

**Entwicklung und technischer Einsatz  
eines Photokatalysators am Beispiel  
der Totaloxidation von Ammoniak mit Sauer-  
stoff**

Von der naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität  
zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation  
von

Dipl. – Chem. Fabian Fischer  
geboren am 04.06.1969, in Goslar

2007

Referent: Prof. Dr. D. Hesse

Korreferent: Prof. Dr. B. Hitzmann

Tag der Promotion: 12.07.2007

## **Abstract**

### **Entwicklung und technischer Einsatz eines Photokatalysators am Beispiel der Totaloxidation von Ammoniak mit Sauerstoff**

Im Rahmen der Entwicklung eines Photokatalysators zur Totaloxidation von Ammoniak mit Sauerstoff wurde zunächst ein Photokatalysatormodul im Labormaßstab entwickelt. Die Beschichtung des Photokatalysatormoduls erfolgte mit dem Photohalbleiter Titandioxid in der Modifikation Anatas. Das Titandioxid wurde mit Licht bestrahlt, dessen Wellenlänge energetisch der Bandlücke des Photohalbleiters entspricht. Die Charakterisierung dieser Laboranlage ergab das Modell einer Rührkesselkaskade bestehend aus vier Kesseln. An der Laboranlage wurden anschließend die Reaktionsgeschwindigkeit und das Umsatzverhalten untersucht. Mit den gewonnenen Daten und der Modellvorstellung eines Reaktionsnetzwerkes wurde dann zum einen eine Geschwindigkeitsgleichung aufgestellt, die die photokatalytische Ammoniakoxidation an Titandioxid hinreichend genau beschreibt. Zum anderen lässt sich der Umsatz unter Verwendung der im Labormaßstab zum Einsatz gekommenen UV-Lampen vorherberechnen.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen wurde anschließend ein Photokatalysator für den technischen Einsatz entwickelt. Durch die Kontaktaufnahme zu einem mittelständischen Waggonbau- und Instandhaltungsbetrieb ergab sich das Einsatzgebiet des Photokatalysators im technischen Maßstab bei der Reinigung und Behandlung von Ammoniak transportierenden Druckgaskesselwagen.

Keywords: Titandioxid, Photokatalyse, Ammoniak

## **Abstract**

### **Development and technical using of a photocatalyst exemplifying the total oxidation of ammonia with oxygen**

Within the framework of the development and technical using of a photocatalyst exemplifying the total oxidation of ammonia with oxygen has been developed at first a photocatalyst on a laboratory scale. The coating of the photocatalyst on a laboratory scale has been taken with the photo semiconductor titanium dioxide of the anatase modification. The titanium dioxide was irradiated with light with a wavelength that comply the energy gap of the semiconductor. The characterisation of the photocatalyst on a laboratory scale result a model of a stirred tank reactor cascade consisting of four tanks. Thereafter at the photocatalyst on a laboratory scale has been investigated the rate of reaction and the yield. The combination of the experimental data with a model of a reaction network leads to a useful expression of a rate equation which can be used to describe the photocatalytic oxidation of ammonia on titanium dioxide. Furthermore it is possible to presage the yield on the condition of using the same lights as in the photocatalyst on a laboratory scale.

With the obtained cognitions a photocatalyst on a technical scale has been developed. With the initiated contact to a medium-sized train-engineering and train-maintenance company arose a field of application in the cleaning and treatment of ammonia transporting tankwaggons.

Keywords: titanium dioxide, photocatalysis, ammonia

# Inhaltsverzeichnis

<b><u>1</u></b>	<b><u>EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG</u></b>	<b><u>1</u></b>
<b><u>2</u></b>	<b><u>THEORETISCHEN GRUNDLAGEN</u></b>	<b><u>6</u></b>
2.1	TITANDIOXID	6
2.2	AMMONIAK	10
2.3	MECHANISMEN IN DER DISKUSSION	14
<b><u>3</u></b>	<b><u>MATERIAL UND METHODEN</u></b>	<b><u>18</u></b>
3.1	AUFBAU DES MESSPLATZES	18
3.2	CHARAKTERISIERUNG DES PHOTOREAKTORMODULS	26
3.3	UV-LEUCHTSTOFFLAMPEN	28
<b><u>4</u></b>	<b><u>ERGEBNISSE</u></b>	<b><u>36</u></b>
4.1	BESTIMMUNG DER REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT	36
4.2	DAS UMSATZVERHALTEN	52
<b><u>5</u></b>	<b><u>TECHNISCHE REALISIERUNG</u></b>	<b><u>68</u></b>
5.1	BESCHREIBUNG DER ANFORDERUNGEN AN DIE TECHNISCHE REALISIERUNG DER PHOTOKATALYTISCHEN AMMONIAKOXIDATION	70
5.2	AUFBAU DER PHOTOKATALYSEEinHEIT	74
5.3	AUSLEGUNG DER PHOTOKATALYSEEinHEIT	82
<b><u>6</u></b>	<b><u>ZUSAMMENFASSUNG</u></b>	<b><u>89</u></b>
<b><u>7</u></b>	<b><u>VERZEICHNISSE</u></b>	<b><u>93</u></b>
7.1	ABBILDUNGEN	93
7.2	TABELLEN	96
7.3	FOTOS	97
7.4	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	98

<b>8</b>	<b>ANHÄNGE</b>	<b>101</b>
<b>8.1</b>	<b>DATENBLATT DES VERWENDETEN TITANDIOXIDS</b>	<b>101</b>
<b>8.2</b>	<b>DATENBLATT DER VERWENDETEN LEUCHTSTOFFRÖHRE DER FA. PHILIPS</b>	<b>103</b>
<b>8.3</b>	<b>DATENBLÄTTER DER VERWENDETEN LED'S</b>	<b>105</b>
<b>8.4</b>	<b>TECHNISCHE DETAILS DES PHOTOREAKTORMODULS (LABORMAßSTAB)</b>	<b>108</b>
<b>8.5</b>	<b>TECHNISCHE DETAILS DES PHOTOREAKTORMODULS (REALISIERUNG BEI DER FA. FRANZ KAMINSKI WAGGONBAU GMBH)</b>	<b>112</b>
<b>9</b>	<b>LITERATUR</b>	<b>114</b>

## 1 Einleitung und Problemstellung

Die Reduzierung und Vermeidung der Emission von Schadstoffen gewinnt bei einer auf immer engerem Raum zusammenlebenden Bevölkerung mehr und mehr an Bedeutung. Diese wachsende Bedeutung wird auch von der Bundesregierung in Deutschland erkannt, und es wird in Zusammenarbeit mit anderen Nationen auf europäischer Ebene darauf reagiert. So beruht auf einer Konvention der Europäischen Union das Göteborg-Protokoll. Im Göteborg-Protokoll sind für die Emission der Schadstoffe, die zur Versauerung, Eutrophierung und zur Bildung von bodennahem Ozon beitragen, Emissionshöchstmengen und damit einhergehende Reduzierungen für das Jahr 2010 zugesagt. In Tabelle 1 sind exemplarisch vier Schadstoffe mit den Emissionsmengen aus dem Jahr 1990 und den zugesagten Emissionshöchstmengen für das Jahr 2010 der Bundesrepublik Deutschland aufgeführt <sup>1</sup>:

	<b>1990</b>	<b>2010</b>	<b>Reduzierung [%]</b>
<b>SO<sub>2</sub></b> [10 <sup>3</sup> t]	5313	550	-90
<b>NO<sub>2</sub></b> [10 <sup>3</sup> t]	2693	1081	-60
<b>NH<sub>3</sub></b> [10 <sup>3</sup> t]	736	550	-26
<b>VOC</b> [10 <sup>3</sup> t]	3195	995	-69

Tabelle 1: Für das Jahr 2010 zugesagte Emissionshöchstmengen der BRD für vier exemplarisch aufgeführte Schadstoffe

Wurden bisher die klimaschädigenden und ozonbildenden Schadstoffe von der Öffentlichkeit stärker beachtet, rücken die Schadstoffe mit einer direkten Beeinträchtigung der Gesundheit und/ oder der Vegetation mehr und mehr in den Mittel-

punkt des Interesses. Dabei besitzt das Ammoniak einen besonderen Stellenwert, da es im Vergleich zu anderen zur Versauerung beitragenden Schadstoffen die geringste atmosphärische Verweilzeit besitzt<sup>2</sup>. So stellt das Land Rheinland Pfalz im Waldzustandsbericht 2004 weiterhin einen besorgniserregend hohen Eintrag an Ammoniumstickstoff fest<sup>3</sup>.

In Abbildung 1 sind die Bereiche mit ihrer jeweiligen Ammoniakemission in  $10^3$  Tonnen über die Jahre seit 1990 aufgeführt – mit der aus Tabelle 1 stammenden prognostizierten Gesamtammoniakemission für das Jahr 2010 durch die Bundesregierung:

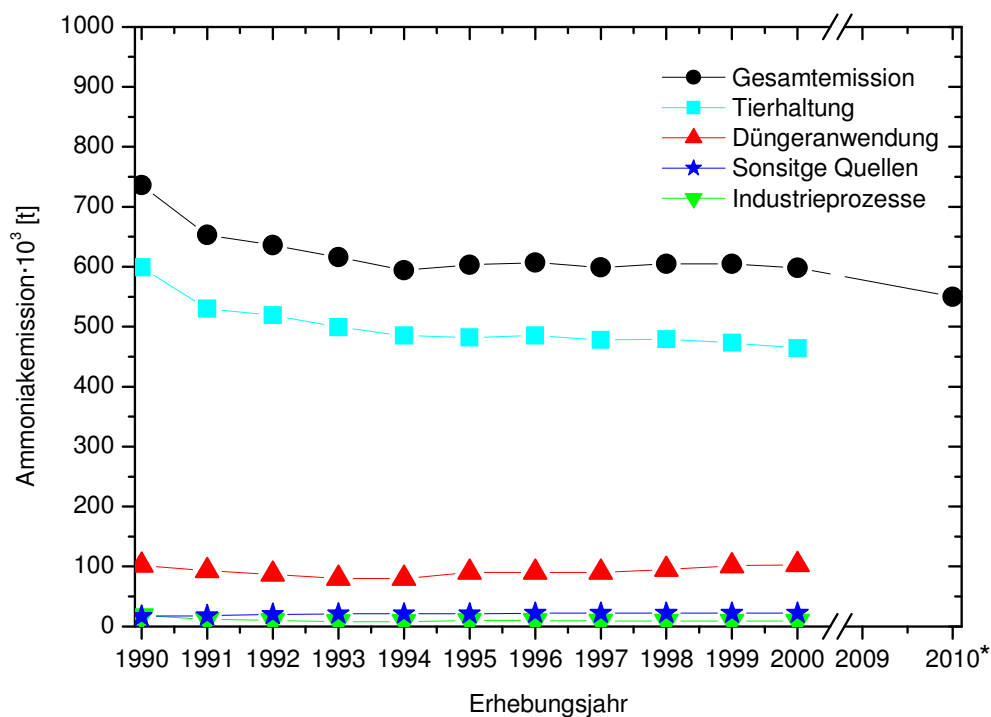


Abbildung 1: Ammoniakemission in Deutschland in den Jahren 1990-2000

\*(Emissionsziel der Bundesregierung der BRD für das Jahr 2010)



In Abbildung 1 ist zu sehen, dass der größte Teil an Ammoniak von der Landwirtschaft, genauer von der Intensivtierhaltung emittiert wird <sup>4</sup>. Die Ammoniakemission aus der Intensivtierhaltung betrug in den letzten Jahren ca. 80% der Gesamtemission.

Weiterhin ist die Ammoniakemission ein wichtiger Aspekt bei der Hausmüllentsorgung. Bei jährlich 110,5 Mio. t Hausmüll liegt die Aufgabe der Wiederverwertung klar auf der Hand <sup>5</sup>. Eine Möglichkeit der Wiederverwertung ist die mechanische Sortierung und anschließende Kompostierung in mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen (MBA). Bei der Kompostierung wird aber aus den Rottehallen Luft abgeführt, die unter anderem mit Ammoniak kontaminiert ist. Es tritt demzufolge auch hier eine Belastung der Umwelt und eine Belästigung der Anwohner durch Ammoniak auf. Zudem beeinträchtigt der Ammoniakgehalt die Funktion eines Biofilters, der oft zur Entfernung von organischen Bestandteilen aus der Abluft installiert ist <sup>6,7,8</sup>.

Als weiterer Emittent von Ammoniak ist die Industrie zu nennen, die mit ca. 10.000 t/a gegenüber der Landwirtschaft eher unbedeutend scheint. Die Industrieemissionen enthalten aber lokal sehr hohe Ammoniakkonzentration, im Gegensatz zur Verteilung der Ammoniakemission der Landwirtschaft über große Flächen, so dass die Industrieemissionen eine vergleichbare Belastung der Umwelt und der Bürger darstellen. Zu dem hat die Industrie die Ammoniakemission in den letzten 15 Jahren nicht nennenswert reduziert.

Bei der Reinigung der mit Ammoniak belasteten Abluft sind Stand der Technik Verfahren wie Gaswäsche, Adsorption, thermische Nachverbrennung oder Reaktionsverfahren, die thermisch aktivierte Katalysatoren verwenden. Die optimale Aktivität des thermisch aktivierten Katalysators liegt bei solchen Verfahren in einem Bereich von 200–400°C. Für den autothermen Anlagenbetrieb eines Reaktionsverfahrens mit thermisch aktiviertem Katalysator muss jedoch eine Mindestammoniakkonzentration vorhanden sein. Da diese Konzentration aber in den meisten Fällen der Industrieemission nicht erreicht wird, ist eine äußere Energiezufuhr notwendig.

Zur Vermeidung hoher Betriebskosten bei der Behandlung von belasteten Abluftströmen durch eine hohe Reaktionstemperatur bietet sich die heterogene Photokatalyse an. Seit den 70er Jahren, als Carey<sup>9</sup> den Abbau von Biphenol an belichtetem Titandioxid nachweisen konnte, ist die Photokatalyse ein zunehmend beachteter Prozess geworden. Aber trotz der zahlreichen Untersuchungen und Forschungsergebnisse existiert bisher keine technische Anwendung der Photokatalyse<sup>10,11,12</sup>.

Völker<sup>37</sup> zeigte aber durch Laboruntersuchungen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Ammoniakoxidation mit Sauerstoff an Titandioxid bei niedrigen Ammoniakkonzentrationen hoch genug ist, so dass eine technische Anwendung wirtschaftlich interessant sein könnte. Allerdings muss man beim Einsatz der photokatalytischen Ammoniakoxidation beachten, dass das Rohgas aus den meisten der oben erwähnten Emittenten neben Ammoniak eine Vielzahl weiterer Schadstoffe enthält. So wurde eine Untersuchung im halbtechnischen Maßstab in der vorrangegangenen Diplomarbeit durchgeführt, in der Ammoniak, das in der Abluft der Rottehallen der Restabfallbehandlungsanlage in Bassum enthalten ist, durch den Einsatz der Photokatalyse oxidiert werden sollte<sup>13</sup>. Anschließend wurde diese Abluft durch den installierten Biofilter geleitet. Es zeigte sich, dass allem Anschein nach die ebenfalls in der Abluft enthaltenen organischen Schadstoffe den Ammoniak-Umsatz stark verringern. Es wurde zwar ein Ammoniak-Umsatz von ca. 30% realisiert. Dieser Umsatz lässt aber immer noch eine Ammoniakemission zu, die sowohl über den gesetzlichen Grenzwerten liegt, als auch die Lebensdauer eines Biofilters verkürzt.

Zu den oben erwähnten Problemen bei der Behandlung der Abluft von Rottehallen kommt beim Einsatz der Photokatalyse bei der Behandlung der Abluft aus Ställen der Intensivtierhaltung noch die Verunreinigung der Abluft mit Feststoffen wie Stäuben bzw. Sekreten der Tiere. Diese Feststoffe verkleben auf Grund ihrer Konsistenz die Oberfläche des Katalysators.

Einsatzgebiete für die photokatalytische Ammoniakoxidation mit Sauerstoff an Titandioxid findet man demzufolge nur bei Abluftströmen, die bevorzugt Ammoniak bzw. dessen Derivate enthalten. Diese Bedingungen trifft man in der Industrie z.B.

bei der Salpetersäureherstellung oder in der Logistikbranche bei der Reinigung von Druckgasfahrzeugen vor den Instandhaltungs- und Wartungsarbeiten. Diese Druckgasfahrzeuge transportieren unter Druck verflüssigtes, reines Ammoniak und müssen zu ihren wiederkehrenden Prüfungen begehbar und damit frei von Ammoniak sein. Die herkömmliche Methode Druckgasfahrzeuge von Ammoniak zu befreien ist, das Ammoniak über eine Entgasungsfackel zu verbrennen. Auf Grund der hohen  $\text{NO}_x$ -Emission bei der Verbrennung von Ammoniak über Entgasungs-fackeln werden aber keine Genehmigungen für solche Neuanlagen seitens der Behörden mehr erteilt.

Ein ideales Einsatzgebiet für die photokatalytische Ammoniakoxidation mit Sauerstoff an Titandioxid ist daher der Bereich der Entgasung von Druckgasfahrzeugen. Diese Aufgabe wird daher gewählt, um Probleme zu diskutieren, die mit der technischen Realisierung einer Photokatalyseeinheit auftreten. Zur Auslegung eines Reaktors sind bekanntlich Kenntnisse der Thermodynamik und der Kinetik erforderlich. Im ersten Teil dieser Arbeit stehen daher folgende Themen im Zentrum der Diskussion:

- Die Formalkinetik der photokatalytischen Ammoniakoxidation mit Sauerstoff an Titandioxid bei hohen Ammoniakkonzentrationen
- Festlegung weiterer Einflussgrößen der photokatalytischen Ammoniakoxidation mit Sauerstoff an Titandioxid bei hohen Ammoniakkonzentrationen (Temperatur, Intensität)

Nach der Erarbeitung dieser Informationen wird ein Laborreaktor ausgelegt und mittels des Verweilzeitverhaltens charakterisiert. Die Ermittlung der Selektivität und die Berechnung des Umsatzverhaltens mit der Designgleichung schließen sich an. Zum Abschluss dieser Arbeit steht die technische Realisierung im Mittelpunkt des Interesses. Dafür wird versucht, einen Betrieb aus der Logistikbranche zu finden, der Interesse an einem technischen Einsatz der Photokatalyse zur Oxidation von Ammoniak bei der Reinigung von Druckgasfahrzeugen hat.

## 2 Theoretischen Grundlagen

### 2.1 Titandioxid

Im Rahmen dieser Arbeit wird Titandioxid als Photokatalysator eingesetzt. Obwohl das Element Titan nicht zu den seltenen Elementen gehört - es steht in der Häufigkeit an zehnter Stelle hinter Magnesium und Wasserstoff - macht dessen Anreicherung auf Grund seiner starken Verteilung in der Natur Schwierigkeiten. Besonders verbreitet ist es in Form von Eisenerzen wie dem Ilmenit (‘Titaneisen’)  $\text{FeTiO}_3$ . Es kommt aber auch noch als Perowskit  $\text{CaTiO}_3$ , als Titanit  $\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)$  oder auch direkt als Titandioxid  $\text{TiO}_2$  vor<sup>14</sup>.

Das als Photokatalysator eingesetzte reine Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) kommt in der Natur in drei Kristallstrukturen vor: Anatas, Rutil und Brookit vor (s. Abbildung 2)<sup>15</sup>.

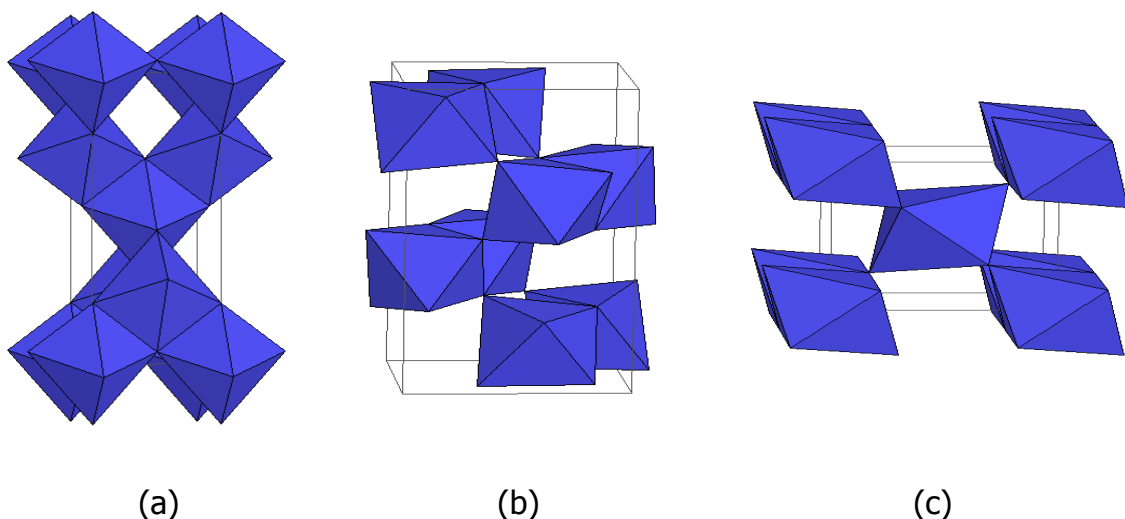


Abbildung 2: Kristallstrukturen des Titandioxids: (a) Anatas, (b) Rutil, (c) Brookit<sup>16</sup>

Das Titan wurde 1789 als Titandioxid von dem Engländer W. Gregor in einem 'Eisensand' aus Cornwall und unabhängig davon sechs Jahre später von dem deutschen M.H. Klaproth in dem Mineral Rutil entdeckt.

