e	Molenbruch im Reaktorzulauf
x _{Ausgang} oder x _a	Molenbruch im Reaktorablauf
z.B.	Zum Beispiel
Zoll	Längenmaß 1Zoll = 25,4mm

Anhang

1. Dieselaabgaszusammensetzung der organischen Komponente

	Komponente	Masse [mg/mi]	% der Totalmasse
1	Acetylen	2,9	6,7
2	Ethen	10,2	23,7
3	Ethan	0,3	0,6
4	Propan	1,1	2,5
5	Propen	2,4	5,5
6	i-Butan	0,2	0,3
7	n-Butan	0,5	1,1
8	l-Buten	0,4	0,9
9	i-Buten	0,2	0,4
10	1,3-Butadien	0,4	0,9
11	2-Buten	0,0	0,0
12	i-Pentan	0,4	0,9
13	n-Pentan	0,1	0,3
14	3-Methyl-1-Buten	0,1	0,3
15	trans-2-Penten	0,1	0,2
16	2-Methyl-2-Buten	0,3	0,7
17	2-Methyl-1-Buten	0,1	0,3
18	cis-2-Penten	0,2	0,3
19	Cyclopentan		
20	x-Methyl-Pentan	0,2	0,5
21	Methylcyclopentan		
22	trans-3-Hexen	0,2	0,6
23	4-Methyl-1-Penten	0,1	0,2
24	n-Hexan		
25	trans-2-Hexen	0,3	0,6
26	x-Methyl-Hexan	0,3	0,7
27	x-Methyl-Hexan	0,3	0,8
28	n-Heptan		
29	Benzen	3,1	7,1
30	Cyclohexan		
31	Toluen	0,8	1,9
32	Ethylbenzen	0,4	1,0
33	i-Octan		
34	Dimethylhexan		
35	Dimethylhexan		
36	Dimethylhexan		
37	m+p-Xylen	0,5	1,1
38	Styren	0,5	1,1
39	o-Xylen	0,3	0,7
40	i-Propylbenzen	0,2	0,5
41	Ethyltoluen	0,1	0,3
42	Ethyltoluen	0,1	0,2
43	Ethyltoluen	0,2	0,4

44	Trimethylbenzen	0,1	0,2
45	C10 Alkane		
46	i-Butylbenzen	0,1	0,2
47	Butylbenzen	0,1	0,3
48	C10-Dialkylbenzen	0,1	0,3
49	C10-Dialkylbenzen	0,1	0,3
50	C10-Trialkylbenzen	0,1	0,1
51	C10-Trialkylbenzen	0,1	0,2
52	Formaldehyd	8,4	19,5
53	Acetaldehyd	4,0	9,2
54	Propionaldehyd	1,2	2,8
55	Benzaldehyd	1,3	3,0
56	Aceton	0,4	0,9
57	Methanol	0,0	0,0
	Total	43,1	100

2. UV-A Intensitätsmittelwerte der Lampeneinheiten bei verschiedenen Versuchen

Nr.	Monolith			UV-A Intensitätsmittelwert [W/m ²]
	Bezeichnung	Geometrie	Beschichtung	
1	ohne			456,080
5	ohne			1383,063
1	1/5	350cpsi, 5,5mil	DC530	6,786
5	1/5	350cpsi, 5,5mil	DC530	14,260
1	2/2	350cpsi, 5,5mil	unbeschichtet	4,909
1	2/2	350cpsi, 5,5mil	DC530	7,026
1	1/1	350cpsi, 5,5mil	Hombifine N	0,451
1	1/5	350cpsi, 5,5mil	DC530	6,786
1	4/5	400cpsi, 4,5mil	DC530	6,658
1	4/5	400cpsi, 6,5mil	DC530	6,589
5	1/5	350cpsi, 5,5mil	DC530	* 1514,198
5	1/5	350cpsi, 5,5mil	DC530	116,477
5	1/5	350cpsi, 5,5mil	DC530	47,957
5	1/5	350cpsi, 5,5mil	DC530	34,090
5	1/5	350cpsi, 5,5mil	DC530	19,902
5	1/5	350cpsi, 5,5mil	DC530	18,027
5	1/5	350cpsi, 5,5mil	DC530	14,260