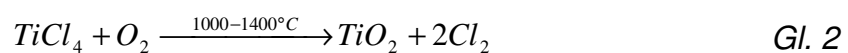
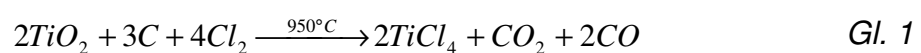
Die Breite der Anwendungsmöglichkeiten von Titandioxid wurde erst nach dem zweiten Weltkrieg deutlich. Wurden 1925 weltweit  $5.000t/a$  produziert, so waren es 1960 bereits  $900.000t/a$  und im Jahr 2002 sogar  $4.600.000t/a$  (s. Tabelle 2).

Jahr		1925	1937	1960	1975	1980	2002
Menge	TiO <sub>2</sub>	5000	100000	900000	2000000	3000000	4600000
[t/a]							

*Tabelle 2: Jahresweltproduktion an TiO<sub>2</sub>*<sup>17</sup>

Der jährliche mittlere Zuwachs der Jahresweltproduktion an Titandioxid liegt im Bereich von 2% bis 5%. Auch für die Zukunft wird dieses Wachstum prognostiziert<sup>18</sup>.

Die beiden gebräuchlichen Verfahren zur Herstellung sind heute, wie auch 1925, das Chlorid- und das Sulfatverfahren. Bei dem Chloridverfahren geht man von hochwertigen Erzen aus und versetzt diese bei  $950^{\circ}C$  mit Koks und Chlor. Das dabei entstehende Titan-tetrachlorid wird durch eine Wasserdampfdestillation gereinigt und bei  $1000-1400^{\circ}C$  mit Sauerstoff zu feinkörnigem Rutil umgesetzt<sup>17</sup>.



Durch die Rückbildung des Chlors, welches erneut zur Chlorierung verwendet werden kann, wird das Chloridverfahren heute bevorzugt. So werden etwa 70% der Weltproduktion nach diesem Verfahren hergestellt.

Trotz der Rückgewinnung des Chlors und der recht einfachen Reaktionen werden auch heute noch 30% der Weltproduktion nach dem Sulfatverfahren hergestellt, da das Chloridverfahren mit zunehmend minderwertigeren Erzen unökonomischer wird und in diesem Fall chlorhaltige Abwässer entstehen, dessen Chlor nicht in die Reaktion zurückgeführt werden kann.

Bei dem Sulfatverfahren setzt man nun minderwertige Erze ein und versetzt diese mit Schwefelsäure bei 100°-180°C. Den so erhaltenen Aufschlusskuchen löst man unter Zusatz von Eisenschrott (zur Reduktion von Fe<sup>3+</sup>-Ionen) in heißem Wasser, bzw. in Natronlauge. Dabei fällt Titandioxid-Hydrat (TiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) aus, welches im Drehrohrofen durch Impfen entweder zu Rutil oder zu Anatas gebrannt wird. In Tabelle 3 sind einige Eigenschaften der drei Kristallstrukturen aufgeführt.

	Rutil	Anatas	Brookit
Chemische Formel	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
Kristallsystem	Tetragonal	Tetragonal	Orthorhombisch
Punktgr. nach Schönflies	D <sub>4h</sub>	D <sub>4h</sub>	D <sub>2h</sub>
Punktgr. nach Hermann-Mauguin	4 mmm	4 mmm	mmm
a (nm)	0,4594	0,3785	0,9184
b (nm)	0,4594	0,3785	0,5447
c (nm)	0,2958	0,9514	0,5245
Volumen der Elementarzelle (nm <sup>3</sup> )	62,07	136,25	257,38
Molvolumen (cm <sup>3</sup> /mol)	18,693	20,156	19,377
Härte nach Mohs	6,5 - 7	5,5 - 6	5,5 - 6
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	4,2 - 4,3	3,8 - 3,9	3,9 - 4,1
Brechungsindex <i>n</i>	2,71	2,52	-
Schmelzpunkt	1830 - 1850	Umwandlung zu Rutil	Umwandlung zu Rutil

*Tabelle 3: Kristalleigenschaften und Physikalische Eigenschaften von Rutil, Anatas und Brookit*

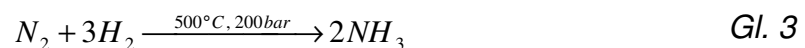
Titandioxid ist auf Grund der hohen Brechzahl heute das mit Abstand wichtigste Weißpigment, es löste die Lithophone als Weißpigment gänzlich ab. In der gesamten, weltweiten Pigmentproduktion stellen Titandioxidpigmente etwa 60% dar.

Es eröffnen sich aber immer neue Einsatzmöglichkeiten auch in anderen Bereichen, so z.B. in der Nanotechnologie. Bei der Beschichtung mit Nanoteilchen besitzt das Titandioxid immer noch die Eigenschaft der UV-Lichtabsorption, streut aber das Licht weit weniger, so dass transparente Beschichtungen möglich sind. Diese transparenten Beschichtungen werden z.B. zur Verhinderung von Verschmutzung oder zur Entkeimung eingesetzt.

## 2.2 Ammoniak

Ammoniak kommt in der Natur in freier Form nur selten vor. Es enthalten aber einige magmatische Gesteine kleine Mengen Ammoniak ( $20\text{ g/t}$ ) sowie Ton und Tonschiefer ( $580\text{ g/t}$ ) und Sandsteine ( $135\text{ g/t}$ ). Häufiger kommt Ammoniak gebunden in Substitutions- und Additionsverbindungen vor oder es wird im Boden enzymatisch zu Nitraten oxidiert (Nitrifikation). Es entsteht aber auch durch Fäulnis stickstoffhaltiger pflanzlicher und tierischer Substanzen. Der Name kommt vom Ammoniumsalz  $NH_4Cl$ , welches im Altertum „Sal Ammoniacum“ genannt wurde. Später wurde dieses Salz „Salmiak“ und die dazugehörige Base  $NH_3$  wurde „Ammoniak“ genannt (T.O. Bergmann, 1782).

Die Herstellung von Ammoniak erfolgt heute weltweit zu über 90% nach dem „Haber-Bosch-Verfahren“. Das nach den Entwicklern Fritz Haber und Carl Bosch benannte Verfahren, dient der synthetischen Herstellung von Ammoniak aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff.



Diese beiden Gase werden im „Ammoniak-Kontaktoven“ bei  $200\text{ bar}$  und  $500^\circ C$  über einen Eisenoxid-Mischkatalysator geleitet. Das anschließend im Reaktionsgas enthaltene Ammoniakgas ( $\sim 18\text{ Vol-\%}$ ) wird durch Verflüssigung abgetrennt. Das restliche Reaktionsgas wird der Synthese wieder zugeführt.

Ammoniak ist heute eines der wichtigsten und häufigsten Produkte der chemischen Industrie. Die Weltjahresproduktion von Ammoniak beträgt etwa 125 Millio-



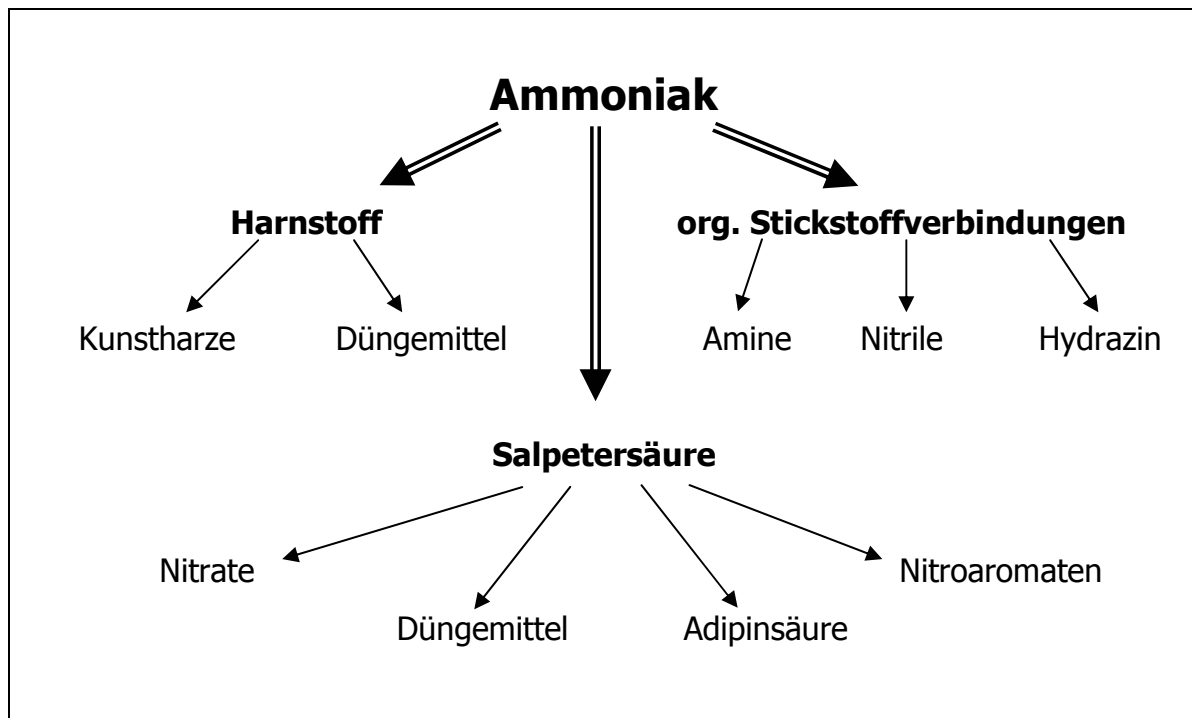
nen Tonnen und ca. 3% der weltweit täglich produzierten Energie wird für die Herstellung von Ammoniak verbraucht <sup>19</sup>.

Der Großteil dieser Produktion ca. 85% wird als Ausgangsstoff für Stickstoffdünger verwendet. Daneben gibt es unzählige weitere Einsatzgebiete für flüssigen oder gasförmigen Ammoniak. So wird Ammoniak wegen seiner hohen Verdampfungswärme in Kältemaschinen eingesetzt (Kältemittelbezeichnung R717). Auch als nichtwässriges Lösungsmittel gewinnt es zunehmend an Bedeutung. Des Weiteren kann Ammoniak zum einen zur Entschwefelung der Rauchgase von Kraftwerken verwendet werden, hierbei bildet sich Ammoniumsulfat, das als wiederum als Düngemittel verwertet wird. Zum anderen kann Ammoniak sowohl bei der Rauchgasreinigung als auch bei der Abgasreinigung von Dieselmotoren zur Entstickung eingesetzt werden.

Das SCR-Verfahren (Selective Catalytic Reduction) ist ein Abgasreinigungsverfahren zur Reduktion von Stickoxiden in großindustriellen Verbrennungsanlagen (z. B. Öl-/ Kohlekraftwerke, Stahlwerke) oder auch in Dieselmotoren. Das Stickoxid beladene Gas wird dabei in eine Reaktionskammer geführt, in der über Einspritzdüsen ein Katalysatornebel zugesetzt wird. Als Reduktionsmittel dient dabei Harnstoff oder Ammoniak. Der jeweils ablaufende chemische Prozess ist von der Abgaszusammensetzung abhängig, verläuft aber im Prinzip nach folgendem vereinfachten Prozessmuster:



Ammoniak ist zu dem eine der bedeutendsten Grundchemikalien der chemischen Industrie. Aus Ammoniak werden zahlreiche weitere Vorprodukte hergestellt. In der folgenden Abbildung 3 sind einige dieser Anwendungen dargestellt:



*Abbildung 3: Anwendungsbeispiele mit Ammoniak als Ausgangsstoff*

Dabei ist Salpetersäure als eine weitere sehr wichtige Grundchemikalie hervorzuheben. Salpetersäure wird durch die Oxidation von Ammoniak nach dem Ostwaldverfahren hergestellt. Auch die Salpetersäure wird zum größten Teil ca. 80% zu Düngemittel weiterverarbeitet.

In der folgenden Tabelle 4 sind einige chemische und physikalische Daten des Ammoniaks aufgeführt:

<b>Ammoniak Datenblatt</b>	
Schmelzpunkt	-77,76 [°C]
Siedepunkt	-33,43 [°C]
Dichte [bei 0°C; 1,013bar]	0,7718 [°g/l]
Löslichkeit in Wasser [bei 20°C]	505 [°g/l]
Löslichkeit in Wasser [bei 0°C]	908 [°g/l]
Dampfdruck [bei 20°C]	8,752 [bar]
Standardbildungsenthalpie	-45,9 [kJ/mol]
Standardreaktionssenthalpie	-16,5 [kJ/mol]
Lösungswärme	30,5 [kJ/mol]
Verdampfungswärme [bei -33°C]	22,0 [kJ/mol]
MAK	20 [ml/m <sup>3</sup> ]
CAS-Nummer	7664-41-7

Tabelle 4: Datenblatt von Ammoniak

Abschließend lässt sich sagen, dass der Einsatz von Ammoniak in der chemischen Industrie weiter ansteigen wird und somit das geschilderte Problem nicht nur bestehen bleibt sondern wahrscheinlich noch zunehmen wird.

### 2.3 Mechanismen in der Diskussion

Den Reaktionsmechanismen der photokatalytischen Oxidation in der aktuellen Diskussion liegt der gleiche Primärschritt zu Grunde. Am Anfang steht die lichtinduzierte Anregung eines Halbleiters. Dabei wird ein Elektron durch Licht mit geeigneter Wellenlänge vom Valenzband (VB) über die für Halbleiter typische Bandlücke  $E_{gap}$  ins Leitungsband (LB) gehoben. In der folgenden Abbildung 4 ist die Einteilung von Feststoffen in Leiter, Halbleiter und Isolatoren an Hand der Überlappung bzw. des Abstandes des Valenz- und des Leitungsbandes zueinander dargestellt.

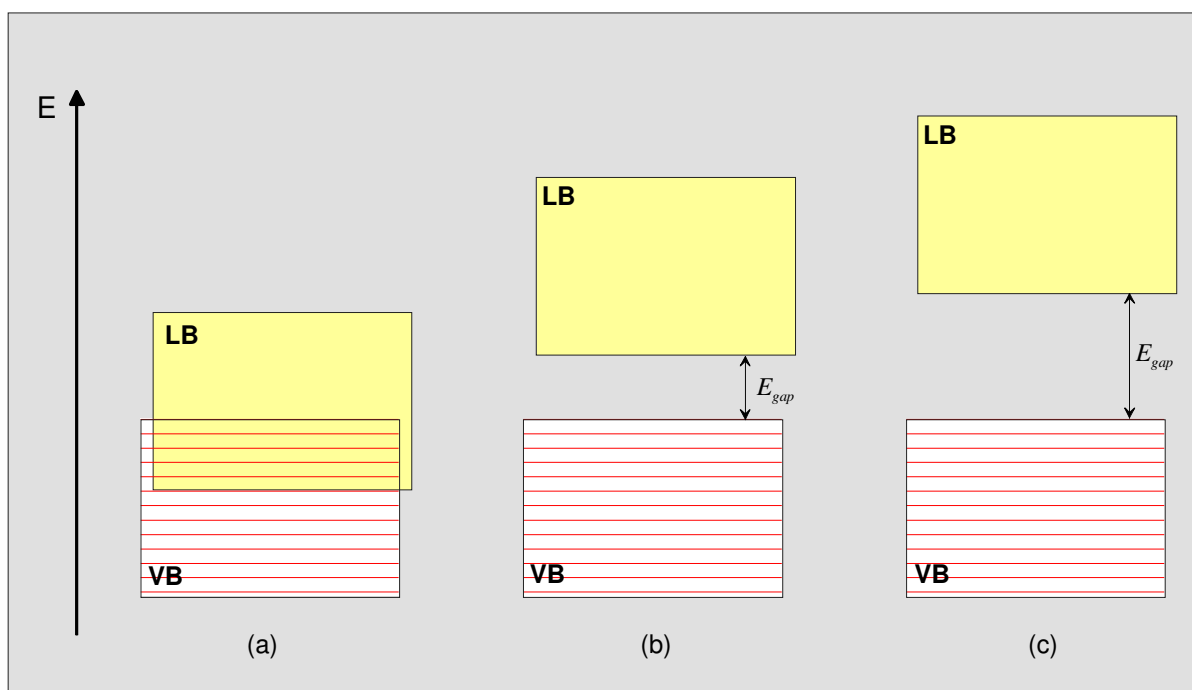


Abbildung 4: Skizze zur Veranschaulichung der Einteilung von Feststoffen in (a) Leiter, (b) Halbleiter und (c) Isolatoren<sup>20</sup>

Betrachtet man nun den Fall (a) in Abbildung 4, so sieht man eine Überlappung des Valenz- und des Leitungsbandes. In diesem Fall handelt es sich um einen Leiter, bei dem die Elektronen bereits bei Raumtemperatur genügend Anregung erfahren, um ins Leitungsband angehoben zu werden. Beim Fall (b) handelt es sich um einen Halbleiter. Ein Halbleiter besitzt eine Bandlücke, die durch Anregung übersprungen werden kann. Diese Anregung kann sowohl durch Licht erfolgen, als auch durch Wärme. Im dritten Fall (c) handelt sich nun um einen Isolator. Bei einem Isolator ist die Bandlücke zu groß, als dass sie durch äußere Anregung zu überbrücken wäre.

Im Fall des Titandioxids handelt es sich um einen Halbleiter mit einer Bandlücke von  $E_{gap} = 3,3 \text{ eV}$ <sup>21</sup>. Um diese Bandlücke optisch anzuregen, braucht man Licht mit einer bestimmten Grenzwellenlänge  $\lambda_G$ <sup>22,23</sup>. Der Zusammenhang zwischen der Energie der Bandlücke und der Grenzwellenlänge ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\lambda_G = \frac{h \cdot c}{E_{gap}} \quad \text{Gl. 5}$$

Mit der Lichtgeschwindigkeit  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ , der Planckschen Konstante  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  und der Energie der Bandlücke ergibt sich somit eine Grenzwellenlänge von  $\lambda_G = 375 \text{ nm}$ . Bestrahlt man nun den Photohalbleiter mit Licht einer Wellenlänge von  $\lambda \leq 375 \text{ nm}$ , werden die Elektronen angeregt und es entstehen Elektronen-Loch-Paare. Die Untersuchungen von A. Häger<sup>43</sup> haben gezeigt, dass Licht mit der Energie kurz unterhalb der Grenzwellenlänge besonders effizient ist. Deshalb sollte die verwendete Strahlungsquelle ein Maximum kurz unterhalb der Grenzwellenlänge von  $\lambda_G = 375 \text{ nm}$  besitzen.

Man geht bisher davon aus, dass die Elektronen-Loch-Paare für die photokatalytische Wirkung des Titandioxids verantwortlich sind<sup>24,25</sup>. Eine Weiterführung ist der Ansatz, dass nicht die physisorbierten Gase mit den Ladungsträgern direkt reagieren, sondern dass das Entstehen von Defektstellen im Kristallgitter des Titandioxids der eigentlich auslösende Schritt der photokatalytischen Oxidation ist<sup>26,27</sup>.

Betrachtet man die Anregung des Photohalbleiters Titandioxid mit Licht genauer, so stellt man fest, dass das Anheben eines Elektrons vom Valenzband, welches hauptsächlich aus den 2p-Orbitalen des Sauerstoffs besteht, in das Leitungsband, das hauptsächlich aus den 3d-Orbitalen des Titans gebildet wird, einer Ladungsübertragung eines Elektrons vom Sauerstoff zum Titan gleich kommt<sup>28,29,30</sup>. Es kann also ein neutrales Sauerstoffatom entstehen, das das Kristallgitter verlassen kann<sup>31,32</sup>. An die so entstandene Defektstelle kann sich nun ein Sauerstoffmolekül aus der Gasphase anlagern<sup>33,34,35</sup> und dabei die Defektstelle ausheilen<sup>36</sup>. Durch die Heilung dieser Defektstelle bildet sich eine aktive Sauerstoffspezies  $O^*$ , die das eigentliche Oxidationsmittel darstellt<sup>26</sup>.

In der folgenden Abbildung 5 ist nun ein möglicher Mechanismus bestehend aus fünf Schritten für die Bildung einer reaktiven, oxidativen Sauerstoffspezies dargestellt.

### 1. Die Bestrahlung mit Licht

Ein Photon mit der geeigneten Wellenlänge trifft auf die Oberfläche und initiiert eine Ladungsübertragung.

### 2. Die Ladungsübertragung

Ein Gittersauerstoff gibt an das umliegende Gittertitan zwei Elektronen ab und es entsteht ein neutrales Sauerstoffatom.

### 3. Die Erzeugung der Defektstelle

Das neutrale Sauerstoffatom kann das Kristallgitter verlassen und es entsteht eine Defektstelle im Kristallgitter.

### 4. Die Heilung der Defektstelle

Diese Defektstelle wird durch ein sich einlagerndes Luftsauerstoffmolekül geheilt.

### 5. Die Bildung der aktiven Sauerstoffspezies

Bei dieser Ausheilung entsteht eine aktive Sauerstoffspezies, die maßgebend für die photokatalytische Ammoniakoxidation an Titandioxid verantwortlich ist.

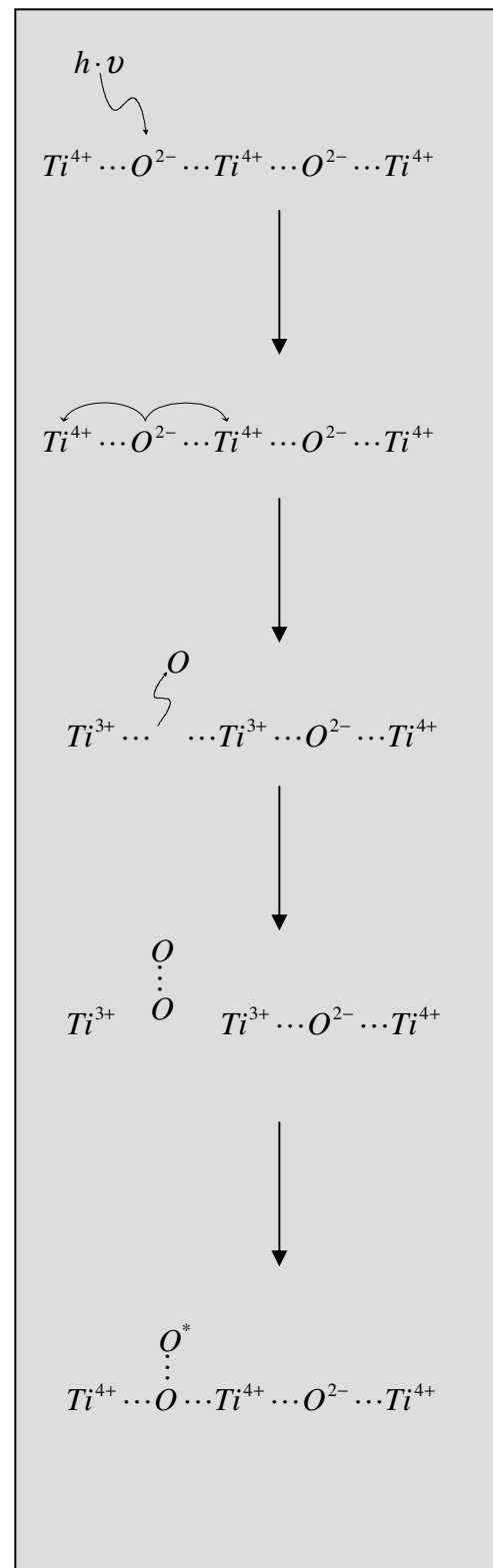


Abbildung 5: Mechanismus der Photooxidation an Titandioxids nach Hesse et al

## **3 Material und Methoden**

### ***3.1 Aufbau des Messplatzes***

Die Untersuchung der Einflussgrößen auf die photokatalytische Ammoniakoxidation mit Sauerstoff an Titandioxid wurde an dem in Abbildung 6 schematisch dargestellten Messplatz durchgeführt.

Der Messplatz setzt sich aus drei Teilen zusammen. Diese sind die Gasversorgung mit einer angeschlossenen Gasmischkammer, das Photoreaktormodul und die Analytik. Über einen an die Analytoren angeschlossenen Analog/ Digital-Wandler erfolgt die kontinuierliche Datenaufzeichnung.

Im Anschluss an die schematische Darstellung (s. Abbildung 6) wird näher auf die Teile des Messplatzes eingegangen.



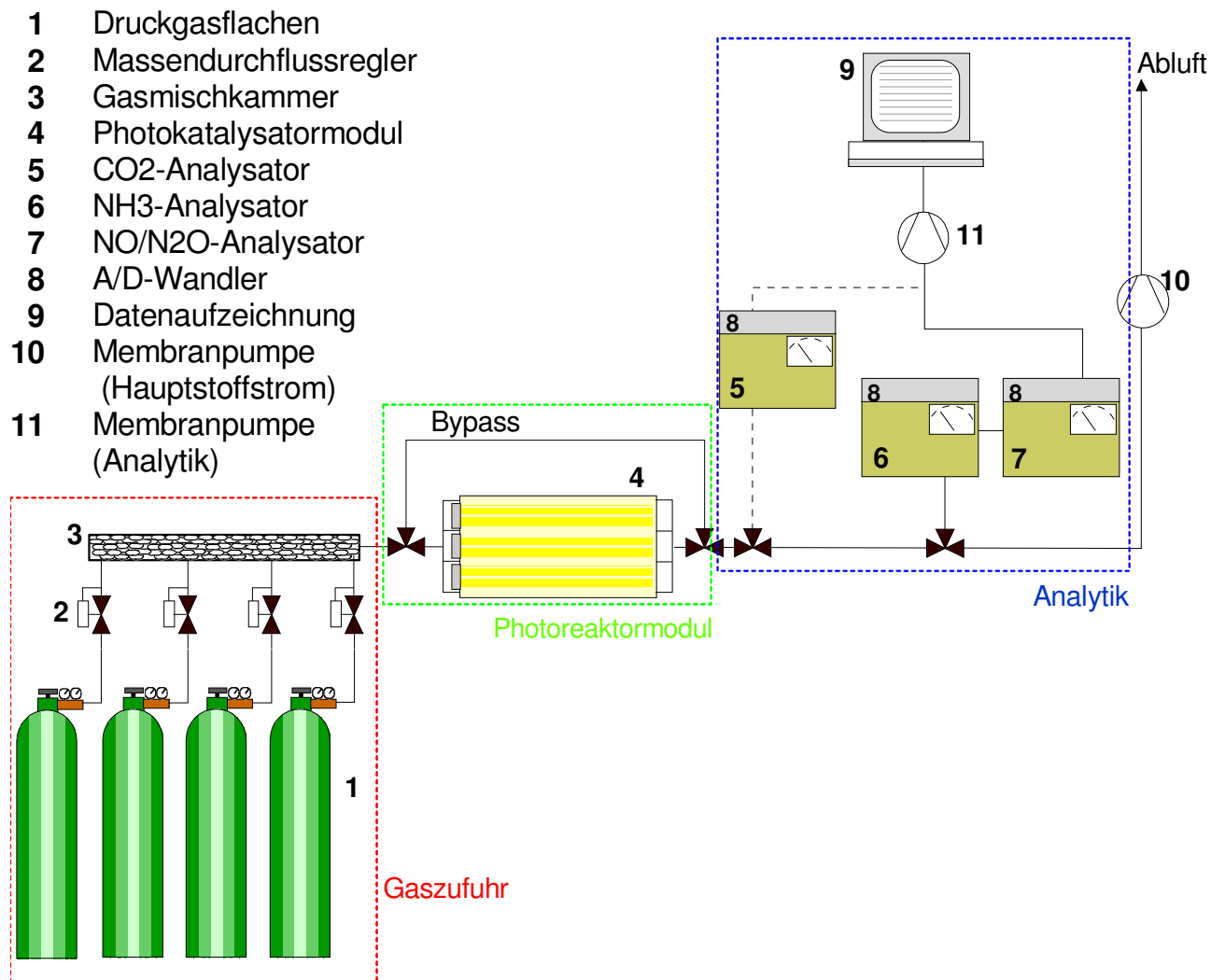


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Messplatzaufbaus

Im Folgenden wird nun auf die einzelnen Teile des Messplatzes näher eingegangen.

### Die Gasversorgung

Die Gasversorgung erfolgt durch Prüf- und Reingase in handelsüblichen Druckgasflaschen (1). Die Prüf- bzw. Reingase werden mittels Druckminderern mit dem

geeigneten Vordruck an die elektronischen Massendurchflussregler (**2**) der Fa. Bronkhorst (Ruurlo, Niederlande) weitergeleitet. Die Volumenströme sowie die gewünschte Gaszusammensetzung können nun mittels der Massendurchflussregler eingestellt werden. Die eingestellten Teilvolumenströme werden durch eine Gasmischkammer (**3**) geleitet. Diese Gasmischkammer gewährleistet durch eine Füllung mit Glasperlen eine optimale Durchmischung des Reaktionsgases, wobei gleichzeitig die Größe (Durchmesser 3-5mm) und das Material der Füllung so gewählt wurde, dass es weder zu einem nennenswerten Druckverlust noch zu einer Reaktion des Gasgemisches mit der Füllung kommt. Die gewählten Bedingungen lassen keine Reaktion zwischen den Gasen vor Eintritt in den Reaktionsraum zu. Der Gesamtvolumenstrom kann nun entweder durch das Photokatalysatormodul oder mittels Dreiwegehähnen umgelenkt und über einen Bypass direkt zur Analytik geleitet werden.

### **Das Photokatalysatormodul**

Das im Rahmen dieser Arbeit konzipierte und für diese Arbeit angefertigte Photokatalysatormodul ist in Abbildung 7 schematisch in der Seitenansicht (a) und in der Draufsicht (b) dargestellt. Es wurde mittels einer CNC gesteuerten Fräse aus Edelstahl gefertigt. In Abbildung 7 ist aus Gründen der Übersicht nur eine Lampe (**5**) exemplarisch abgebildet.

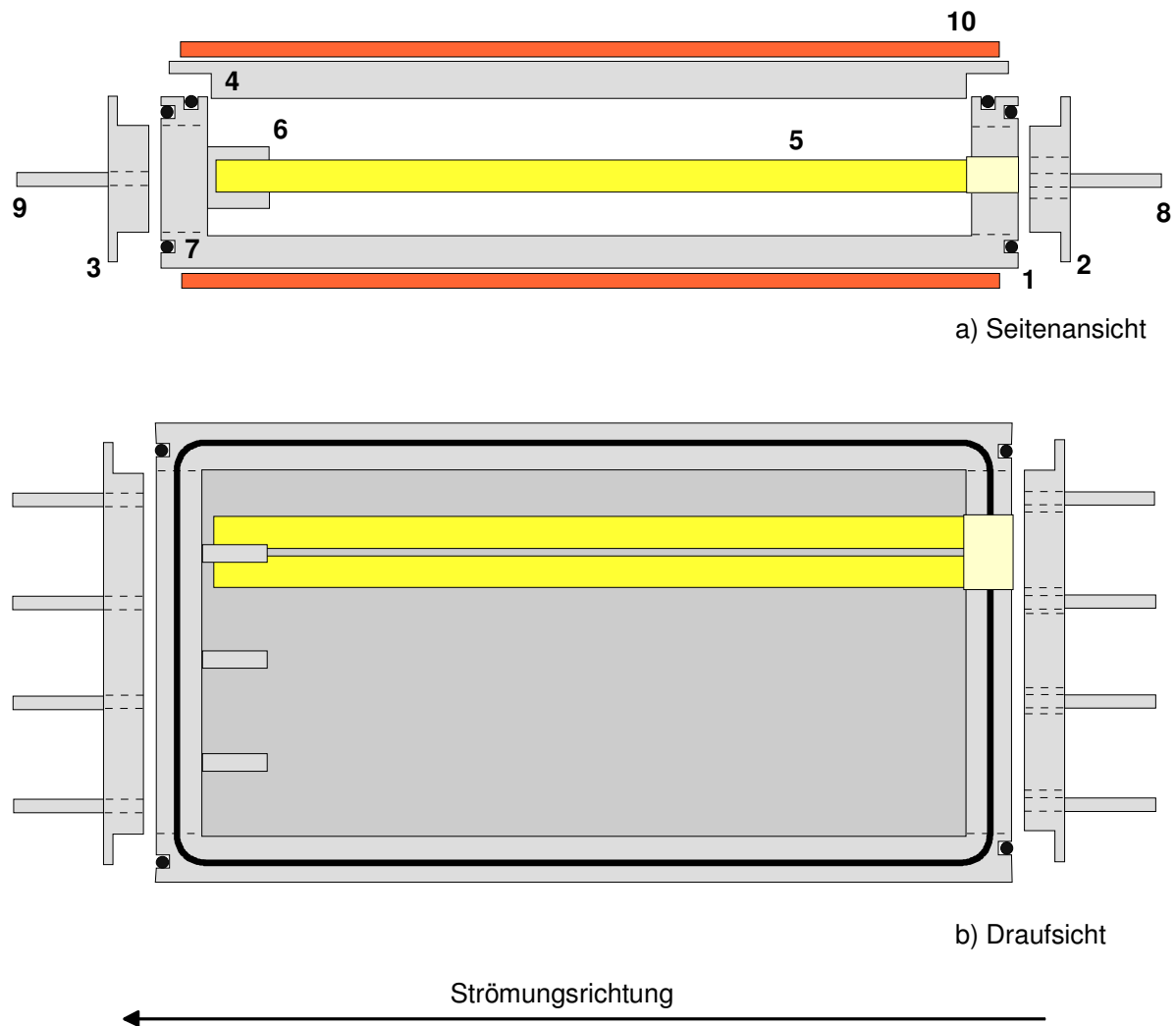
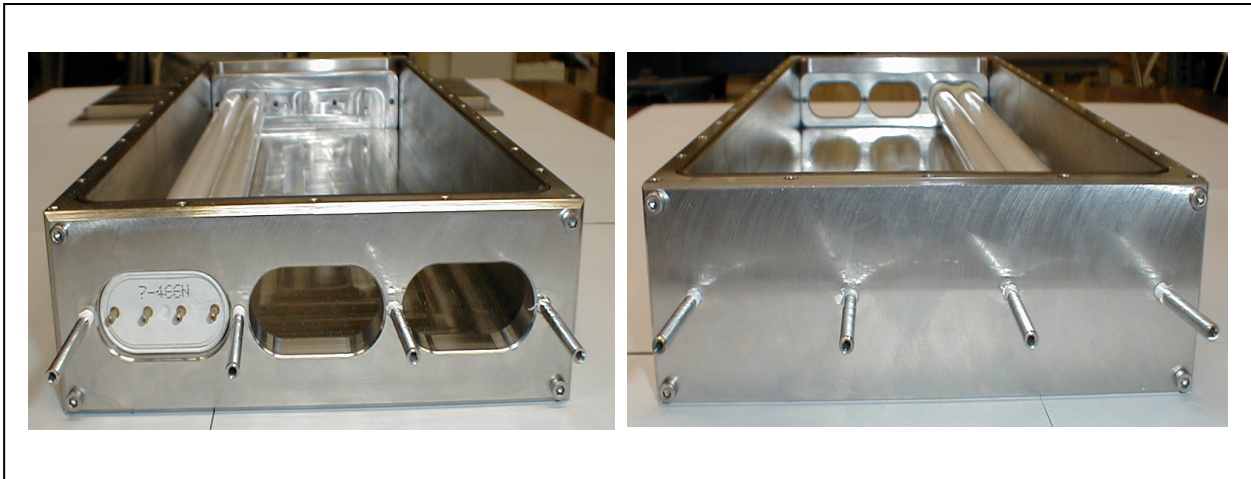


Abbildung 7: Skizze des Photoreaktormoduls

Das Modul setzt sich aus vier massiven Edelstahlteilen dem *Reaktorkörper* (**1**), dem *Reaktoreingang* (**2**), dem *Reaktorausgang* (**3**) und dem *Reaktordeckel* (**4**) zusammen, die untereinander verschraubt werden. Die Dichtigkeit des Moduls wird durch O-Ringdichtungen aus Viton (**7**) in dafür gefrästen Nuten gewährleistet. Über den an einen Kryostaten angeschlossenen Wärmetauscher (**10**) kann die gewählte Reaktortemperatur von 0-100°C eingestellt werden.

Das

Foto 1 zeigt das Photoreaktormodul mit an den *Reaktorkörper* angeschraubtem *Reaktoreingang* und *Reaktorausgang* sowie einer eingesetzten Lampe.



*Foto 1: Vorder- und Rückansicht des Photoreaktormoduls*

Das Reaktionsgas gelangt über vier Einlässe (**8**) im Reaktoreingang in den Reaktionsraum. Über ebenfalls vier Auslässe (**9**) tritt das Reaktionsgas wieder dem Reaktor aus. Die Ein- bzw. Auslässe besitzen einen geringen Querschnitt, um den Verlust an Photonen möglichst gering zu halten.

In der Tabelle 5 sind die Angaben zur Charakterisierung des Photoreaktormoduls aufgeführt.

Reaktormaße - Innen	Höhe [cm]	3,5
	Breite [cm]	15,2
	Länge [cm]	40,2
Reaktormaße - Außen	Höhe [cm]	5,5
	Breite [cm]	17,3
	Länge [cm]	43,9
Reaktorvolumen	inkl. Lampen [cm <sup>3</sup> ]	2138,6
	abzgl. Lampen [cm <sup>3</sup> ]	1723,7
Lichtquelle	Anzahl d. Lichtquellen	3
	Leistung pro Lichtquelle [W]	36
	Leistung pro Modul [W]	108
Katalysatormaterial	Katalysatorfläche [m <sup>2</sup> ]	0,157
	Katalysatormasse [g]	8,3

*Tabelle 5: Angaben zur Charakterisierung des Photoreaktormoduls*

Die Beschichtung des Photoreaktormoduls erfolgt, in dem eine Suspension aus einem Teil Titandioxid (Fa. Sachtleben, Hombifine N; 100% Anatas, BET-Oberfläche: 320m<sup>2</sup>/g) und drei Teilen destilliertem Wasser mittels einer Sprühpistole aufgebracht wird. Die Suspension wird vor dem Auftragen zur besseren Durchmischung ca. 30 min. im Ultraschallbad behandelt. Nach der Beschichtung wird das Photoreaktormodul über Nacht getrocknet. Untersuchungen zum Einfluss der Katalysatormasse auf die Reaktionsgeschwindigkeit von G. Völker<sup>37</sup> haben gezeigt, dass ab einer Beschichtungsmasse von ca. 2,5mg/cm<sup>2</sup> die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr gesteigert werden kann.

Die Belichtung der Katalysatoroberfläche erfolgt durch drei UV-Leuchtstofflampen der Fa. Philips des Typs Cleo Compact PL-L36W. Die Leistung der Leuchtstofflampen beträgt 36W pro Lampe – insgesamt also 108W<sup>38</sup>. Das vom Hersteller angegebene Maximum der Intensität liegt bei  $\lambda_{\max} = 355\text{nm}$ . Nähere Untersuchungen

zu den Leuchtstofflampen und die Überprüfung der Herstellerangaben befinden sich im Kapitel 3.3.

## Analytik

Das Gasgemisch, welches mittels der Membranpumpe für die Analytik (**11**) vom Gesamtreaktionsgas abgetrennt wird, wird kontinuierlich mit einem Volumenstrom von  $\dot{V}_{Analytik} = 0,5 \text{ l/min}$  durch die verschiedenen Analysatoren geleitet. Zur quantitativen Bestimmung von Ammoniak, Stickstoffmonoxid und Distickstoffmonoxid dienen nicht-dispersive Infrarot-Gasanalysatoren (NDIR-Analysatoren).

Die Bestimmung des Ammoniakgehaltes ist mit einem Ammoniakmessgerät der Fa. Leybold Heräus, des Typs Binos 1.1 (**6**) in den Bereichen  $0 - 500 \text{ ppm NH}_3$  bzw.  $0 - 5000 \text{ ppm NH}_3$  möglich. Die Gehaltsbestimmung von Stickstoffmonoxid und Distickstoffmonoxid erfolgt mit einem Gasanalysator der Fa. Hartmann & Braun, des Typs Uras 10P (**7**). Dabei können NO-Gehalte von  $0 - 500 \text{ ppm}$  bzw.  $0 - 2000 \text{ ppm}$  und  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehalte von  $0 - 200 \text{ ppm}$  bzw.  $0 - 1000 \text{ ppm}$  gemessen werden. Die Messgenauigkeit der verwendeten Analysatoren ist mit 2,0% des jeweiligen Messbereiches angegeben.

Die gewonnenen Messdaten werden mittels eines A/D-Wandlers von einem Computer kontinuierlich aufgezeichnet.

Die Gehaltsbestimmung von Stickstoffdioxid erfolgte stichprobenartig, da es sich gezeigt hat, dass die Verbrennung zu  $\text{N}_2$  so hoch ist, dass  $\text{NO}_2$  im Reaktionsgas nicht nachweisbar ist. Die Bestimmung erfolgte in diesen Fällen mit einem Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometer (FT-IR-Spektrometer) der Fa. Brooker, des Typs IFS 28 Equinox.

Die Messung der Konzentration des Spurstoffes zur Charakterisierung des Verweilzeitverhaltens (s. Kapitel 3.2) erfolgte mit einem  $\text{CO}_2$ -Analysator der Fa. Hartmann & Braun in den Bereichen von  $0 - 1000 \text{ ppm}$ .

Die Analysatoren werden regelmäßig unter Verwendung von Prüfgasen kalibriert (s. Gasversorgung), um eventuellen gerätebedingten Nullpunkts- und Empfindlichkeitsverschiebung zu kompensieren. Des Weiteren ist es erforderlich, die Analysatoren auf Querempfindlichkeit gegen Edukt – bzw. Produktgase und den Einfluss von Temperatur- und Volumenstromschwankungen zu prüfen. Es hat sich gezeigt, dass die hier verwendeten Analysatoren keinerlei Querempfindlichkeit auf die oben genannten Faktoren zeigen.