* Mittelwert aus zwei Messreihen

3. UV-A Strahlungsintensität gemessen ohne Monolith in 201mm Entfernung zur Lampe, Lampeneinheit 1, Abbildung 3.13:

X [cm]	Y [cm]	UV-Integral [W/m ²]	X [cm]	Y [cm]	UV-Integral [W/m ²]
15	15	214,48	11	9	614,14
12	14	359,32	12	9	569,09
13	14	305,65	13	9	571,6
14	14	253,07	14	9	611,04
15	14	246,11	15	9	538,05
16	14	288,85	16	9	461,36
17	14	344,66	17	9	433,2
18	14	348,88	18	9	451,96
11	13	456,23	19	9	492,13
12	13	414,95	11	8	636,51
13	13	350,3	12	8	620,66
14	13	287,4	13	8	569,77
15	13	266,71	14	8	562,58
16	13	310,96	15	8	530,49
17	13	345,96	16	8	496,63
18	13	357,96	17	8	499,21
19	13	395,65	18	8	538,1
11	12	478,27	19	8	549,05
12	12	433,29	11	7	602,74
13	12	369,93	12	7	582,06
14	12	311,36	13	7	572,34
15	12	296,45	14	7	554,86
16	12	315,78	15	7	553,1
17	12	327,61	16	7	554,35
18	12	360,37	17	7	563,66
19	12	426,78	18	7	584,25
11	11	526,16	19	7	588,5
12	11	459,63	12	6	521,39
13	11	427,37	13	6	520,08
14	11	355,96	14	6	515,55
15	11	331,52	15	6	528
16	11	321,43	16	6	529,84
17	11	330,09	17	6	554,49
18	11	359,79	18	6	564,96
19	11	409,06	15	5	465,94
10	10	567,92			
11	10	555,45			
12	10	526,42			
13	10	543,16			
14	10	645,97			
15	10	484,85			
16	10	412,55			
17	10	391,19			
18	10	402,13			
19	10	439,09			
20	10	484,04			

4. UV-A Strahlungsintensität gemessen ohne Monolith in 201mm Entfernung zur Lampe, Lampeneinheit 5, Abbildung 3.14:

X [cm]	Y [cm]	UV-Integral [W/m ²]	X [cm]	Y [cm]	UV-Integral [W/m ²]
15	15	312,03	11	9	781,41
12	14	334,08	12	9	1482
13	14	423,62	13	9	2550
14	14	501,7	14	9	3681
15	14	527,48	15	9	4045
16	14	474,55	16	9	3322
17	14	405,89	17	9	2242
18	14	307,52	18	9	1344
11	13	344,8	19	9	707,08
12	13	567,3	11	8	600,3
13	13	832,79	12	8	1075
14	13	1031	13	8	1627
15	13	1018	14	8	2037
16	13	1037	15	8	2136
17	13	829,19	16	8	1945
18	13	518,62	17	8	1534
19	13	290,57	18	8	1024
11	12	502,66	19	8	541,26
12	12	964,61	11	7	456,4
13	12	1578	12	7	666,08
14	12	2027	13	7	884,73
15	12	2121	14	7	1067
16	12	1959	15	7	1108
17	12	1415	16	7	1028
18	12	895,36	17	7	876,88
19	12	438,35	18	7	613,23
11	11	720,18	19	7	400,96
12	11	1379	12	6	403,67
13	11	2476	13	6	438,07
14	11	4055	14	6	470,83
15	11	4624	15	6	511,67
16	11	3393	16	6	479,83
17	11	2073	17	6	441,85
18	11	1235	18	6	381,92
19	11	622,46	15	5	272,06
10	10	383,28			
11	10	823,02			
12	10	1667			
13	10	3095			
14	10	5275			
15	10	6157			
16	10	4244			
17	10	2507			
18	10	1407			
19	10	736,04			
20	10	323,77			

5. UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x,y-Position Versuch:
 Monolith 1/5, 350cps, 5,5mil, mit DC530, Lampeneinheit 1, Abbildung 3.15:

X [cm]	Y [cm]	UV-Integral [W/m ²]	X [cm]	Y [cm]	UV-Integral [W/m ²]
15	15	0,008	11	9	9,152
12	14	0,011	12	9	14,392
13	14	0,011	13	9	13,23
14	14	0,009	14	9	7,162
15	14	0,009	15	9	2,982
16	14	0,009	16	9	6,68
17	14	0,011	17	9	12,602
18	14	0,007	18	9	12,109
11	13	0,01	19	9	8,395
12	13	4,008	11	8	8,182
13	13	9,022	12	8	9,591
14	13	7,889	13	8	9,761
15	13	2,53	14	8	8,725
16	13	7,756	15	8	8,054
17	13	9,219	16	8	9,794
18	13	6,65	17	8	14,53
19	13	0,009	18	8	12,282
11	12	2,815	19	8	9,594
12	12	7,046	11	7	0,013
13	12	12,031	12	7	6,082
14	12	9,445	13	7	9,713
15	12	2,968	14	7	10,761
16	12	9,785	15	7	12,008
17	12	12,731	16	7	11,219
18	12	8,222	17	7	12,778
19	12	4,58	18	7	11,808
11	11	6,142	19	7	6,13
12	11	10,75	12	6	0,009
13	11	11,146	13	6	0,011
14	11	5,386	14	6	1,95
15	11	1,354	15	6	2,713
16	11	8,028	16	6	2,594
17	11	16,876	17	6	2,935
18	11	9,955	18	6	0,015
19	11	5,038	15	5	0,006
10	10	3,065			
11	10	8,655			
12	10	15,128			
13	10	14,049			
14	10	6,395			
15	10	0,006			
16	10	6,413			
17	10	14,05			
18	10	12,824			
19	10	6,669			
20	10	2,958			

6. UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x,y-Position Versuch:
Monolith 1/5 350cps, 5,5mil, mit DC530, Lampeneinheit 5, Abbildung 3.16:

X [cm]	Y [cm]	UV-Integral [W/m ²]	X [cm]	Y [cm]	UV-Integral [W/m ²]
15	15	0,006	11	9	14,674
12	14	0,012	12	9	16,727
13	14	0,013	13	9	9,843
14	14	0,014	14	9	8,282
15	14	0,013	15	9	6,092
16	14	4,247	16	9	13,283
17	14	0,014	17	9	22,466
18	14	0,01	18	9	22,495
11	13	4,511	19	9	16,649
12	13	14,196	11	8	8,653
13	13	20,185	12	8	13,138
14	13	25,528	13	8	18,3
15	13	13,218	14	8	27,74
16	13	32,209	15	8	30,538
17	13	24,527	16	8	34,656
18	13	15,756	17	8	28,772
19	13	0,011	18	8	18,017
11	12	16,619	19	8	7,583
12	12	24,014	11	7	0,011
13	12	22,898	12	7	9,537
14	12	25,293	13	7	21,637
15	12	17,567	14	7	29,823
16	12	28,652	15	7	35,24
17	12	28,408	16	7	36,159
18	12	23,253	17	7	25,079
19	12	12,632	18	7	10,568
11	11	21,906	19	7	0,008
12	11	26,449	12	6	0,005
13	11	24,721	13	6	0,01
14	11	15,26	14	6	2,995
15	11	12,029	15	6	3,864
16	11	18,076	16	6	3,371
17	11	23,968	17	6	0,011
18	11	24,985	18	6	0,009
19	11	17,915	15	5	0,008
10	10	4,576			
11	10	18,897			
12	10	21,009			
13	10	8,716			
14	10	0,009			
15	10	0,01			
16	10	5,181			
17	10	19,545			
18	10	22,946			
19	10	18,825			
20	10	0,009			

7. UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x,y-Position Versuch:
 Monolith 2/2 350cps, 5,5mil, unbeschichtet, Lampeneinheit 1, Abbildung
 3.17:

X [cm]	Y [cm]	UV-Integral [W/m ²]	X [cm]	Y [cm]	UV-Integral [W/m ²]
15	15	0,007	20	10	1,759
12	14	0,009	11	9	6,141
13	14	0,012	12	9	8,476
14	14	1,401	13	9	8,73
15	14	0,01	14	9	6,503
16	14	1,222	15	9	4,15
17	14	0,009	16	9	6,093
18	14	0,01	17	9	8,186
11	13	1,207	18	9	7,21
12	13	2,433	19	9	4,272
13	13	6,336	11	8	4,89
14	13	7,711	12	8	6,184
15	13	2,277	13	8	6,931
16	13	6,56	14	8	6,917
17	13	7,12	15	8	7,573
18	13	4,899	16	8	9,164
19	13	0,008	17	8	10,477
11	12	2,08	18	8	7,715
12	12	4,553	19	8	5,178
13	12	10,015	11	7	0,011
14	12	8,804	12	7	2,345
15	12	1,776	13	7	6,145
16	12	7,11	14	7	7,4
17	12	9,469	15	7	9,21
18	12	6,139	16	7	9,67
19	12	3,235	17	7	9,411
11	11	5,575	18	7	6,654
12	11	8,358	19	7	2,133
13	11	9,957	12	6	0,007
14	11	5,517	13	6	0,008
15	11	0,917	14	6	0,009
16	11	5,685	15	6	1,833
17	11	10,42	16	6	1,979
18	11	7,508	17	6	0,011
19	11	4,59	18	6	0,009
10	10	2,153	15	5	0,005
11	10	6,818			
12	10	9,753			
13	10	9,489			
14	10	5,74			
15	10	0,007			
16	10	4,367			
17	10	9,101			
18	10	8,879			
19	10	4,958			

8. UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x,y-Position Versuch:
 Monolith 2/2, 350cps, 5,5mil, beschichtet von OMG mit DC530,
 Lampeneinheit 1, Abbildung 3.18:

X [cm]	Y [cm]	UV-Integral [W/m ²]	X [cm]	Y [cm]	UV-Integral [W/m ²]
15	15	0,007	20	10	5,817
12	14	0,006	11	9	6,506
13	14	0,007	12	9	9,004
14	14	0,007	13	9	12,941
15	14	0,008	14	9	9,976
16	14	0,008	15	9	5,108
17	14	0,007	16	9	7,819
18	14	0,008	17	9	13,142
11	13	0,008	18	9	14,052
12	13	2,694	19	9	8,974
13	13	5,576	11	8	6,272
14	13	6,558	12	8	6,668
15	13	2,538	13	8	9,901
16	13	5,579	14	8	9,535
17	13	6,096	15	8	10,64
18	13	6,963	16	8	12,481
19	13	3,112	17	8	15,511
11	12	2,661	18	8	14,058
12	12	3,771	19	8	9,835
13	12	10,733	11	7	1,601
14	12	13,552	12	7	3,151
15	12	5,317	13	7	7,68
16	12	6,442	14	7	9,37
17	12	10,395	15	7	12,176
18	12	8,365	16	7	13,636
19	12	6,469	17	7	14,511
11	11	5,021	18	7	12,277
12	11	8,154	19	7	7,798
13	11	15,74	12	6	0,008
14	11	11,254	13	6	1,921
15	11	3,104	14	6	2,588
16	11	6,239	15	6	3,678
17	11	13,964	16	6	3,802
18	11	10,382	17	6	3,757
19	11	6,77	18	6	3,313
10	10	1,936	15	5	0,006
11	10	6,629			
12	10	11,481			
13	10	17,476			
14	10	13,76			
15	10	0,694			
16	10	4,418			
17	10	13,627			
18	10	13,551			
19	10	8,523			

9. UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x,y-Position Versuch:
 Monolith 1/1, 350cps, 5,5mil, beschichtet von der Firma JM mit Hombifine
 N, Lampeneinheit 1, Abbildung 3.19:

X [cm]	Y [cm]	UV-Integral [W/m ²]	X [cm]	Y [cm]	UV-Integral [W/m ²]
15	15	0,006	20	10	0,007
12	14	0,005	11	9	0,008
13	14	0,005	12	9	0,014
14	14	0,005	13	9	2,61
15	14	0,007	14	9	3,914
16	14	0,008	15	9	0,01
17	14	0,006	16	9	0,009
18	14	0,007	17	9	0,01
11	13	0,007	18	9	0,008
12	13	0,007	19	9	0,009
13	13	0,011	11	8	0,009
14	13	0,011	12	8	0,012
15	13	0,008	13	8	2,675
16	13	0,013	14	8	3,131
17	13	0,01	15	8	0,011
18	13	0,008	16	8	0,012
19	13	0,007	17	8	0,011
11	12	0,008	18	8	0,01
12	12	0,009	19	8	0,006
13	12	0,011	11	7	0,006
14	12	2,547	12	7	0,01
15	12	0,007	13	7	2,247
16	12	0,013	14	7	0,012
17	12	2,595	15	7	0,011
18	12	0,011	16	7	0,011
19	12	0,008	17	7	0,009
11	11	0,01	18	7	0,01
12	11	0,011	19	7	0,009
13	11	2,478	12	6	0,007
14	11	2,467	13	6	0,007
15	11	0,008	14	6	0,009
16	11	1,754	15	6	0,008
17	11	0,014	16	6	0,009
18	11	1,754	17	6	0,008
19	11	0,011	18	6	0,006
10	10	0,007	15	5	0,007
11	10	0,009			
12	10	0,013			
13	10	2,552			
14	10	3,268			
15	10	0,008			
16	10	0,008			
17	10	1,974			
18	10	0,009			
19	10	0,007			

10. UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x,y-Position Versuch:
 Monolith 1/5, 350cps, 5,5mil, DC530, Lampeneinheit 1, Abbildung 3.20:

X [cm]	Y [cm]	UV-Integral [W/m ²]	X [cm]	Y [cm]	UV-Integral [W/m ²]
15	15	0,008	11	9	9,152
12	14	0,011	12	9	14,392
13	14	0,011	13	9	13,23
14	14	0,009	14	9	7,162
15	14	0,009	15	9	2,982
16	14	0,009	16	9	6,68
17	14	0,011	17	9	12,602
18	14	0,007	18	9	12,109
11	13	0,01	19	9	8,395
12	13	4,008	11	8	8,182
13	13	9,022	12	8	9,591
14	13	7,889	13	8	9,761
15	13	2,53	14	8	8,725
16	13	7,756	15	8	8,054
17	13	9,219	16	8	9,794
18	13	6,65	17	8	14,53
19	13	0,009	18	8	12,282
11	12	2,815	19	8	9,594
12	12	7,046	11	7	0,013
13	12	12,031	12	7	6,082
14	12	9,445	13	7	9,713
15	12	2,968	14	7	10,761
16	12	9,785	15	7	12,008
17	12	12,731	16	7	11,219
18	12	8,222	17	7	12,778
19	12	4,58	18	7	11,808
11	11	6,142	19	7	6,13
12	11	10,75	12	6	0,009
13	11	11,146	13	6	0,011
14	11	5,386	14	6	1,95
15	11	1,354	15	6	2,713
16	11	8,028	16	6	2,594
17	11	16,876	17	6	2,935
18	11	9,955	18	6	0,015
19	11	5,038	15	5	0,006
10	10	3,065			
11	10	8,655			
12	10	15,128			
13	10	14,049			
14	10	6,395			
15	10	0,006			
16	10	6,413			
17	10	14,05			
18	10	12,824			
19	10	6,669			
20	10	2,958			

11. UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x,y-Position Versuch:
 Monolith 4/5, 400cps, 4,5mil, DC530, Lampeneinheit 1, Abbildung 3.21:

X [cm]	Y [cm]	UV-Integral [W/m ²]	X [cm]	Y [cm]	UV-Integral [W/m ²]
15	15	0,006	11	9	8,45
12	14	0,009	12	9	12,505
13	14	0,01	13	9	11,98
14	14	0,011	14	9	8,098
15	14	0,008	15	9	4,989
16	14	0,011	16	9	8,1
17	14	0,012	17	9	11,971
18	14	0,01	18	9	8,731
11	13	0,011	19	9	5,798
12	13	3,76	11	8	7,546
13	13	7,595	12	8	9,34
14	13	7,898	13	8	10,191
15	13	2,754	14	8	9,725
16	13	8,813	15	8	11,34
17	13	10,93	16	8	14,338
18	13	7,529	17	8	16,619
19	13	0,014	18	8	9,414
11	12	3,128	19	8	6,878
12	12	5,728	11	7	0,016
13	12	13,502	12	7	7,246
14	12	11,22	13	7	11,41
15	12	3,396	14	7	13,87
16	12	9,232	15	7	15,365
17	12	13,965	16	7	14,34
18	12	7,05	17	7	11,615
19	12	3,981	18	7	8,434
11	11	5,479	19	7	0,016
12	11	10,621	12	6	0,009
13	11	15,237	13	6	2,517
14	11	6,677	14	6	2,816
15	11	1,429	15	6	2,955
16	11	6,837	16	6	0,012
17	11	14,35	17	6	0,012
18	11	8,759	18	6	0,01
19	11	4,456	15	5	0,006
10	10	3,255			
11	10	8,211			
12	10	14,031			
13	10	13,351			
14	10	6,675			
15	10	0,007			
16	10	5,694			
17	10	12,276			
18	10	9,642			
19	10	5,029			
20	10	0,011			

12. UV-A Strahlungsintensität in Abhängigkeit der x,y-Position Versuch:
Monolith 4/5, 400cps, 6,5mil, DC530, Lampeneinheit 1, Abbildung 3.22:

X [cm]	Y [cm]	UV-Integral [W/m ²]	X [cm]	Y [cm]	UV-Integral [W/m ²]
15	15	0,005	11	9	9,058
12	14	0,009	12	9	13,241
13	14	0,008	13	9	13,508
14	14	0,009	14	9	10,001
15	14	0,008	15	9	5,817
16	14	0,01	16	9	7,175
17	14	0,01	17	9	10,45
18	14	0,009	18	9	9,451
11	13	0,009	19	9	7,366
12	13	2,43	11	8	8,674
13	13	7,896	12	8	10,753
14	13	9,029	13	8	11,096
15	13	3,053	14	8	9,967
16	13	8,423	15	8	10,66
17	13	9,845	16	8	11,385
18	13	6,543	17	8	13,494
19	13	0,012	18	8	10,423
11	12	2,173	19	8	7,352
12	12	4,549	11	7	2,913
13	12	10,529	12	7	7,59
14	12	10,547	13	7	10,922
15	12	3,418	14	7	12,586
16	12	9,328	15	7	13,154
17	12	13,73	16	7	12,165
18	12	7,671	17	7	11,476
19	12	3,94	18	7	9,628
11	11	4,499	19	7	2,876
12	11	8,259	12	6	0,007
13	11	10,947	13	6	0,009
14	11	6,133	14	6	1,994
15	11	1,284	15	6	2,11
16	11	7,066	16	6	2,064
17	11	13,887	17	6	2,326
18	11	9,696	18	6	1,937
19	11	5,299	15	5	0,007
10	10	2,782			
11	10	7,677			
12	10	13,181			
13	10	13,45			
14	10	7,59			
15	10	0,008			
16	10	5,099			
17	10	10,616			
18	10	10,692			
19	10	6,311			
20	10	2,435			