### 3.2 Charakterisierung des Photoreaktormoduls

Die Charakterisierung des Photoreaktormoduls erfolgt über die experimentelle Bestimmung des Verweilzeitverhaltens.

Zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens eines Reaktors können verschiedene Methoden eingesetzt werden. In diesem Fall wird eine Sprungfunktion als Eingangssignal verwendet. Das bedeutet, dass zu einem Zeitpunkt  $t = 0$  die Konzentration des Spurstoffes am Reaktoreingang  $c_{S,0}$  um einen bestimmten Wert sprunghaft erhöht wird und diese erhöhte Konzentration für alle  $t > 0$  beibehalten wird. Die Konzentration des Spurstoffes am Reaktorausgang  $c_{S,E}(t)$  wird nun gemessen und auf die konstante Eingangskonzentration bezogen. Das so erhaltene Antwortsignal mit Werten zwischen 0 und 1 ergibt aufgetragen gegen den Quotienten aus der Zeit  $t$  und der hydrodynamischen Verweilzeit  $\tau$ , die Verweilzeitsummenkurve  $F(t)$ <sup>39</sup>. Für eine Kaskade aus  $N$  idealen Durchfluss-Rührkesseln lautet die Verweilzeitsummenfunktion  $F(t)$ <sup>40</sup>.

$$\frac{c_{S,E}}{c_{S,0}} = F(t) = 1 - e^{-\frac{Nt}{\tau}} \left[ 1 + \frac{Nt}{\tau} + \frac{1}{2!} \left( \frac{Nt}{\tau} \right)^2 + \dots + \frac{1}{(N-1)!} \left( \frac{Nt}{\tau} \right)^{N-1} \right] \quad \text{Gl. 6}$$

In der folgenden Abbildung 8 ist nun das Antwortsignal gegen den Quotienten aus der Zeit  $t$  und der hydrodynamischen Verweilzeit  $\tau$  aufgetragen (schwarzer Graph).



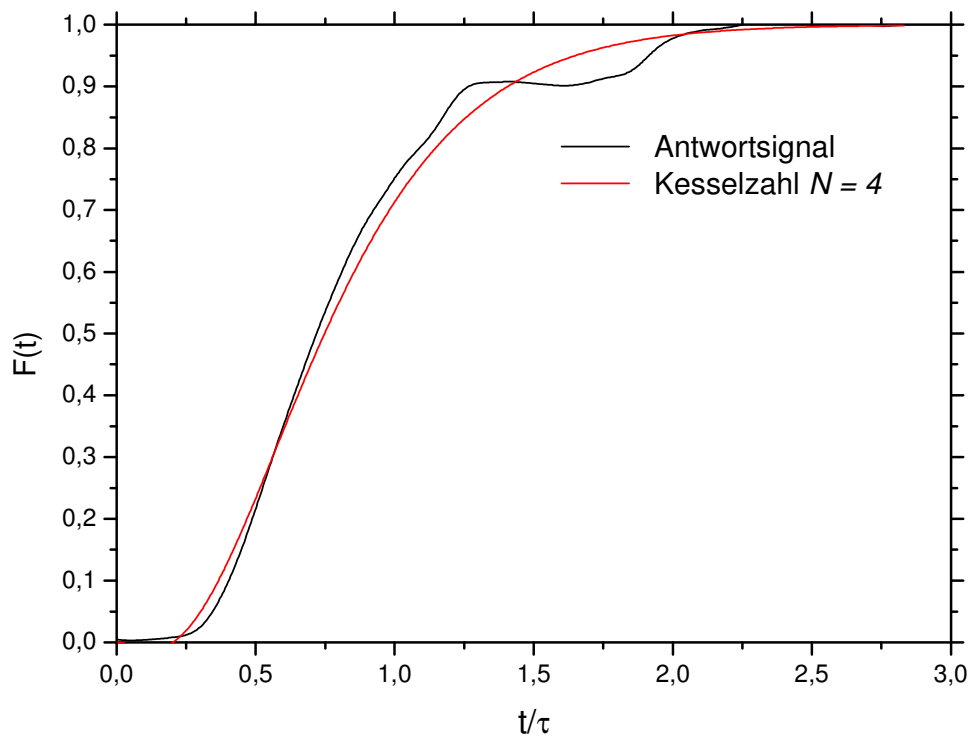


Abbildung 8: Verweilzeitsummenfunktion  $F(t)$  des Photoreaktormoduls

Durch das Variieren der Kesselzahl  $N$  kann die Verweilzeitsummenfunktion dem Antwortsignal angepasst werden und somit eine Anzahl an idealen Durchfluss-Rührkesseln ermittelt werden. In der oben stehenden Abbildung 8 ist die Verweilzeitsummenfunktion einer Kaskade mit der Kesselzahl  $N = 4$  dargestellt (rote Graph).

Man kann also bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Photoreaktormodul von dem Modell einer idealen Durchfluss-Rührkesselkaskade bestehend aus vier Kesseln ausgehen.

### **3.3 UV-Leuchtstofflampen**

Bei den eingesetzten Leuchtstofflampen handelt es sich um einen speziellen Typ von Quecksilber-Niederdruckstrahlern in Form eines Leuchtstoffröhrenpaares, bei denen die Innenseiten der Lampenröhre mit einem Lumineszenzmaterial beschichtet sind. Diese Beschichtung absorbiert die kurzwellige UV-Strahlung und emittiert längerwellige UV-Strahlung in einem relativen schmalen Bereich. Die Strahlungsausbeute ist bei diesen Lampen aber wesentlich geringer, da der Leuchtstoff – in den meisten Fällen sind dies Halogenphosphate - maximal 40% der absorbierten UV-Strahlung emittiert. Durch Änderung des Leuchtstoffes und des Aktivators kann dabei das Emissionsspektrum über einen weiten Bereich variiert werden <sup>41</sup>.

Auf Grund der aus der Energie der Bandlücke der Kristallmodifikation Anatas von  $3,3\text{ eV}$  <sup>42</sup> resultierenden Mindestenergie der benötigten Wellenlänge von  $375\text{ nm}$  werden im Rahmen dieser Arbeit Leuchtstofflampen der Fa. Philips des Typs „Cleo Compact PL-L 36W“ verwendet. Die Hauptemission dieser Lampen erstreckt sich laut Hersteller über den Wellenlängenbereich von  $315 - 400\text{ nm}$ . Das Maximum des Spektrums liegt bei  $\lambda_{\text{max}} = 355\text{ nm}$ . Diese Lampen emittieren damit in dem nach den Untersuchungen von A. Häger <sup>43</sup> sehr günstigen Bereich kurz unterhalb der Bandkante.

Die doppelröhrigen Lampen haben eine Leistungsaufnahme von  $36\text{ W}$ , eine Länge von  $42\text{ cm}$  und der Durchmesser einer Röhre beträgt  $18\text{ mm}$  <sup>38</sup>. Zur Verifikation der Herstellerangaben wurde ein Photodioden-Array-Spektrometer (PDA-Spektrometer) der Fa. UV-Technik Dr. Groebel eingesetzt. Das PDA-Spektrometer dient zur Messung des Spektrums über den Wellenlängenbereich von  $200 - 800\text{ nm}$ . Dabei gelangt das eingestrahlte Licht über einen Lichtwellenleiter zu den Photodioden. Vor dem Lichtwellenleiter befindet sich eine Ulbricht-Kugel, deren Innenraum ideal reflektierend ist, so dass auch nicht parallel eintreffendes Licht irgendwann auf den Lichtwellenleiter trifft und durch diesen zu den Photodi-

oden geleitet wird. Das PDA-Spektrometer liefert dann das Spektrum in  $[\mu W / (nm \cdot cm^2)]$  als Auftragung gegen die Wellenlänge in  $[nm]$ .

In Abbildung 9 ist die Messung des Spektrums der eingesetzten Leuchtstofflampen bei Raumtemperatur und mit einem Abstand von  $1,0\text{ cm}$  der Ulbricht-Kugel zur Lampe dargestellt.

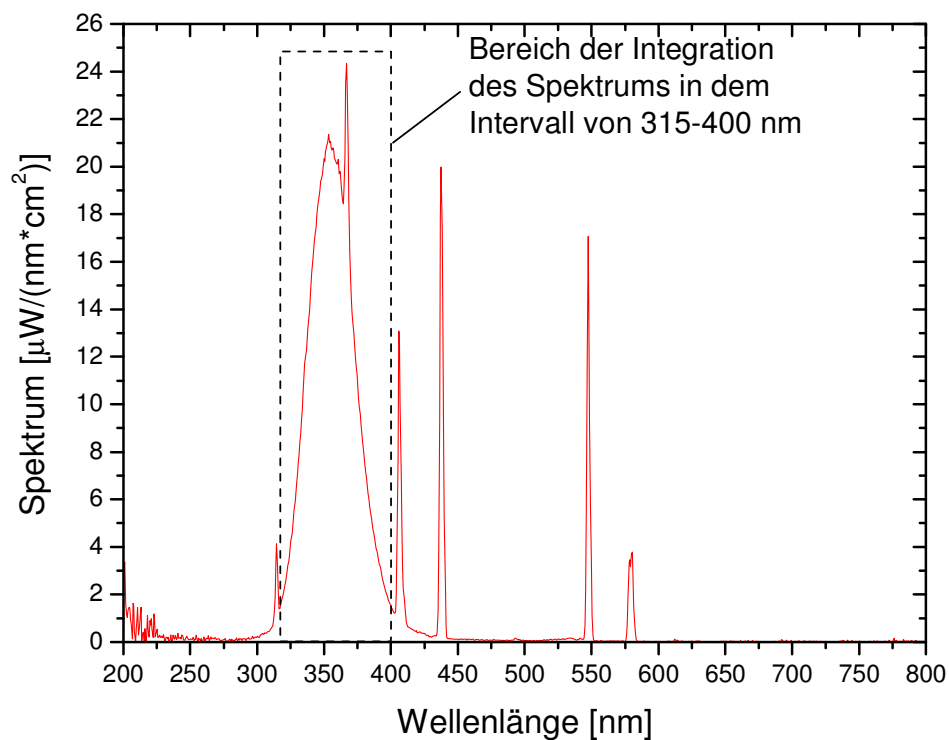


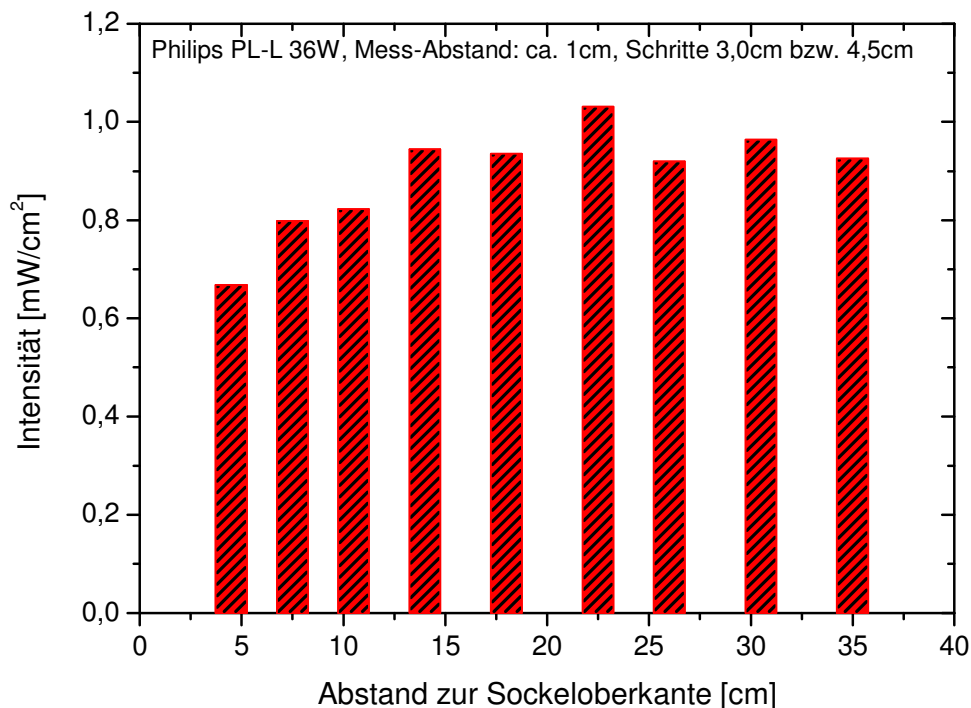
Abbildung 9: Spektrum der Leuchtstofflampe PL-L 36W als Funktion der Wellenlänge

Es zeigt sich, dass die Herstellerangabe bezüglich des Maximums der Intensität von  $\lambda_{\max} = 355\text{ nm}$  bestätigt wird. Des Weiteren ist die Quecksilberlinie bei  $\lambda = 365\text{ nm}$  deutlich zu sehen. Zu dem bestätigt die Abbildung 9 die Herstellerangabe, dass praktisch das gesamte UV-Licht in dem relativ schmalen Wellenlängen-

bereich von  $315\text{--}400\text{nm}$  emittiert wird. Wenn also im Folgenden der Einfachheit halber von der Intensität  $I$  gesprochen wird, dann entspricht diese Intensität dem Integral des Spektrums über das Intervall von  $315\text{--}400\text{nm}$ .

Die im Folgenden durchgeführten Messungen mit dem PDA-Spektrometer über die gesamte Länge des Lampenkörpers sowie die Abhängigkeit zum Abstand zur Lampe dienen ausschließlich der Vollständigkeit der Charakterisierung der Lampen, da davon ausgegangen werden kann, dass das gesamte eingestrahelte Licht verwendet wird.

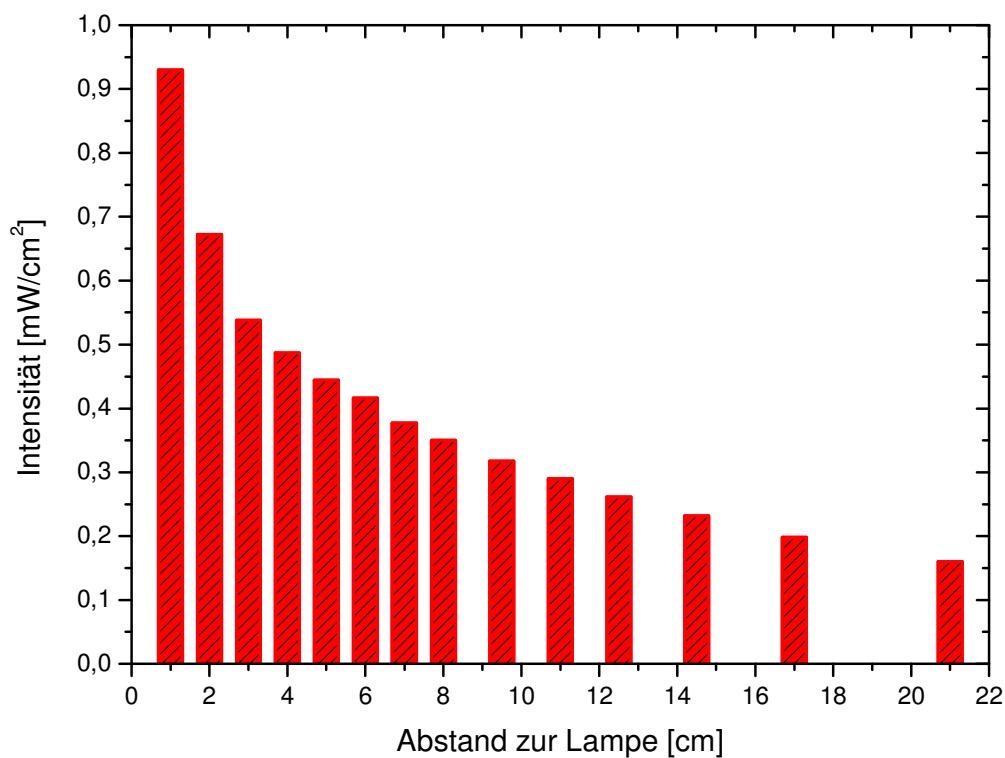
Zunächst wurde über die gesamte Länge des Lampenkörpers in Schritten von  $3,0\text{cm}$  bzw.  $4,5\text{cm}$  bei Raumtemperatur und mit einem Abstand von  $1,0\text{cm}$  der Ulbricht-Kugel zur Lampe Messungen durchgeführt, um zu überprüfen, ob sich die Intensität über die Lampenlänge ändert (s. Abbildung 10).



*Abbildung 10: Intensität der Leuchtstofflampe PL-L 36W als Funktion des Abstandes zur Sockeloberkante*

Die Abbildung 10 zeigt, dass ab einem Abstand von  $10\text{cm}$  zur Sockeloberante das Integral der Intensität unabhängig von dem Abstand zur Sockeloberkante ist.

Daraufhin wurde die Intensität in Abhängigkeit zum Abstand der Ulbricht-Kugel zur Lampe gemessen. Diese Messung wurde ebenfalls bei Raumtemperatur mit einem Abstand von  $15,0\text{cm}$  zur Sockeloberkante durchgeführt und ist in Abbildung 11 wiedergegeben.



*Abbildung 11: Intensität der Leuchtstofflampe PL-L 36W als Funktion des Abstandes der Ulbricht-Kugel zur Lampe*

In Abbildung 11 ist zu erkennen, dass der Wert der Intensität sehr stark mit zunehmendem Abstand abnimmt. So ist die Intensität bei dem Abstand von  $2,0\text{cm}$  bereits um ca. 30% geringer als bei einem Abstand von  $1,0\text{cm}$ . Dieser Zusammenhang zwischen Abstand und Intensität muss bei Plattenreaktoren, wie sie G. Völker<sup>37</sup> und N. Bredemeyer<sup>44</sup> verwenden, beachtet werden. Bei dem im Rahmen dieser Arbeit konzipierten geschlossenen Photoreaktormodul hingegen, kann davon ausgegangen werden, dass das gesamte in das Modul eingestrahlte Licht verwendet wird.

Mit den oben beschriebenen Leuchtstoffröhren der Fa. Philips wurde eine geeignete Lichtquelle gefunden. Diese Lichtquelle erfüllt mit ihrem Strahlungsmaximum von  $\lambda_{\text{max}} = 355\text{nm}$  und der Tatsache, dass praktisch das gesamte Licht im Wellenlängenbereich von  $315 - 400\text{nm}$  emittiert wird, alle Anforderungen. Trotzdem wurde eine weitere Lichtquelle untersucht.

Die technischen Entwicklungen im Bereich der LED's (Light Emitted Diode) ermöglichen das Herstellen einer Lichtquelle mit einer bestimmten Wellenlänge und einem sehr engen Wellenlängenbereich in dem das Licht emittiert wird. Zur Untersuchung der Einsatzmöglichkeiten von LED's in der Photokatalyse wurden zwei LED-Typen der Fa. Roithner Lasertechnik aus Österreich eingesetzt. Diese beiden LED's besitzen folgende Strahlungsmaxima:

Typ	RLU 370-1.7-30	$\lambda_{\text{max}} = 370\text{nm}$
Typ	RLU 375-2-30	$\lambda_{\text{max}} = 375\text{nm}$

Zur Überprüfung dieser Herstellerangaben (die Datenblätter s. Anhang 8.2) wurden wiederum Messungen mit PDA-Spektrometer über den Wellenlängenbereich von  $200 - 800\text{nm}$  durchgeführt. In der folgenden Abbildung 12 sind die aufgenommenen Spektren der zwei LED's mit ihren Strahlungsmaxima wiedergegeben.

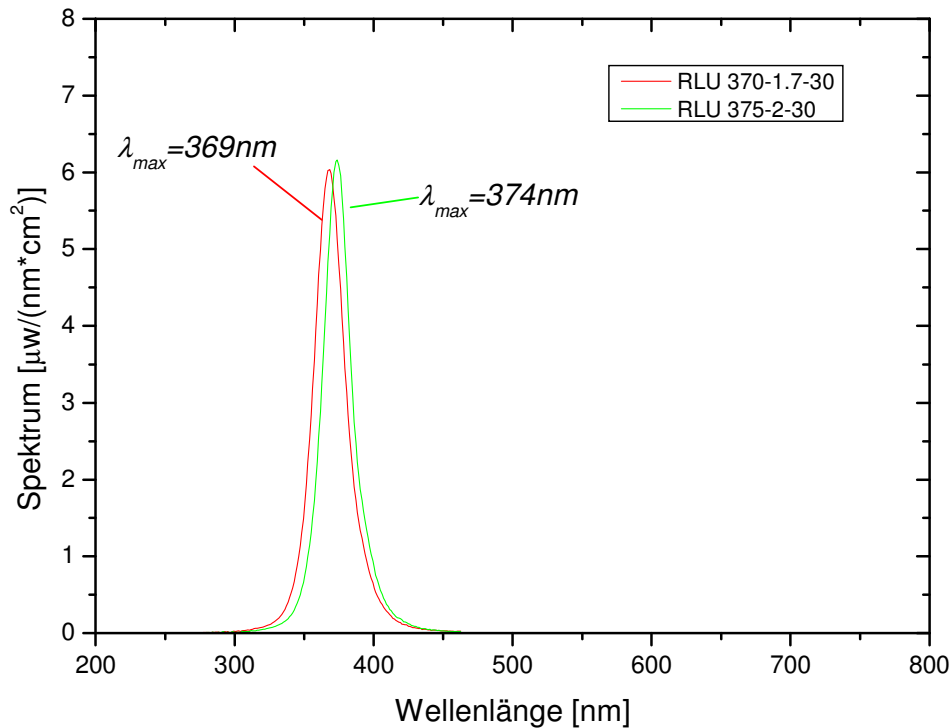
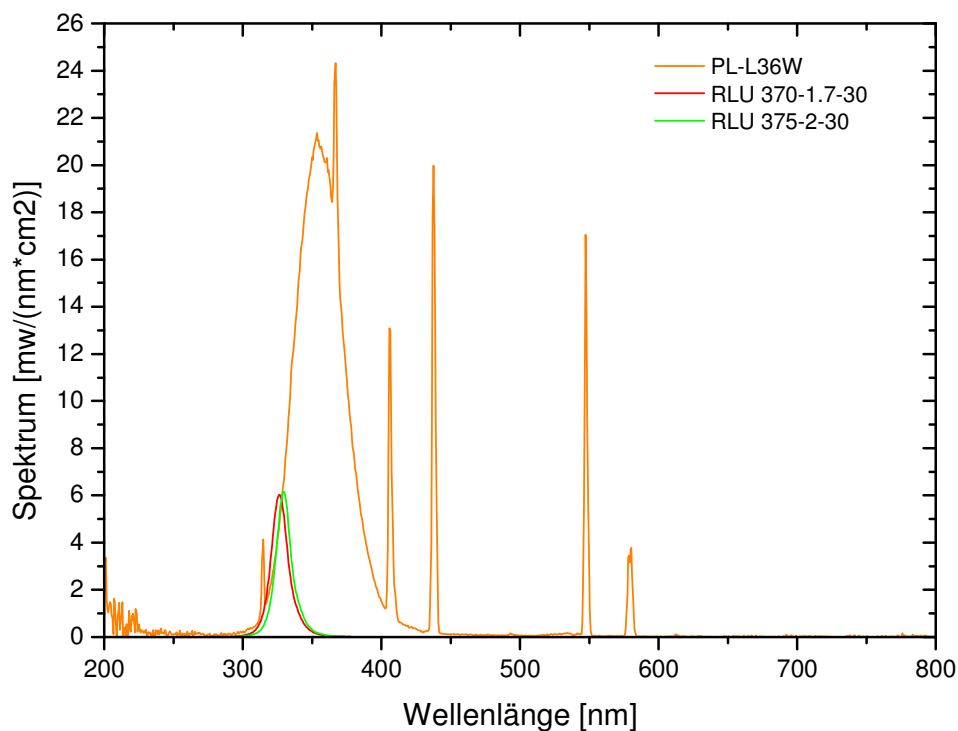


Abbildung 12: Spektrum der LED's vom Typ RLU 370-1.7-30 und vom Typ RLU 375-2-30 als Funktion der Wellenlänge

Wie in Abbildung 12 deutlich wird, werden die Herstellerangaben weitestgehend bestätigt. Zu dem ist zu sehen, dass praktisch das gesamte Licht in dem sehr engen Wellenlängenbereich von 355 – 385nm bzw. 360 – 390nm emittiert wird. Diese LED's vom Typ RLU 370-1.7-30 und vom Typ RLU 375-2-30 wurden ausgewählt, weil sie Strahlungsmaxima in dem günstigen Bereich kurz unter der Bandkante besitzen (s. Kapitel 2.3).

Man sollte also erwarten, dass die LED's geeignet sind, den Photohalbleiter Titan-dioxid für die Oxidation von Ammoniak mit Sauerstoff anzuregen. Die Untersuchungen haben aber gezeigt, dass kein messbarer Ammoniakabbau stattfindet.

Ein Grund dafür, dass mit den verwendeten LED's kein Ammoniakabbau stattfindet, könnte in der zu geringen Leistung der LED's zu finden sein. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde das aufgenommene Spektrum der Lampen des Typs PL-L 36W der Fa. Philips und die aufgenommenen Spektren der LED's zusammen aufgetragen. In der Abbildung 13 ist diese Auftragung zu sehen.



*Abbildung 13: Auftragung der Spektren der Lampe des Typs PL-L 36 der Fa. Philips und der untersuchten LED's vom Typ RLU 370-1.7-30 und vom Typ RLU 375-2-30 der Fa. Roithner Laser Technik*

In Abbildung 13 ist deutlich zu sehen, dass die Intensität  $I$  des eingestrahlteten Lichtes bei den LED's deutlich kleiner ist als bei den verwendeten Lampen. Um die Intensitäten der Lampe und der LED's vergleichen zu können, wurde die Spektren wie schon bei der Charakterisierung der Lampen über den Bereich von



315 – 400nm integriert. Die Werte der so erhaltenen Intensitäten der verwendeten Lampe und der untersuchten LED's sind in Abbildung 14 wiedergegeben.

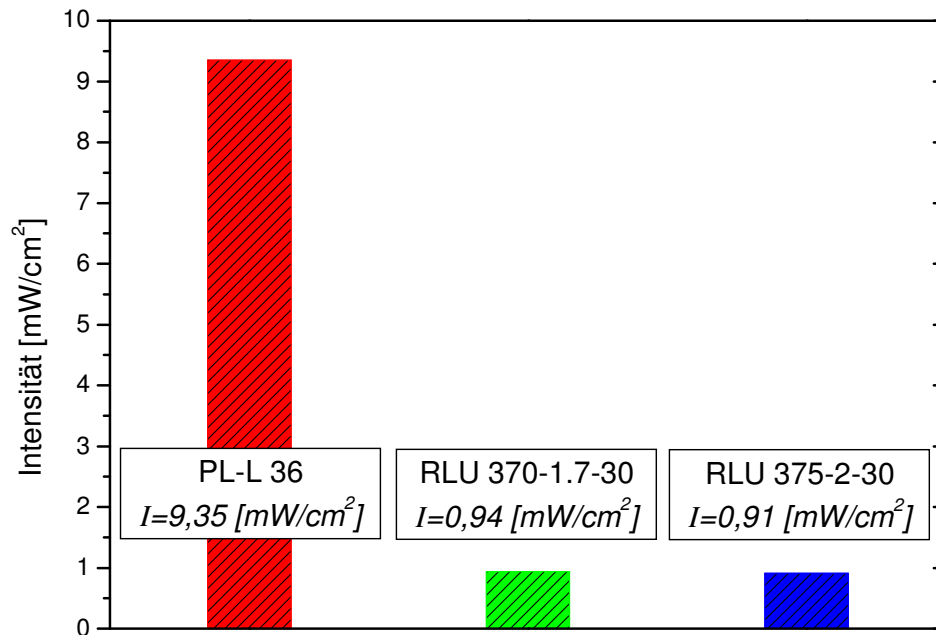


Abbildung 14: Vergleich der Intensitäten der in dieser Arbeit eingesetzten Lampen des Typs PL-L 36 der Fa. Philips und der untersuchten LED's vom Typ RLU 370-1.7-30 und vom Typ RLU 375-2-30 der Fa. Roithner Laser Technik

In Abbildung 14 ist deutlich zu sehen, dass die Werte der Intensitäten der LED's um den Faktor zehn kleiner sind als der Wert der Intensität der Lampe. Dieses kann ein Grund dafür sein, dass durch den Einsatz von LED's als Lichtquelle die photokatalytische Ammoniakoxidation mit Sauerstoff an Tiandioxid nicht messbar ist.

## 4 Ergebnisse

### ***4.1 Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit***

Zur Auslegung eines technischen Reaktors wird u.a. vorausgesetzt, dass das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz der ablaufenden Reaktion bekannt ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann dabei auf eine zu definierende geometrische Oberfläche, die Katalysatormasse oder das Katalysatorvolumen bezogen werden. Im Falle des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Photokatalysatormoduls ist es sinnvoll, das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz auf die mit Titandioxid beschichtete Oberfläche zu beziehen. Da aber die gewählte Beschichtungsmethode eine immer gleichbleibende Schichtdicke nicht gewährleistet, ist darauf zu achten, dass die bereits in Kapitel 3.1 angesprochene Mindestkatalysatormasse von  $2,5 \text{ mg/cm}^2$  Titandioxid aufgetragen wird, damit die maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden kann. Zudem wird damit gewährleistet, dass die Messungen untereinander vergleichbar sind, auch wenn das Photoreaktormodul zwischenzeitlich neu beschichtet wurde.

Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen, wurden an dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Messplatz kinetische Untersuchungen durchgeführt. Alle im folgenden beschriebenen Messreihen wurden mit  $20,0 \text{ Vol} - \%$  Sauerstoff im Zulauf durchgeführt, so dass wegen des hohen Überschusses die Sauerstoffkonzentration als konstant angesehen werden kann. Des Weiteren ist eine Zielsetzung dieser Arbeit die Entwicklung eines einsetzbaren, technischen Reaktors. Aus diesem Grund sind die Konzentrationen an Ammoniak im Zulauf sehr hoch, und die Reaktortemperaturen so gewählt, dass sie eine Auslegung des Reaktors ohne zusätzliche Temperaturregelung ermöglichen.

Zunächst wurde die Ammoniakkonzentration im Zulauf im Bereich von  $c_{\text{NH}_3}^0 = 0,282 - 0,705 \text{ mol/m}^3$  variiert und dabei die Reaktortemperatur ( $T_R = 55^\circ\text{C}$ ), der Volumenstrom ( $\dot{V} = 8,33 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ ) und die Intensität (s. Kapitel 3.3) konstant gehalten, während die Ammoniakkonzentration im Ablauf gemessen wurde. Die Ergebnisse dieser Messreihe sind in Abbildung 15 graphisch dargestellt.

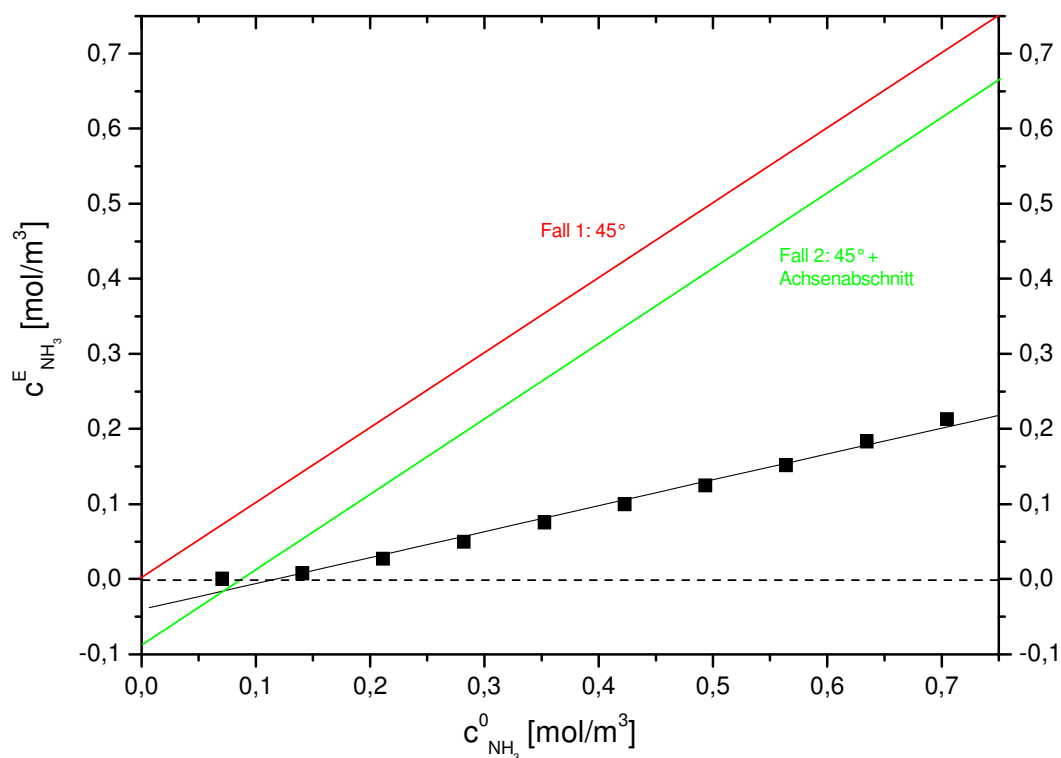


Abbildung 15: Auftragung der Ammoniakkonzentration im Zulauf gegen die Ammoniakkonzentration im Ablauf bei  $T = \text{const.}$

Es zeigt sich für die photokatalytische Ammoniakoxidation an Titandioxid unter den oben beschriebenen Bedingungen ein linearer Zusammenhang zwischen der Ammoniakkonzentration im Zulauf und der Ammoniakkonzentration im Ablauf (s. Abbildung 15).

Um nun aus diesen Messergebnissen einen möglichen Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten, wird zunächst über die gesamte Reaktionsfläche  $A_R$  bilanziert. Diese Bilanzierung ergibt für das beschriebene System folgenden Ausdruck:

$$\dot{V}(c_{NH_3}^0 - c_{NH_3}^E) = \int_A r_A dA_R \quad \text{Gl. 7}$$

Bzw.

$$c_{NH_3}^E = c_{NH_3}^0 - \frac{1}{\dot{V}} \int_A r_A dA_R \quad \text{Gl. 8}$$

Um nun einen Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten, müssen die folgende Fälle unterschieden werden:

**Fall 1:**  $r_A = 0$

Für den **Fall 1** würde eine graphische Darstellung eine Gerade ergeben, die einen Winkel von  $45^\circ$  hätte und durch den Ursprung laufen würde (s. Abbildung 15, roter Graph).

**Fall 2:**  $r_A = \text{const.}$

In diesem Fall würde sich eine Gerade ergeben, die parallel zur  $45^\circ$ -Gerade des **Fall 1** verläuft, aber die Ordinatenachse bei einem Wert kleiner Null schneiden würde (s. Abbildung 15, grüner Graph).

**Fall 3:**  $r_A \neq 0$

Eine mögliche Beschreibung dieses Falles ist der folgende Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit mit  $a_0 = const.$  und  $b_0 = const.$ :

$$r_A = a_0 + b_0 \cdot c_{NH_3}^E \quad \text{Gl. 9}$$

Zur Überprüfung der Brauchbarkeit dieses Ansatzes muss man nun berücksichtigen, dass der Reaktor modellhaft als Rührkesselkaskade bestehend aus vier Kesseln aufzufassen ist. Diese Kaskade ist schematisch in Abbildung 16 dargestellt.

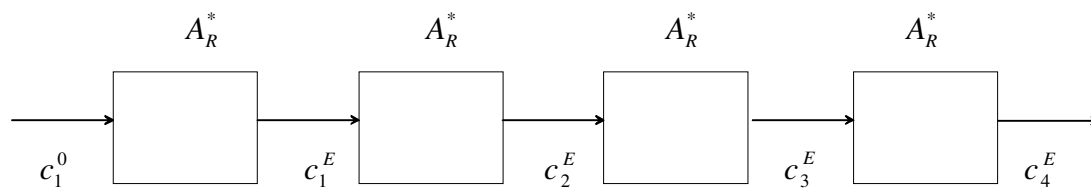


Abbildung 16: Schematische Darstellung einer Rührkesselkaskade aus vier Kesseln

Dabei kann der Volumenstrom als konstant über alle vier Kessel angesehen werden ( $\dot{V} = const.$ ). Die Reaktorfläche hingegen teilt sich gleichmäßig auf alle vier Kessel auf ( $A_R = 4 \cdot A_R^*$ ). Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich immer auf die Komponente Ammoniak. Es ergeben sich somit folgende Ausdrücke für die Bilanzen:

$$c_1^0 - c_1^E = \frac{A_R^*}{\dot{V}} (a_0 + b_0 \cdot c_1^E) \quad \text{Gl. 10}$$

$$c_1^E - c_2^E = \frac{A_R^*}{\dot{V}} (a_0 + b_0 \cdot c_2^E) \quad \text{Gl. 11}$$

$$c_2^E - c_3^E = \frac{A_R^*}{\dot{V}} (a_0 + b_0 \cdot c_3^E) \quad \text{Gl. 12}$$

$$c_3^E - c_4^E = \frac{A_R^*}{\dot{V}} (a_0 + b_0 \cdot c_4^E) \quad \text{Gl. 13}$$

Wenn weiterhin  $A_0 = \frac{A_R^*}{\dot{V}} \cdot a_0$  und  $B_0 = \frac{A_R^*}{\dot{V}} \cdot b_0$  sind, lauten die oben stehenden Ausdrücke:

$$c_1^0 = A_0 + (1 + B_0) \cdot c_1^E \quad \text{Gl. 14}$$

$$c_1^E = A_0 + (1 + B_0) \cdot c_2^E \quad \text{Gl. 15}$$

$$c_2^E = A_0 + (1 + B_0) \cdot c_3^E \quad \text{Gl. 16}$$

$$c_3^E = A_0 + (1 + B_0) \cdot c_4^E \quad \text{Gl. 17}$$

Setzt man dann noch  $C_0 = (1 + B_0)$  und die für die Konzentrationen im Zulauf der einzelnen Kessel erhaltenen Ausdrücke ein und multipliziert den Ausdruck aus, so erhält man:

$$c_1^0 = A_0 \cdot (1 + C_0 + C_0^2 + C_0^3) + C_0^4 \cdot c_4^E \quad \text{Gl. 18}$$

Durch einführen der Abkürzung  $D_0 = A_0 \cdot (1 + C_0 + C_0^2 + C_0^3)$  ergibt sich die folgende Geradengleichung:

$$c_{NH_3}^0 = D_0 + C_0^4 \cdot c_{NH_3}^E \quad \text{Gl. 19}$$

Die oben getroffene Annahme über die Konzentrationsabhängigkeitsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ist also zutreffend. Die Auftragung von  $c_{NH_3}^0$  gegen  $c_{NH_3}^E$  mit dem daraus resultierenden Achsenabschnitt und der Steigung ist in der folgenden Abbildung 17 dargestellt.

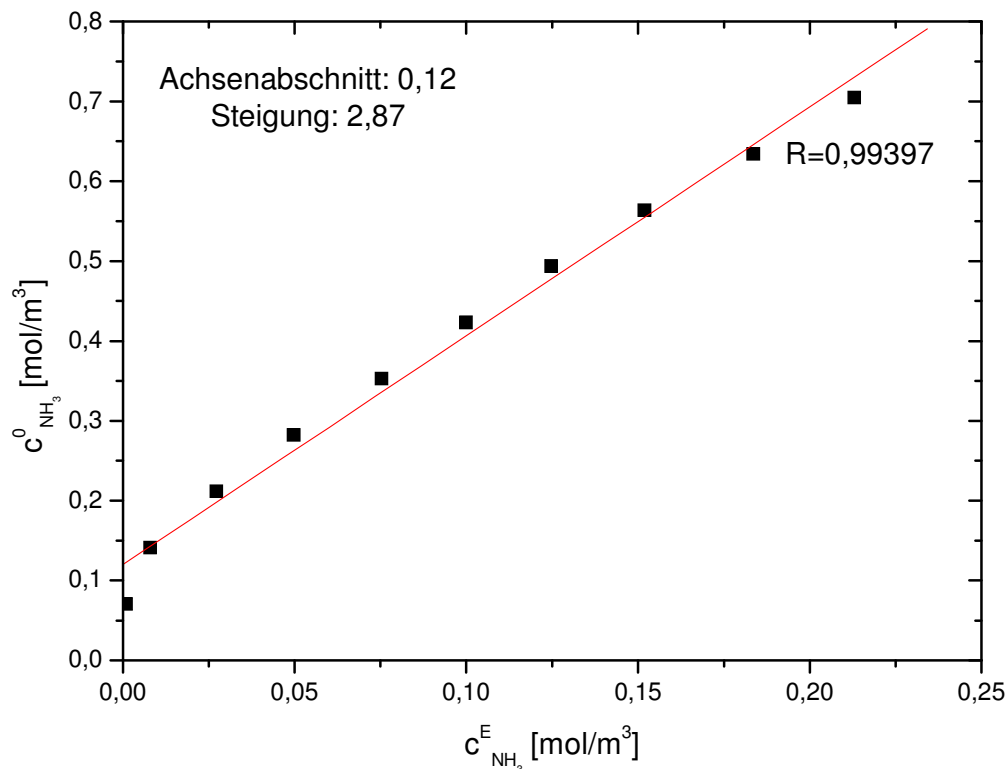


Abbildung 17: Auftragung der Ammoniakkonzentration im Zulauf gegen die Ammoniakkonzentration im Ablauf

Es ergeben sich aus dem Achsenabschnitt die Werte für  $D_0 = 0,12$  und aus der Steigung für  $C_0^4 = 2,87$  bzw.  $C_0 = 1,30$ . Daraus folgen die Werte für  $B_0 = 0,30$  und für  $A_0 = 0,02$ .