13. Mittelwerte der UV-A Integrale in Abhängigkeit von der Monolithlänge, Versuch: Monolith 1/5, 350cps, 5,5mil, DC530 und Lampeneinheit 5, Abbildung 3.23:

Kanallänge [inch]	Kanallänge [m]	Mittelwert UV-Integral [W/m^2]
0	0	2520,0
1	0,0254	116,5
2	0,0508	48,0
3	0,0762	34,1
4	0,1016	19,9
5	0,127	18,0
6	0,1524	14,3
Gemessen nach 201 mm ohne Monolith:		
Kanallänge [inch]	Kanallänge [m]	Mittelwert UV-Integral [W/m^2]
6	0,1524	1383,1
6	0,1524	1645,3
Durchschnitt beider Messungen ohne Monolith:		
Kanallänge [inch]	Kanallänge [m]	Mittelwert UV-Integral [W/m^2]
6	0,1524	1514

14. Monolithtemperatur in Abhängigkeit von der eingestellten Last bei einer Drehzahl von 1500/min, Abbildung 3.34:

Dummy ohne Licht		Dummy mit Licht	
Last [Nm]	T_M [$^{\circ}\text{C}$]	Last [Nm]	T_M [$^{\circ}\text{C}$]
74,90	240,84	75,14	239,64
100,10	272,74	100,06	273,70
124,96	295,03	124,98	296,66
149,92	323,65	150,04	325,76
199,98	338,29	200,10	339,85

Alle Werte sind Mittelwerte aus fünf Messungen bei eingestelltem Betriebspunkt.

15. Tabelle zum Diagramm 3.35 Molenbruch der HCD im Reaktorzulauf in Abhängigkeit von der Last bei 1500/min

Messpunkt	Last [Nm]	Dummy ohne Licht	Dummy mit Licht	Kat. ohne Licht	Kat. mit Licht	Kat. mit Licht und Propen
		$x_{\text{Eingang}} \cdot 10^6$	$x_{\text{Eingang}} \cdot 10^6$	$x_{\text{Eingang}} \cdot 10^6$	$x_{\text{Eingang}} \cdot 10^6$	$x_{\text{Eingang}} \cdot 10^6$
1 Leerrohr	75	93	103	91	89	92
2 Leerrohr	75	106	108	102	90	100
3 Leerrohr	75	107	108	103	93	105
4 Leerrohr	75	105	106	110	93	100
5 Leerrohr	75	105	104	105	89	106
6	75	105	113	112	97	383
7	75	90	116	96	95	381
8	75	100	106	105	93	396
9	75	100	102	102	97	381
10	75	103	104	107	97	366
11	100	91	93	77	94	393
12	100	86	84	86	85	396
13	100	83	89	86	90	400
14	100	76	89	89	83	397
15	100	88	74	83	80	409
16	125	69	63	65	66	387
17	125	63	63	66	79	371
18	125	65	65	70	64	375
19	125	72	62	72	63	367
20	125	62	65	75	60	377
21	150	59	51	66	64	380
22	150	48	61	69	56	375
23	150	47	61	67	56	375

24	150	55	57	67	55	383
25	150	43	59	65	54	377
26	200	44	58	60	51	356
27	200	39	56	54	56	353
28	200	47	50	60	59	357
29	200	37	44	61	60	350
30	200	42	50	56	50	356

$x \cdot 10^{-6}$ ist identisch mit x [ppm] und $x \cdot 10^{-2}$ ist identisch mit x [%]

16. Tabelle zum Diagramm 3.36 Molenbruch der HCD im Reaktorzulauf bei verschiedenen Monolithtemperaturen

Messpunkt	T_{MD} [°C]	Last [Nm]	Dummy ohne Licht	Dummy mit Licht	Kat. ohne Licht	Kat. mit Licht
			$x_{Eingang} \cdot 10^6$	$x_{Eingang} \cdot 10^6$	$x_{Eingang} \cdot 10^6$	$x_{Eingang} \cdot 10^6$
6 - 10	240	75	100	108	104	96
11 - 15	273	100	85	86	84	86
16 - 21	296	125	66	64	70	66
21 - 25	325	150	50	58	67	57
26 - 30	339	200	42	52	58	55

T_{MD} ist der Mittelwert aus den Monolithtemperaturen der belichteten und unbelichteten Dummies