Mit  $A_0 = \frac{A_R^*}{\dot{V}} \cdot a_0$  und  $B_0 = \frac{A_R^*}{\dot{V}} \cdot b_0$  ergibt sich damit für  $a_0 = 4,09 \cdot 10^{-5}$  und für  $b_0 = 6,36 \cdot 10^{-4}$ . Mit diesen Werten für  $a_0$  und  $b_0$  folgt die in Abbildung 18 dargestellte Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit  $r_A$  gegen die Ammoniakkonzentration im Ablauf  $c_{NH_3}^E$ .

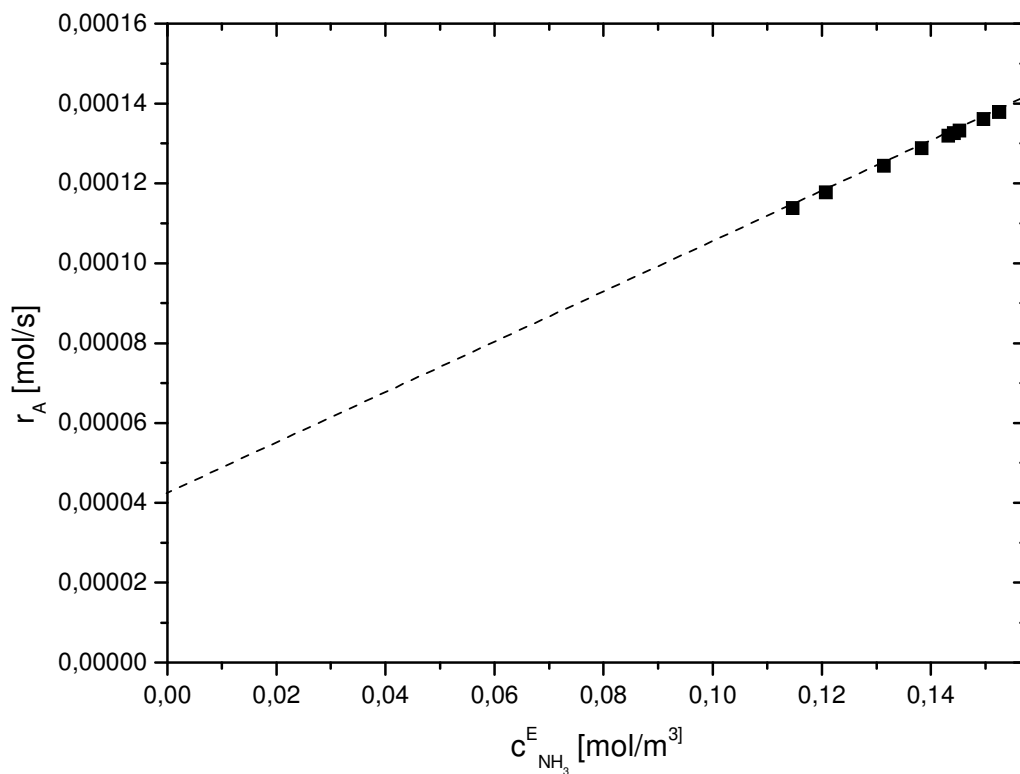


Abbildung 18: Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Ammoniakkonzentration im Ablauf

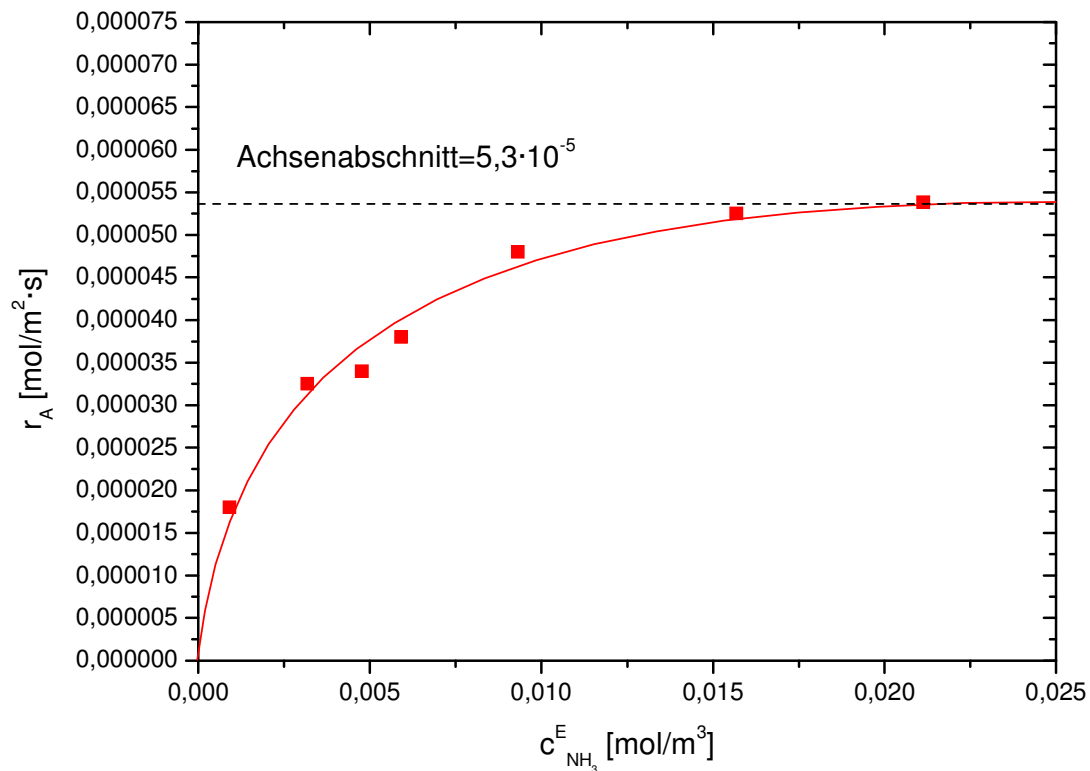


Es zeigt sich in Abbildung 18, dass der vorgeschlagene Ansatz ein brauchbares Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz ist, mit dem der photokatalytische Prozess der Ammoniakoxidation unter den gewählten Bedingungen, d. h. bei hohen Ammoniakkonzentrationen im Zulauf, beschrieben werden kann.

Die Reaktionsgeschwindigkeit für kleine Ammoniakkonzentrationen im Zulauf  $r_{A, klein}$  hat G. Völker umfassend untersucht<sup>37</sup>. Diese Untersuchungen erfolgten an einem Plattenreaktor mit einer Fläche von  $A_R = 8,0 \cdot 10^{-3} m^2$ , bei einem Volumenstrom von  $\dot{V} = 3,33 \cdot 10^{-6} m^3/s$ , bei einer Reaktortemperatur von  $T_R = 313,15 K$ , einer konstanten Intensität  $I = const.$  und der Überschusskomponente Sauerstoff, die aus diesem Grund wieder als konstant angesehen werden kann. Die Ammoniakkonzentration im Zulauf wurde über den Bereich von  $c_{NH_3}^0 = 5,3 - 16,5 \cdot 10^{-2} mol/m^3$  variiert. Es wurde folgender Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit bestätigt:

$$r_{A, klein} = \frac{a_{Völ\ ker} \cdot c_{NH_3}}{1 + b_{Völ\ ker} \cdot c_{NH_3}} \quad Gl. 20$$

Die Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Ammoniakkonzentration im Ablauf nach den Untersuchungen von G. Völker ist in Abbildung 19 dargestellt.



*Abbildung 19: Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Ammoniakoxidation für kleine Ammoniakkonzentrationen im Zulauf nach G. Völker<sup>37</sup>*

Der aus dieser Auftragung resultierende Sättigungswert beträgt  $5,3 \cdot 10^{-5}$  und liegt somit in der Größenordnung des Parameters  $a_0$  aus dem Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit für große Ammoniakkonzentrationen im Zulauf. Man kann also die Reaktionsgeschwindigkeit für hohe Ammoniakkonzentrationen im Zulauf folgendermaßen ausdrücken:

$$r_A = \frac{a_{Völ\ ker} \cdot c_{NH_3}}{1 + b_{Völ\ ker} \cdot c_{NH_3}} + b_0 \cdot c_{NH_3} \quad \text{Gl. 21}$$

In der folgenden Abbildung 20 sind nun die Reaktionsgeschwindigkeitgesetze für kleine Ammoniakkonzentrationen, für große Ammoniakkonzentrationen und das kombinierte Reaktionsgeschwindigkeitgesetz graphisch dargestellt.

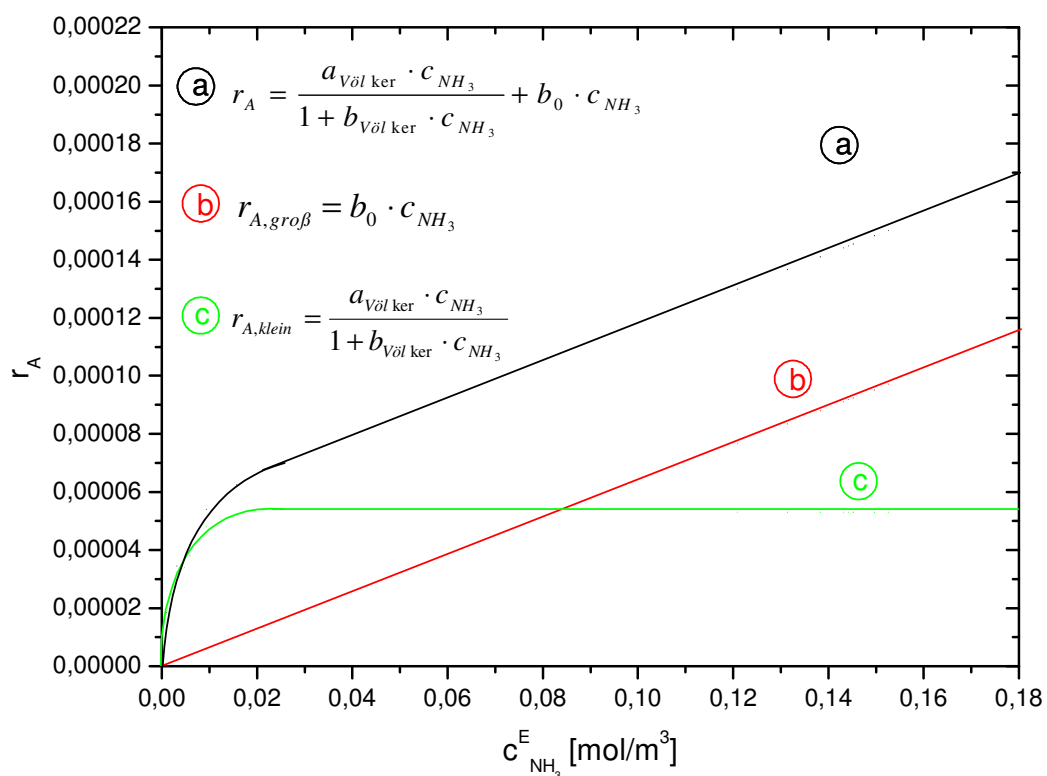


Abbildung 20: Graphische Darstellung der berechneten Reaktionsgeschwindigkeitgesetze für kleine und große Ammoniakkonzentrationen, sowie das berechnete kombinierte Reaktionsgeschwindigkeitgesetz

Es zeigt sich, dass die unterschiedlichen Ansätze für die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Ammoniakoxidation an Titandioxid bei großen und bei kleinen Ammoniakkonzentrationen im Zulauf beide für die jeweiligen Bedingungen zutreffend sind. Im Folgenden wird dieser Einfluss großer Ammoniakkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit näher untersucht.

Untersucht man den Mechanismus der photokatalytischen Ammoniakoxidation mit Sauerstoff an Titandioxid, so stellt sich schnell heraus, dass die verschiedenen Oxidationsstufen des Stickstoffs (in Abbildung 21 sind einige Oxidationsstufen sowohl der Oxide als auch der Sauerstoffsäuren des Stickstoffs dargestellt) viele Reaktionswege eröffnen.

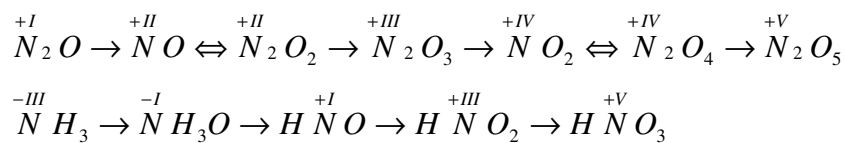


Abbildung 21: Die Oxidationsstufen einiger Stickstoffverbindungen

Die durchgeführte Untersuchung der Selektivität zeigt, dass bei der photokatalytischen Ammoniakoxidation mit Sauerstoff an Titandioxid bei großen Ammoniakkonzentrationen Stickstoffmonoxid, Distickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid (s. Tabelle 6) keine nennenswerte Rolle beim Mechanismus spielen dürften. Die Konzentration an Stickstoffdioxid am Rektorausgang liegt gar zu jederzeit unter der Nachweisgrenze.

$c_{NH_3}^0$ [mol / m <sup>3</sup> ]	0,56	0,63	0,71
$S_{NO_2}$	-	-	-
$S_{NO}$	0,0208	0,0186	0,0177
$S_{N_2O}$	0,0049	0,0046	0,0044

*Tabelle 6: Selektivität der photokatalytischen Ammoniakoxidation bezüglich der Stickstoffoxide NO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O*

Die Untersuchungen zur Kinetik zeigen, dass nicht nur der Reaktionsmechanismus nach Bodenstein<sup>45</sup> für die Oxidation von Ammoniak an mit Licht angeregtem Tiandioxid maßgebend ist. Ein weiterer möglicher Reaktionsweg für kleine Ammoniakkonzentrationen über die verschiedenen Sauerstoffsäuren ist in Abbildung 22 (dunkelgrau hinterlegt) dargestellt. Dabei reagiert die reaktive Sauerstoffspezies (s. Kapitel 2.3) mit einem adsorbierten Ammoniakmolekül zu einem Tautomeren des Hydroxylamins. Dieses Tautomer des Hydroxylamins reagiert dann mit einem weiteren reaktiven Sauerstoffatom zu Wasser und adsorbierter Hyposalpetriger Säure. Die Hyposalpetrige Säure reagiert wieder mit einem adsorbierten Tautomeren des Hydroxylamins zu Stickstoff und Wasser.

Bei diesem Reaktionsweg bilden sich aber gleichzeitig Salpetrige Säure und Salpetersäure auf der Katalysatoroberfläche. Die adsorbierten Moleküle dieser beiden Säuren sitzen auf der Oberfläche und werden nur zu einem kleinen Teil wieder abgebaut. Es entstehen „Depots“ von Sauerstoffsäuren des Stickstoffs auf der Oberfläche, die die Aktivität des Katalysators verringern.

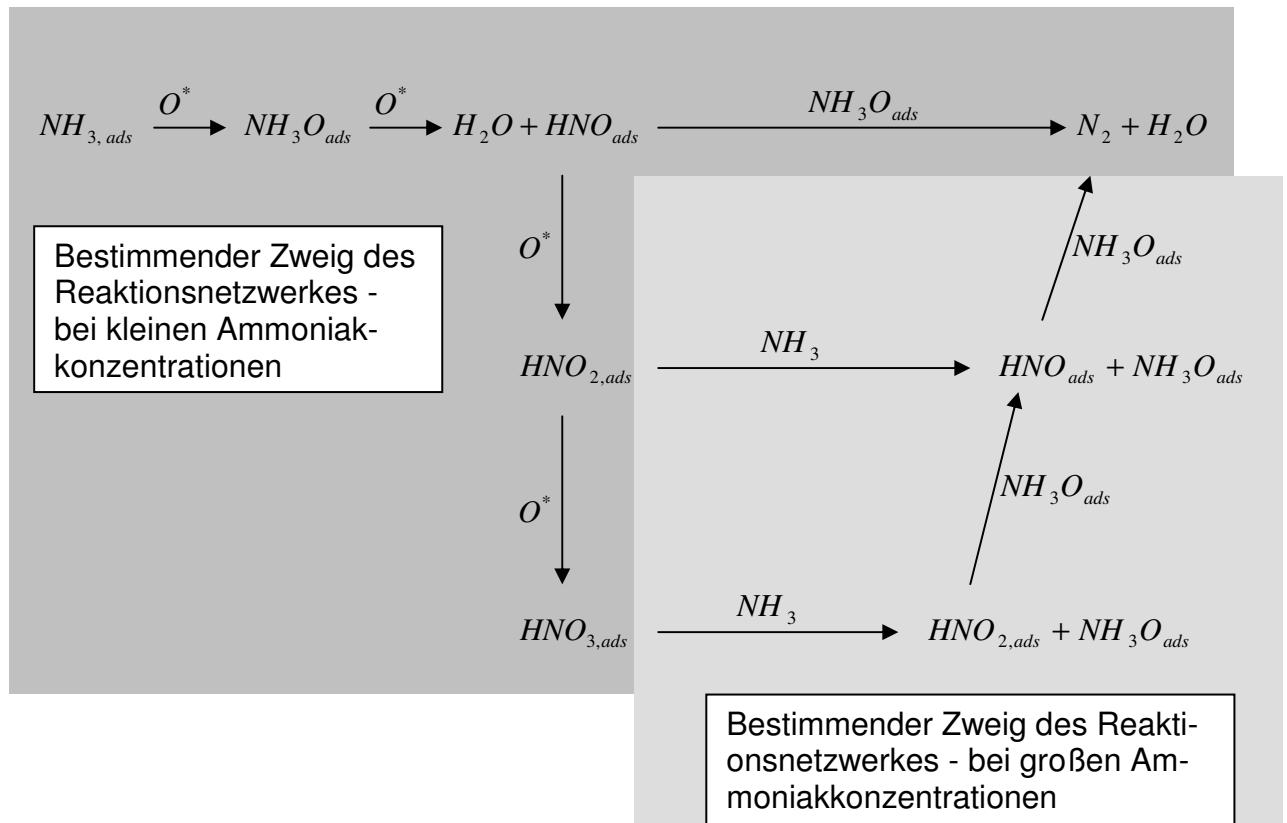
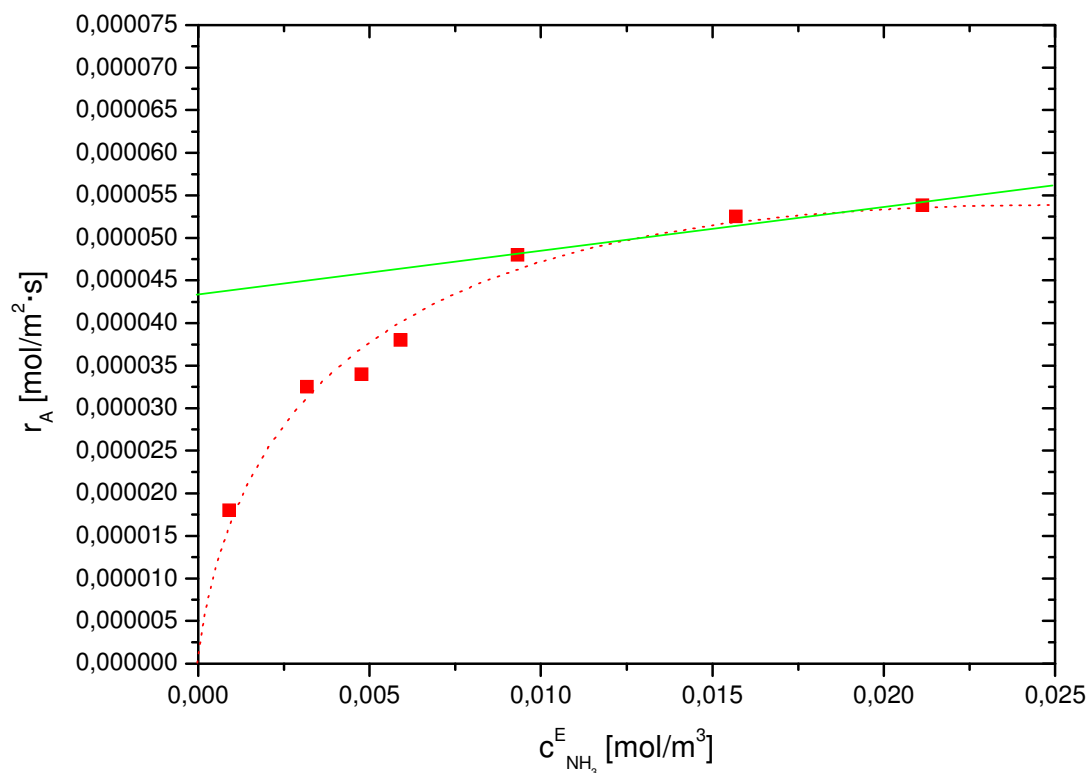


Abbildung 22: Mögliches Reaktionsnetzwerk für die photokatalytische Ammoniakoxidation an Titandioxid bei kleinen und großen Ammoniakkonzentrationen

Betrachtet man nun große Ammoniakkonzentrationen, so liegt der Verdacht nahe, dass neben dem bestimmenden Zweig des Reaktionsnetzwerkes für kleine Ammoniakkonzentrationen die sich bildenden „Depots“ zur Oxidation weiterer adsorbierter Ammoniakmoleküle genutzt werden können. Es wird also auf diesem Wege zum einen die Oxidation adsorbierter Ammoniakmoleküle durch Salpetrige Säure und Salpeter Säure stattfinden und zum anderen werden die „Depots“ mit zunehmender Ammoniakkonzentration immer kleiner und folglich die Beeinträchtigung der Aktivität des Katalysators immer geringer (Abbildung 22 (hellgrau hinterlegt)). Man muss also bei der Betrachtung des Mechanismus der photokatalytischen Ammoniakoxidation an Titandioxid das gesamte in Abbildung 22 geschilderte Reaktionsnetzwerk betrachten.