17. Tabelle zum Diagramm 3.37 und 3.38 Molenbruch und Umsatz von HCD bei verschiedenen Monolithtemperaturen

Messpunkt	T _{MD} [°C]	Last [Nm]	Dummy ohne Licht		Dummy mit Licht		Kat. ohne Licht		Kat. mit Licht		Kat. mit Licht und Propen	
			Umsatz [%]		Umsatz [%]		Umsatz [%]	x _e -x _a [ppm]	Umsatz [%]	x _e -x _a [ppm]	Umsatz [%]	x _e -x _a [ppm]
6 - 10	240	75	7,86		7,10		37,36	39	45,93	44	11,48	44
11 - 15	273	100	8,39		4,01		31,22	26	36,04	31	7,72	31
16 - 21	296	125	8,55		4,39		24,63	17	40,91	28	8,44	32
21 - 25	325	150	10,21		14,20		25,39	17	47,02	27	8,73	33
26 - 30	339	200	2,41		17,86		32,79	19	42,40	24	8,06	29

18. Tabelle zum Diagramm 3.39 Molenbruch der O₂ im Reaktorzufluss bei verschiedenen Monolithtemperaturen

Messpunkt	T _{MD} [°C]	Last [Nm]	Dummy ohne Licht	Dummy mit Licht	Kat. ohne Licht	Kat. mit Licht
			x _{Eingang} · 10 ²	x _{Eingang} · 10 ²	x _{Eingang} · 10 ²	x _{Eingang} · 10 ²
6 - 10	240	75	9,09	9,10	9,12	9,23
11 - 15	273	100	8,63	8,61	8,77	10,30
16 - 21	296	125	8,62	8,62	8,71	9,21
21 - 25	325	150	6,60	6,49	6,68	6,65
26 - 30	339	200	4,90	4,89	4,95	4,97

19. Tabelle zum Diagramm 3.40 Molenbruch der umgesetzten HCD in Abhängigkeit vom O₂-Anteil am Reaktoreingang

Messpunkt	T _{MD} [°C]	Last [Nm]	Kat. ohne Licht		Kat. mit Licht	
			x _{Eingang} (O ₂)·10 ²	x _e -x _a (HCD)·10 ⁶	x _{Eingang} (O ₂)·10 ²	x _e -x _a (HCD)·10 ⁶
6 - 10	240	75	9,12	39	9,23	44
11 - 15	273	100	8,77	26	10,30	31
16 - 21	296	125	8,71	17	9,21	28
21 - 25	325	150	6,68	17	6,65	27
26 - 30	339	200	4,95	19	4,97	24

20. Tabelle zum Diagramm 3.41 Molenbruch von H₂O im Reaktorzulauf bei verschiedenen Monolithtemperaturen

Messpunkt	T _{MD} [°C]	Last [Nm]	Dummy ohne Licht	Dummy mit Licht	Kat. ohne Licht	Kat. mit Licht
			x _{Eingang} ·10 ²	x _{Eingang} ·10 ²	x _{Eingang} ·10 ²	x _{Eingang} ·10 ²
6 - 10	240	75	7,20	7,23	7,16	7,12
11 - 15	273	100	7,44	7,56	7,44	6,58
16 - 21	296	125	7,40	7,56	7,50	7,08
21 - 25	325	150	8,30	8,54	8,58	8,42
26 - 30	339	200	9,10	9,37	9,34	9,16

21. Tabelle zum Diagramm 3.42 Molenbruch der umgesetzten HCD in Abhängigkeit vom H₂O-Anteil am Reaktoreingang

Messpunkt	T _{MD} [°C]	Last [Nm]	Kat. ohne Licht		Kat. mit Licht	
			x _{Eingang} (H ₂ O)·10 ²	x _e -x _a (HCD)·10 ⁶	x _{Eingang} (H ₂ O)·10 ²	x _e -x _a (HCD)·10 ⁶
6 - 10	240	75	7,16	39	7,12	44
11 - 15	273	100	7,44	26	6,58	31
16 - 21	296	125	7,50	17	7,08	28
21 - 25	325	150	8,58	17	8,42	27
26 - 30	339	200	9,34	19	9,16	24

22. Tabelle zum Diagramm 3.43 und 3.44 Molenbruch und Umsatz von NO_x bei verschiedenen Monolithtemperaturen

Messpunkt	T _{MD} [°C]	Last [Nm]	Dummy ohne Licht		Dummy mit Licht		Kat. ohne Licht		Kat. mit Licht		Kat. mit Licht und Propen	
			Umsatz [%]	x _e -x _a [ppm]	Umsatz [%]	x _e -x _a [ppm]	Umsatz [%]	x _e -x _a [ppm]	Umsatz [%]	x _e -x _a [ppm]	Umsatz [%]	x _e -x _a [ppm]
6 - 10	240	75	-0,94	-2	-1,87	-3	2,51	5	-0,50	-1	0,44	1
11 - 15	273	100	0,52	2	-0,34	-1	1,09	4	1,11	5	1,65	8
16 - 21	296	125	1,40	8	0,66	4	1,42	8	0,91	5	1,06	6
21 - 25	325	150	0,99	7	0,78	6	1,18	8	1,04	8	0,95	7
26 - 30	339	200	1,14	14	1,82	23	2,31	30	1,63	21	1,94	25