Berücksichtigt man diese Erkenntnisse bei der Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeit bei kleinen Ammoniakkonzentrationen nach G. Völker, so lässt sich die graphische Auftragung aus Abbildung 19 auch anders interpretieren.

Bei der Auftragung in Abbildung 23 erhält man keinen Sättigungswert, sondern die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit zunehmender Ammoniakkonzentration an.

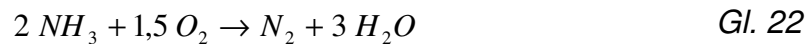


*Abbildung 23: Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Ammoniakoxidation für kleine Ammoniakkonzentrationen unter Berücksichtigung des vorgeschlagenen Mechanismus*

Aus der graphischen Auftragung in Abbildung 23 lässt sich Schlussfolgern, dass auch bei den Untersuchung von G. Völker bereits der Einfluss der zunehmenden Ammoniakkonzentration und die damit verbundene Zunahme der Reaktionsge-

schwindigkeit vorhanden ist, aber auf Grund des von G. Völker gewählten Konzentrationsbereiches eine untergeordnete Rolle spielte.

Betrachtet man nun die Thermodynamik der Oxidation von Ammoniak mit Sauerstoff bei der Standardtemperatur  $T = 298,15 \text{ K}$  und dem Standarddruck  $p = 10^5 \text{ Pa}$  gemäß der Reaktionsgleichung



so gilt für die Gleichgewichtskonstante  $K$  dieser Reaktion:

$$\ln K = -\frac{\Delta_R G^0}{R \cdot T} \quad \text{Gl. 23}$$

Dabei ist über die Gibbs-Funktion

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S \quad \text{Gl. 24}$$

der Zusammenhang zwischen der freien Enthalpie  $\Delta_R G$  und der Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$ , der Temperatur  $T$  und der Reaktionsentropie  $\Delta_R S$  gegeben.

In der folgenden Tabelle 7 sind die Werte für die Enthalpie und die Entropie aufgeführt<sup>46</sup>.



	$H \left[ \frac{kJ}{mol} \right]$	$S \left[ \frac{J}{mol \cdot K} \right]$
$NH_3$	-46,1	192,5
$H_2O$	-241,8	188,8
$O_2$	0	205,1
$N_2$	0	191,6

*Tabelle 7: Die Werte für die Enthalpie und die Entropie von Ammoniak, Wasser, Sauerstoff und Stickstoff*

Man erhält mit den Werten aus Tabelle 7 für die Standardreaktionsenthalpie der Oxidation von Ammoniak mit Stickstoff den Wert  $\Delta_R H^0 = -633,24 kJ/mol$  und mit der Gl. 24 für die Freie Standardenthalpie den Wert  $\Delta_R G^0 = -622,8 kJ/mol$ . Es handelt sich also um eine exotherme Reaktion.

Mit der freien Standardenthalpie  $\Delta_R G^0$ , der allgemeinen Gaskonstante  $R = 8,314 J/(mol \cdot K)$  und der Standardtemperatur  $T = 298,15 K$  erhält man dann mit der Gl. 23 für die Gleichgewichtskonstante den Wert  $K = 1,02 \cdot 10^{109}$ .

Es handelt sich also bei der Oxidation von Ammoniak mit Sauerstoff um eine exotherme, irreversible Reaktion.

## 4.2 Das Umsatzverhalten

Im Folgenden soll nun das Umsatzverhalten der photokatalytischen Ammoniakoxidation mit Sauerstoff an Titandioxid im oben beschriebenen Reaktionssystem untersucht werden. Dazu wird nach der Variation der Ammoniakkonzentration im Zulauf (s. Kapitel 4.1) nun die Reaktortemperatur in dem Bereich von  $T_R = 293 - 372 \text{ K}$  variiert, während die Ammoniakkonzentration im Zulauf ( $c_{NH_3}^0 = 0,4462 \text{ mol/m}^3$ ), der Volumenstrom ( $\dot{V} = 8,33 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ ) und die Lichtintensität (s. Kapitel 3.3) konstant gehalten werden. Zunächst wird der Einfluss der Temperatur im Reaktionsraum auf den Umsatz untersucht.

Einen Ausdruck für den Umsatz der photokatalytischen Ammoniakoxidation mit Sauerstoff an Titandioxid im beschriebenen Reaktionssystem erhält man durch die in Kapitel 3.2 durchgeführte Charakterisierung des Photoreaktormoduls. Dort zeigt sich, dass das Modell einer Rührkesselkaskade mit vier Kesseln angewendet werden kann. Für den Umsatz einer Rührkesselkaskade aus vier Kesseln gilt allgemein:

$$U = 1 - \frac{c_4^E}{c_1^0} \quad \text{Gl. 25}$$

Mit dem in Kapitel 4.1 beschriebenen Ausdruck für das Verhältnis des Ammoniakzulaufs zum Ammoniakablauf (Gl. 18)

$$\frac{c_4^E}{c_1^0} = \frac{1}{A_0 \cdot (1 + C_0 + C_0^2 + C_0^3) + C_0^4} \quad \text{Gl. 26}$$

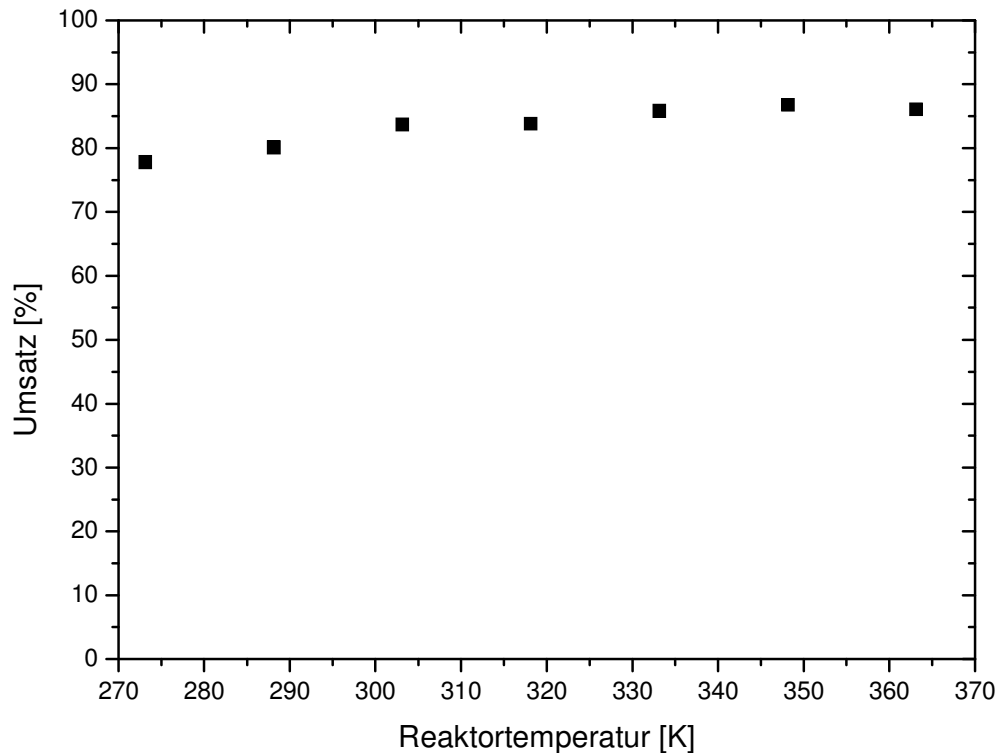
und der Abkürzung  $D_0 = A_0 \cdot (1 + C_0 + C_0^2 + C_0^3)$  ergibt sich:

$$\frac{c_4^E}{c_1^0} = \frac{1}{D_0 + C_0^4} \quad \text{Gl. 27}$$

Man erhält dann durch Einsetzen der Gl. 27 in den allgemeinen Ausdruck des Umsatzes einer Rührkesselkaskade bestehend aus vier Kesseln (s. Gl. 25) folgende Umsatzgleichung:

$$U = 1 - \left( \frac{1}{D_0 + C_0^4} \right) \quad \text{Gl. 28}$$

Der Einfluss der Temperatur im Reaktionsraum auf das Umsatzverhalten unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen ist nun in Abbildung 24 dargestellt.



*Abbildung 24: Auftragung des Umsatzes gegen die Reaktortemperatur bei konstanter Ammoniakkonzentration am Eingang ( $c_{\text{NH}_3}^0 = 0,4462 \text{ mol/m}^3$ ), konstantem Volumenstrom ( $\dot{V} = 8,33 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ ), konstanter Intensität, in einem Temperaturintervall von  $T_R = 293 - 372 \text{ K}$ .*

Die Abbildung 24 zeigt, dass der Umsatz in dem gewählten Temperaturintervall unabhängig von der Temperatur im Reaktionsraum ist.

Mit den in Kapitel 4.1 erhaltenen Werten für  $a_0 = 4,09 \cdot 10^{-5}$  und für  $b_0 = 6,36 \cdot 10^{-4}$  lassen sich Werte für  $A_0$ ,  $B_0$ ,  $C_0$  und  $D_0$  ermitteln. Da  $D_0$  und  $C_0$  die Betriebsparameter subsumieren, lässt sich der Umsatz mit der Gl. 28 stets vorhersagen.

In der folgenden Tabelle 8 sind die Werte für  $A_0$ ,  $B_0$ ,  $C_0$  und  $D_0$  bei Variation des Volumenstroms wiedergegeben. Des Weiteren sind die aus diesen Werten berechneten und die tatsächlich gemessenen Umsätze wiedergegeben.

Volumenstrom [m <sup>3</sup> /s]	$A_0$	$B_0$	$C_0=(1+B_0)$	$D_0$	Umsatz berechnet	Umsatz gemessen
$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,06429	0,99979	1,99979	0,96419	0,94103	0,743
$2,92 \cdot 10^{-5}$	0,05511	0,85696	1,85696	0,70037	0,92058	0,629
$3,33 \cdot 10^{-5}$	0,04822	0,74984	1,74984	0,53862	0,89913	0,69
$3,75 \cdot 10^{-5}$	0,04286	0,66653	1,66653	0,43173	0,87723	0,679
$4,17 \cdot 10^{-5}$	0,03858	0,59988	1,59988	0,35701	0,85525	0,705
$4,58 \cdot 10^{-5}$	0,03507	0,54534	1,54534	0,30244	0,83348	0,675
$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,03215	0,4999	1,4999	0,26116	0,81211	0,675
$5,42 \cdot 10^{-5}$	0,02967	0,46144	1,46144	0,22905	0,79126	0,658
$5,83 \cdot 10^{-5}$	0,02755	0,42848	1,42848	0,20346	0,77103	0,677

*Tabelle 8: Werte für  $A_0$ ,  $B_0$ ,  $C_0$  und  $D_0$  sowie die dazugehörigen gemessenen Umsätze (bei  $c_{NH_3}^0 = 0,4462 \text{ mol/m}^3$ ,  $T_R = 327,15 \text{ K}$ ,  $\dot{V} \neq \text{const.}$ ) und mit Gl. 28 berechneten Umsätze*

Trägt man die berechneten und gemessenen Umsätze gegeneinander auf, so sollten diese auf der roten 45°-Linie liegen. Die Auftragung ist in der folgenden Abbildung 25 dargestellt.

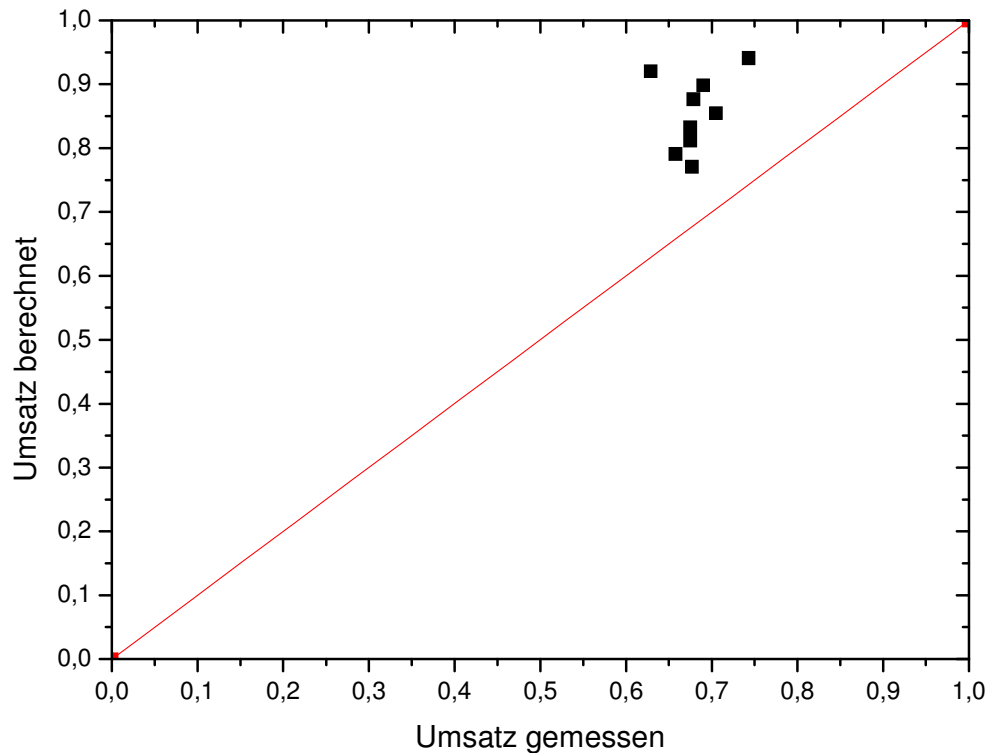


Abbildung 25: Auftragung der gemessenen Umsätze (bei  $c_{\text{NH}_3}^0 = 0,4462 \text{ mol/m}^3$ ,  $T_R = 327,15 \text{ K}$ ,  $\dot{V} \neq \text{const.}$ ) gegen den berechneten Umsatz (s. Tabelle 8)

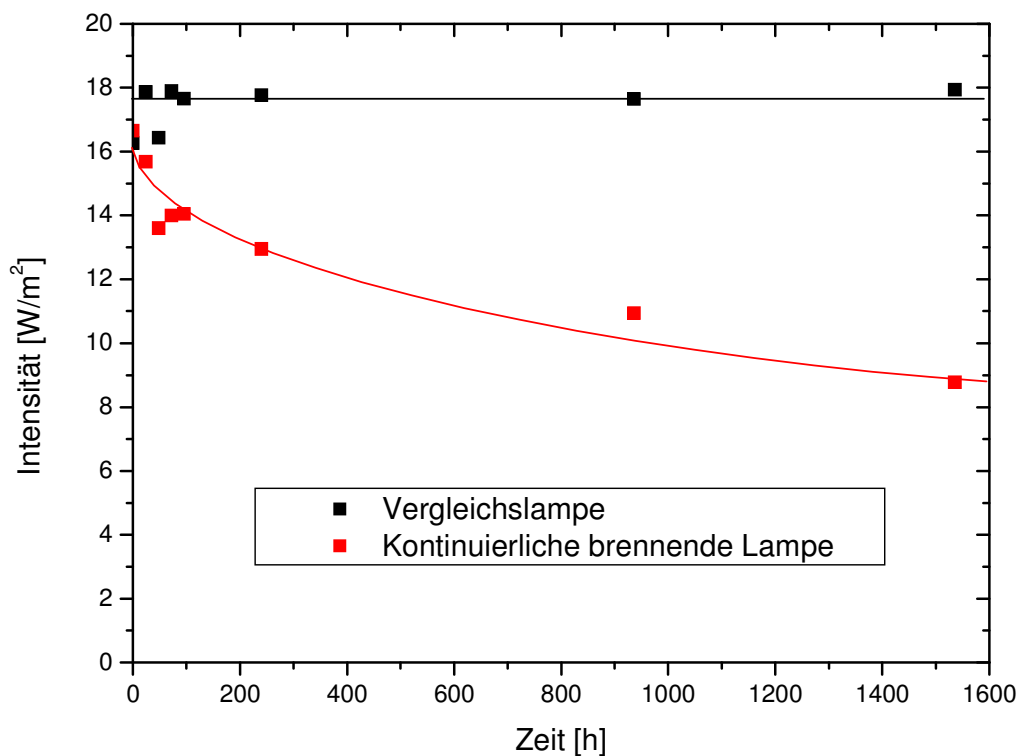
Aus der Abbildung 25 wird deutlich, dass der gemessene Umsatz nicht mit dem berechneten Umsatz übereinstimmt. Im Folgenden soll nun die Ursache für diese Abweichung untersucht werden.

Eine mögliche Ursache für die Abweichung ist, dass entgegen den bisherigen Annahmen die Lampen einer „Alterung“ unterliegen, d.h. dass die Intensität der eingesetzten Lampen mit der Zeit abnimmt.

Um diese Annahme zu überprüfen, ist eine Messung der Intensität der verwendeten Lampen über einen Zeitraum von über zwei Monaten durchgeführt worden.

Zwei Lampen brannten kontinuierlich über den gesamten Zeitraum. Aus den gemessenen Intensitäten dieser beiden Lampen wird dann der Mittelwert gebildet und gegen die Zeit aufgetragen (s. roter Graph, Abbildung 26).

Um Vergleichswerte zu den so erhaltenen Intensitäten zu bekommen, wurde jeweils direkt zur Messung der kontinuierlich betriebenen Lampen eine „Vergleichslampe“ angeschaltet und nach der Messung wieder ausgeschaltet. Bei dieser „Vergleichslampe“ wurde ebenfalls die Intensität bestimmt (s. schwarzer Graph Abbildung 26). Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der folgenden Abbildung dargestellt.



*Abbildung 26: Auftragung der Messung der Intensität der verwendeten Lampen bei kontinuierlichem Betrieb über einen Zeitraum von zwei Monaten sowie der Messung der Intensität einer „Vergleichslampe“*

Die Abbildung 26 macht deutlich, dass die Intensität der kontinuierlich betriebenen Lampe mit der Zeit abnimmt. Die Intensität der „Vergleichslampe“ hingegen über den gesamten Zeitraum konstant ist. Man kann also sagen, dass die Lampen „altern“ und es gilt nun mehr

$$I \neq \text{const} \qquad \text{Gl. 29}$$

Eine mögliche Beschreibung dieser „Alterung“ der Lampen kann analog dem Zerfallsgesetz durch folgende Annahme erfolgen:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\alpha t} \qquad \text{Gl. 30}$$

In dieser „Alterungsfunktion“ beschreibt  $I_0$  die bei erstmaliger Verwendung der Lampe vorhandene Intensität, also die Intensität bei  $t=0$ . Während  $I(t)$  die Abhängigkeit der Intensität von der Zeit beschreibt, also die tatsächlich emittierte Intensität zum Zeitpunkt  $t$ .

Durch Logarithmierung der Gl. 30 erhält man

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\alpha \cdot t \qquad \text{Gl. 31}$$

bzw. die Geradengleichung

$$\ln I = \ln I_0 - \alpha t \qquad \text{Gl. 32}$$



Diese Geradengleichung liefert über den Achsenabschnitt den Logarithmus der Intensität zum Zeitpunkt  $t = 0$  und über die Steigung den Wert für  $\alpha$ . Die Auftragung von  $\ln(I)$  gegen die Zeit  $t$  ist in der Abbildung 27 dargestellt ist:

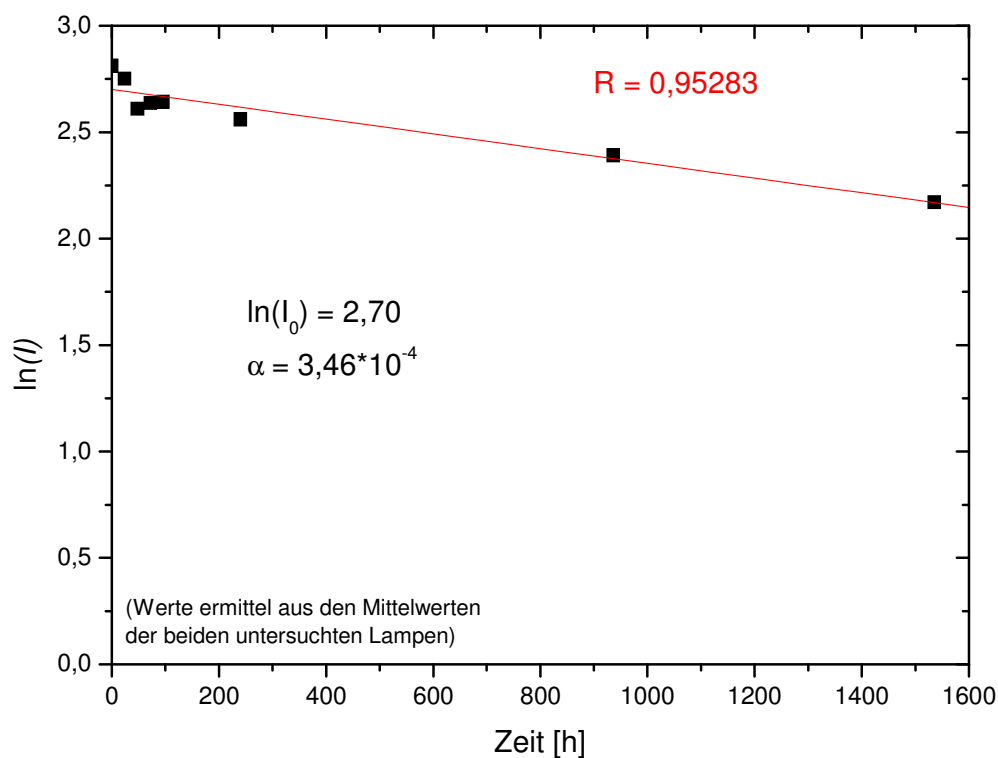


Abbildung 27: Auftragung des Logarithmus der Intensität gegen die Zeit (s. Gleichung)

Die in Abbildung 27 dargestellte durch lineare Regression erhaltene Gerade (Regressionskoeffizient  $R = 0,95283$ ) ist der Beweis für die durch Gleichung erfolgte Annahme zur Beschreibung der „Alterung“ der Lampen.