23. Tabelle zum Diagramm 3.45 Molenbruch von NO₂ im Reaktorzulauf bei verschiedenen Monolithtemperaturen

Messpunkt	T _{MD} [°C]	Last [Nm]	Dummy ohne Licht	Dummy mit Licht	Kat. ohne Licht	Kat. mit Licht
			x _{Eingang} · 10 ⁶	x _{Eingang} · 10 ⁶	x _{Eingang} · 10 ⁶	x _{Eingang} · 10 ⁶
6 - 10	240	75	40,20	41,20	45,00	38,00
11 - 15	273	100	33,80	36,20	40,60	37,60
16 - 21	296	125	27,00	30,20	33,00	23,40
21 - 25	325	150	25,00	28,60	34,40	25,40
26 - 30	339	200	35,40	40,40	47,60	35,60

24. Tabelle zum Diagramm 3.46 und 3.47 Molenbruch und Umsatz von NO₂ bei verschiedenen Monolithtemperaturen

Messpunkt	T _{MD} [°C]	Last [Nm]	Dummy ohne Licht		Dummy mit Licht		Kat. ohne Licht		Kat. mit Licht		Kat. mit Licht und Propen	
			Umsatz [%]	x _e -x _a [ppm]	Umsatz [%]	x _e -x _a [ppm]	Umsatz [%]	x _e -x _a [ppm]	Umsatz [%]	x _e -x _a [ppm]	Umsatz [%]	x _e -x _a [ppm]
6 - 10	240	75	8,95	4	16,52	7	87,10	39	85,84	33	33,00	33
11 - 15	273	100	12,43	4	20,44	7	89,20	36	89,79	34	34,40	34
16 - 21	296	125	13,30	4	23,83	7	82,42	27	80,23	19	22,20	22
21 - 25	325	150	18,40	5	30,05	9	80,30	28	70,84	18	19,40	19
26 - 30	339	200	19,19	7	31,69	13	81,94	39	78,52	28	28,40	28

25. Tabelle zum Diagramm 3.48 Molenbruch von NO im Reaktorzulauf bei verschiedenen Monolithtemperaturen

Messpunkt	T_{MD} [°C]	Last [Nm]	Dummy ohne Licht	Dummy mit Licht	Kat. ohne Licht	Kat. mit Licht
			$x_{Eingang} \cdot 10^6$	$x_{Eingang} \cdot 10^6$	$x_{Eingang} \cdot 10^6$	$x_{Eingang} \cdot 10^6$
6 - 10	240	75	136,00	143,60	133,60	169,00
11 - 15	273	100	288,60	288,20	284,80	456,80
16 - 21	296	125	548,80	541,20	540,80	540,00
21 - 25	325	150	692,00	692,60	678,20	709,20
26 - 30	339	200	1223,40	1217,80	1248,40	1265,80

26. Tabelle zum Diagramm 3.49 und 3.50 Molenbruch und Umsatz von NO bei verschiedenen Monolithtemperaturen

Messpunkt	T_{MD} [°C]	Last [Nm]	Dummy ohne Licht		Dummy mit Licht		Kat. ohne Licht		Kat. mit Licht	
			Umsatz [%]	$x_e - x_a$ [ppm]	Umsatz [%]	$x_e - x_a$ [ppm]	Umsatz [%]	$x_e - x_a$ [ppm]	Umsatz [%]	$x_e - x_a$ [ppm]
6 - 10	240	75	-3,96	-5	-7,25	-10	-26,28	-35	-19,91	-34
11 - 15	273	100	-0,90	-3	-2,92	-8	-11,38	-32	-6,27	-29
16 - 21	296	125	0,84	5	-0,74	-4	-3,56	-19	-2,66	-14
21 - 25	325	150	0,29	2	-0,46	-3	-2,77	-19	-1,52	-11
26 - 30	339	200	0,59	7	0,84	10	-0,72	-9	-0,54	-7

27. Tabelle zum Diagramm 3.51 NO-Erzeugung und NO₂-Verbrauch in Abhängigkeit von der Monolithtemperatur

Messpunkt	T _{MD} [°C]	Last [Nm]	Kat. ohne Licht		Kat. mit Licht	
			NO-Erzeug. [ppm]	NO ₂ -Verbr. [ppm]	NO-Erzeug. [ppm]	NO ₂ -Verbr. [ppm]
6 - 10	240	75	35	39	34	33
11 - 15	273	100	32	36	29	34
16 - 21	296	125	19	27	14	19
21 - 25	325	150	19	28	11	18
26 - 30	339	200	9	39	7	28