Aus der Auftragung in Abbildung 27 ergeben sich die folgenden Werte für den Logarithmus der Intensität und für  $\alpha$ :

$$\ln(I_0) = 2,70 \quad ; \quad \alpha = 3,46 \cdot 10^{-4}$$

Der reziproke Wert von  $\alpha$  gibt die Lebensdauer der verwendeten Lampen an. Sie beträgt  $1/\alpha = 2890h$ .

In Abbildung 25 wird das Ausmaß des Einflusses der „Alterung“ der Lampen auf den Umsatz deutlich. Bevor dieser Einfluss nun aber genauer untersucht wird, muss zunächst ausgeschlossen werden, dass es zu einer Dunkelreaktion, d.h. zu einer Ammoniakoxidation auf der Katalysatoroberfläche, ohne dass diese mit Licht aktiviert wird, kommt. Dazu wurde eine Messung bei einer Reaktortemperatur von  $T_R = 327,15 K$ , einem Volumenstrom von  $\dot{V} = 5,0 \cdot 10^{-5} m^3 / s$  und einer Ammoniakkonzentration am Eingang von  $c_{NH_3}^0 = 0,214 mol / m^3$  durchgeführt. Während der gesamten Messung waren die Lampen ausgeschaltet. Das Gasgemisch wurde zunächst über den Bypass am Reaktor vorbei geleitet. Anschließend wurde dieses Gasgemisch durch den Reaktor geleitet und die Ammoniakkonzentration am Reaktorausgang gemessen. Diese Messergebnisse sind in Abbildung 28 dargestellt.

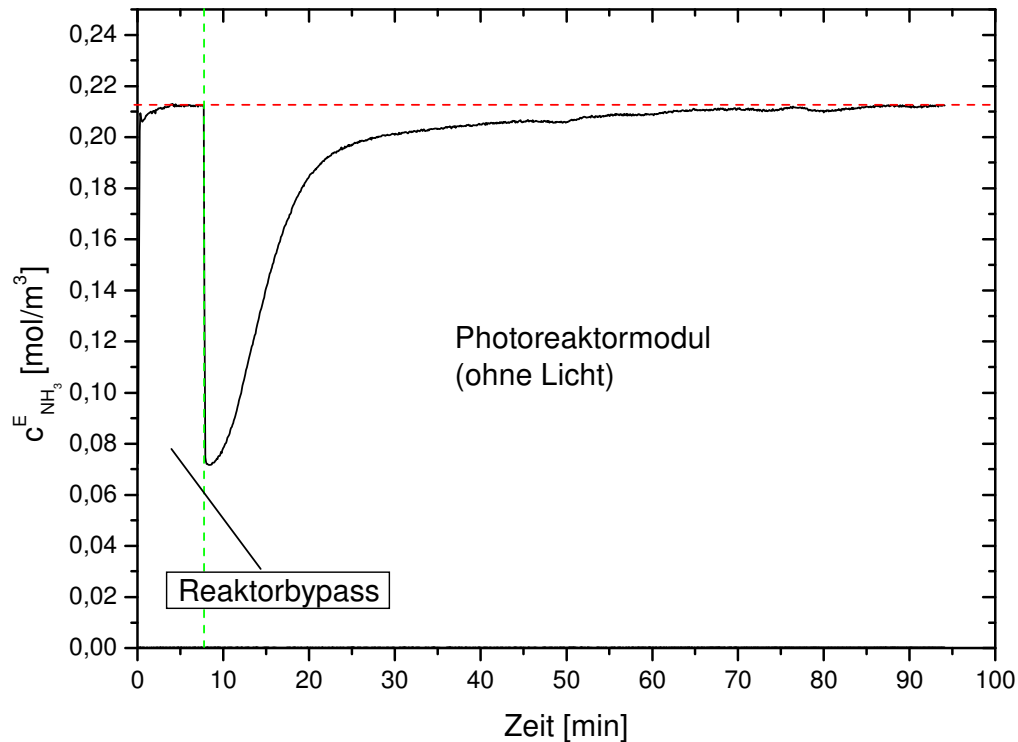


Abbildung 28: Auftragung der Ammoniakkonzentration am Reaktorausgang bzw. am Bypassausgang, um eine Dunkelreaktion auszuschließen

In Abbildung 28 sieht man deutlich, dass die eingestellte Ammoniakkonzentration am Reaktoreingang von  $c_{\text{NH}_3}^0 = 0,214 \text{ mol/m}^3$  auch am Reaktorausgang gemessen wird, nach dem sich das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat. Folglich kann eine Dunkelreaktion ausgeschlossen werden.

Da in Abbildung 26 gezeigt wurde, dass  $I = I(t)$  gilt, soll im folgenden der Einfluss der Intensität auf den Umsatz näher untersucht werden. Dazu wurde eine Messreihe mit konstanter Ammoniakkonzentration im Zulauf von  $c_{\text{NH}_3}^0 = 0,446 \text{ mol/m}^3$ ,

einer konstanten Reaktortemperatur von  $T_R = 55^\circ\text{C}$  und einem konstanten Volumenstrom von  $\dot{V} = 8,33 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$  bei sich verändernder Intensität durchgeführt. Da die Intensität einer der verwendeten Lampen nicht verändert werden kann, erfolgt die Variation der Intensität in dem eine, zwei oder alle drei Lampen eingeschaltet werden. Die „Alterung“ der Lampen kann für diese Messung vernachlässigt werden, da die Dauer der Messung unter  $36 \text{ h}$  liegt und somit erheblich kleiner als  $1/\alpha = 2890 \text{ h}$  ist. In Abbildung 29 sind der Umsatz und die jeweilige Anzahl eingeschalteter Lampen dargestellt. Zusätzlich folgt aus der Erkenntnis, dass es keine Dunkelreaktion gibt (s. Abbildung 28), dass in dem Fall, dass alle Lampen ausgeschaltet sind, der Umsatz gleich Null ist.

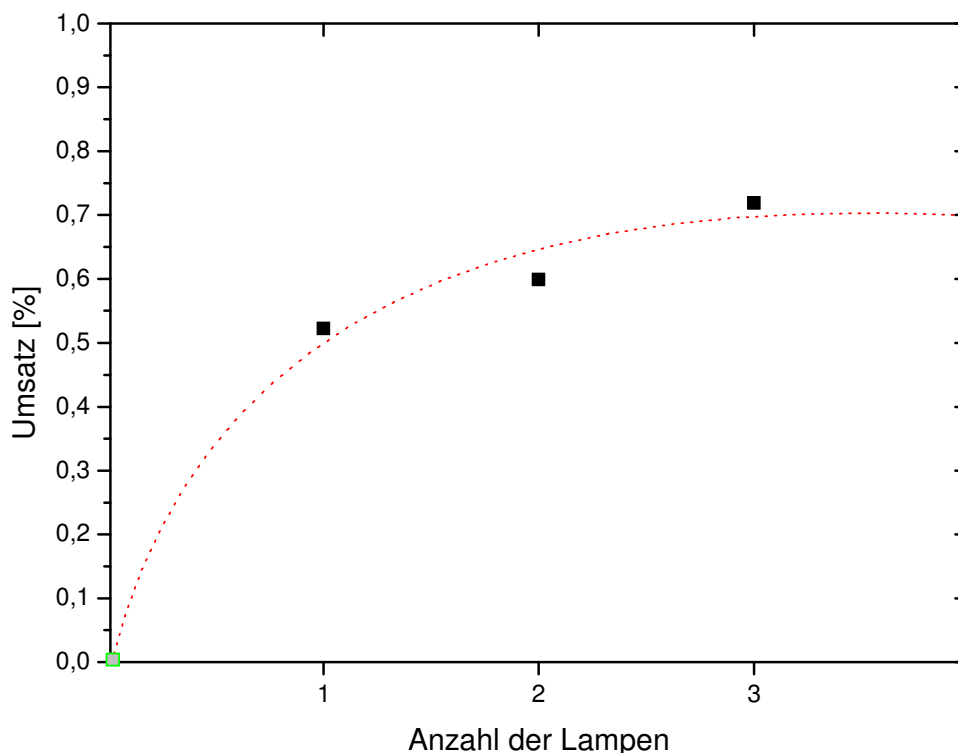


Abbildung 29: Einfluss der Intensität auf den Umsatz in Form von eingeschalteten Lampen

Die Abbildung 29 macht deutlich, dass ein nicht linearer Zusammenhang zwischen dem Umsatz und der Intensität besteht. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 29 durch die rotgepunktete Linie angedeutet. Des Weiteren bestehen zwischen dem Ausdruck für den Umsatz

$$U = 1 - \left( \frac{1}{D_0 + C_0^4} \right) \quad \text{Gl. 33}$$

und den in Kapitel 4.1 eingeführten Parametern  $a_0$  und  $b_0$  die Zusammenhänge:

$$A_0 = \frac{A_R^*}{\dot{V}} \cdot a_0 \quad \text{Gl. 34}$$

$$B_0 = \frac{A_R^*}{\dot{V}} \cdot b_0 \quad \text{Gl. 35}$$

bzw.

$$D_0 = A_0 \cdot (1 + C_0 + C_0^2 + C_0^3) \quad \text{Gl. 36}$$

$$C_0 = (1 + B_0) \quad \text{Gl. 37}$$

Geht man nun davon aus, dass die beiden Parameter  $a_0$  und  $b_0$  linear von der Intensität  $I$  abhängen

$$a_0 \sim I$$

$$b_0 \sim I$$

so ist zu erwarten, dass zwischen der Intensität und dem Umsatz ein nichtlinearer Zusammenhang besteht, obwohl die Reaktionsgeschwindigkeit als lineare Funktion von  $I$  angenommen wurde.

Unterstellt man nun, dass mit der oben angenommenen Intensitätsabhängigkeit die Parameter  $a_0$  und  $b_0$  nicht zeitkonstant sind, sondern den Beziehungen

$$a = a_0 \cdot e^{-\alpha t} \quad \text{Gl. 38}$$

$$b = b_0 \cdot e^{-\alpha t} \quad \text{Gl. 39}$$

folgen, so gilt:

$$A = A_0 \cdot e^{-\alpha t} \quad \text{Gl. 40}$$

$$B = B_0 \cdot e^{-\alpha t} \quad \text{Gl. 41}$$

wobei  $\alpha$  der oben eingeführte Alterungsparameter ist.

Bei den nun folgenden Experimenten wurde die jeweilige Betriebsdauer der verwendeten Lampen kontinuierlich registriert. Somit kann auch die zeitliche Änderung der Parameter  $A$  und  $B$  verfolgt werden. Da die Dauer der Durchführung einer Messung stets klein gegen die Lebensdauer  $1/\alpha$  war, kann man für eine gegebene Messung von konstanten  $A$  und  $B$  ausgehen. Da die Lampen zwischen

zwei Messungen nicht ausgeschaltet wurden, war unter Umständen bei der jeweils folgenden Messung mit neuen Werten für  $A$  und  $B$  zu rechnen ( Werte für  $A$  und  $B$  s. Tabelle 9).

Zur Festlegung von  $A_0$  und  $B_0$  wurden jene Werte benutzt, die aus der Messreihe für die Konzentrationsabhängigkeit ermittelt wurden. Dieses ist zulässig, weil die Dauer dieser Messreihe  $50 h$  nicht überstieg und damit wiederum klein gegen die Lebensdauer  $1/\alpha$  ist. Von da an wurde die Betriebsdauer der Lampen registriert.

In der folgenden Tabelle 9 sind nun die registrierten Betriebsstunden  $t_B$ , die Betriebsparameter  $A, B, C$  und  $D$  sowie die gemessenen und mit den Betriebsstunden berechneten Umsätze aufgeführt.

$t_B [h]$	$A$	$B$	$C$	$D$	Umsatz gemessen	Umsatz berechnet
2544	0,02502	0,38916	1,38916	0,15014	0,677	0,653
3072	0,01732	0,26935	1,26935	0,08532	0,675	0,663
2064	0,021	0,3265	1,3265	0,1138	0,658	0,626
2208	0,02027	0,31524	1,31524	0,10785	0,705	0,691
1752	0,02205	0,34283	1,34283	0,12275	0,675	0,656
1800	0,02001	0,31123	1,31123	0,10578	0,690	0,726
1488	0,02001	0,31119	1,31119	0,10576	0,679	0,675
1584	0,01896	0,2949	1,2949	0,09752	0,743	0,762
1128	0,02014	0,31318	1,31318	0,10676	0,629	0,660

*Tabelle 9: Werte für  $A, B, C$  und  $D$  sowie die dazugehörigen gemessenen Umsätze (bei  $c_{NH_3}^0 = 0,4462 \text{ mol/m}^3$ ,  $T_R = 327,15 \text{ K}$ ,  $\dot{V} \neq \text{const.}$ ) und mit den registrierten Betriebsstunden berechneten Umsätze*

Die gemessenen Umsätze und die mit den registrierten Betriebsstunden berechneten Umsätze sind in Abbildung 30 gegeneinander aufgetragen. Dabei wurde zur

Verdeutlichung, analog der Abbildung 25, wiederum eine 45°-Linie (rote Linie) eingezeichnet.

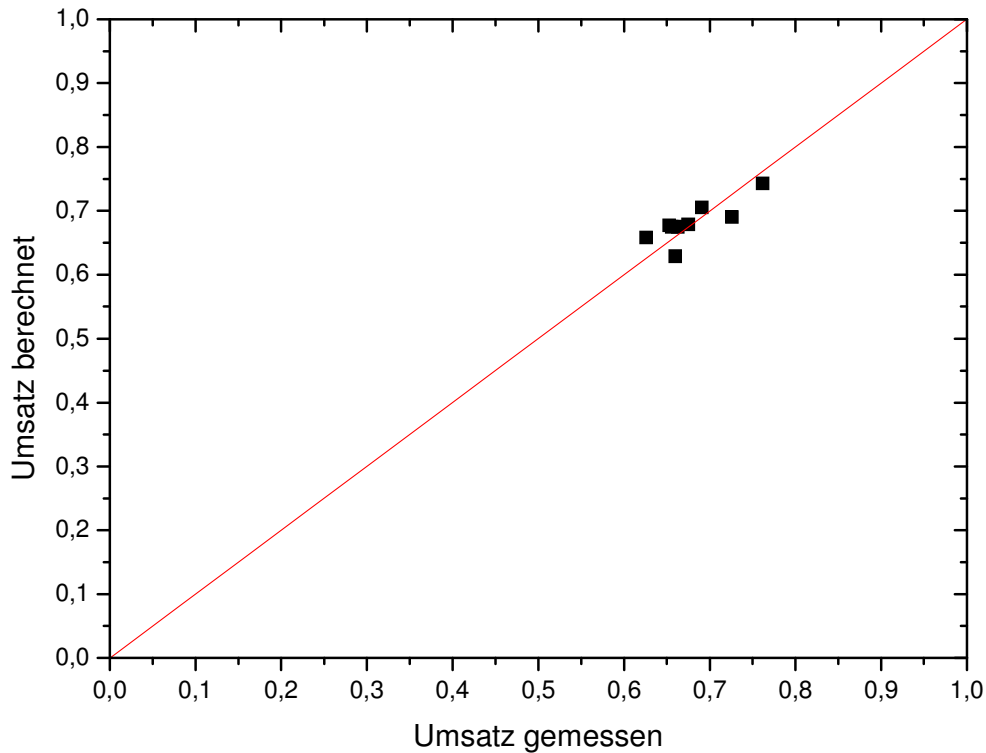


Abbildung 30: Auftragung der gemessenen Umsätze (bei  $c_{\text{NH}_3}^0 = 0,4462 \text{ mol/m}^3$ ,  $T_R = 327,15 \text{ K}$ ,  $\dot{V} \neq \text{const.}$ ) gegen die mit den registrierten Betriebsstunden berechneten Umsätze (s. Tabelle 9)

Die Abbildung 30 macht deutlich, dass unter Berücksichtigung des Einflusses der „Alterung“ der Lampen auf den Umsatz, dieser hinreichend genau mit dem Ausdruck

$$U = 1 - \left( \frac{1}{D_0 + C_0^4} \right) \quad \text{Gl. 42}$$



berechnet werden kann.

Wenn also die folgenden Parameter bekannt sind:

- Katalysatorfläche
- Ammoniakkonzentration im Zulauf
- „Alterungsparameter“ der Lampen
- Betriebsdauer der Lampen

lässt sich der Umsatz für die photokatalytische Ammoniakoxidation mit Sauerstoff an Titandioxid für das beschriebene System des Photokatalysatormoduls vorhersagen.

Vorausgesetzt dass der in Kapitel 3.3 beschriebene Lampentypus eingesetzt wird, kann man den Reaktor bzgl. der oben genannten Parameter so auslegen, dass der vorhergesagte Umsatz den Anforderungen genügt und kann in dieser Auslegung die „Alterung“ der Lampen, also die nachlassende Intensität der Lampen, berücksichtigen.

## 5 Technische Realisierung

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse über die photokatalytische Ammoniakoxidation mit Sauerstoff an Titandioxid im beschriebenen Photokatalysatormodul zeigten zum ersten mal, dass eine technische Realisierung möglich erscheint. Denn obwohl es, wie in Kapitel 1 bereits erwähnt, zahlreiche Untersuchungen und Veröffentlichungen hinsichtlich der Kinetik und des Reaktionsmechanismus gibt, existiert bisher keine technische Anwendung der Photokatalyse<sup>10,11,12</sup>.

Das eine technische Anwendung möglich erscheint, liegt insbesondere an den im Rahmen dieser Arbeit festgestellten hohen Reaktionsgeschwindigkeit und der guten Selektivität. Es ist also von wirtschaftlichem Interesse die schadstofffreie, photokatalytische Ammoniakoxidation an Titandioxid zu realisieren.

Dazu wurde zunächst Kontakt mit der Fa. Franz Kaminski Waggonbau GmbH aus Hameln aufgenommen. Als mittelständisches Unternehmen der Bahnzulieferindustrie ist die Fa. Franz Kaminski Waggonbau GmbH auf dem Gebiet der Produktion und Instandhaltung von Eisenbahn-, Kessel- und Güterwagen tätig. Dazu gehört neben der Innenreinigung von Chemie- und Mineralölkesselwagen auch die Entgasung von Druckgaskesselwagen. Die Fa. Franz Kaminski Waggonbau GmbH gewinnt einen Grossteil ihrer Kunden dadurch, dass sie einen Komplettservice von der Reinigung über die Reparatur hin zur Instandsetzungen und Durchführungen der wiederkehrenden Prüfungen nahezu aller Kesselwagen durchführen kann. Als ein weiteres Marktsegment eröffnet sich durch die technische Realisierung der Photokatalyseeinheit die Reinigung/ Entgasung und somit auch die Übernahme der Folgearbeiten von flüssigem Ammoniak transportierenden Druckgaskesselwagen.

In Kapitel 5.1 werden zunächst die Anforderungen, die aus der Zusammenarbeit mit der Fa. Franz Kaminski Waggonbau GmbH resultieren, erläutert. Anschließend wird das Photokatalysatormodul vom Labormaßstab auf die Anforderungen des

technischen Einsatzes hin modifiziert. Diese Modifikationen und technischen Details sowie die Änderungen, die beim Bau der technischen Realisierung erforderlich waren, werden Kapitel 5.2 erläutert. In Kapitel 5.3 erfolgt die Auslegung der Photokatalyseeinheit der technischen Realisierung.

### 5.1 Beschreibung der Anforderungen an die technische Realisierung der photokatalytischen Ammoniakoxidation

Die Anforderung an die technische Realisierung der photokatalytischen Ammoniakoxidation ergeben sich zum einen aus den wirtschaftlichen Gesichtspunkten, gefordert von der Fa. Franz Kaminski Waggonbau GmbH, zum anderen aus den technischen Gegebenheiten und baulichen Vorgaben von Druckgaskesselwagen.

Im Folgenden soll zunächst auf die technischen Gegebenheiten und baulichen Vorgaben von Druckgaskesselwagen eingegangen werden. Neben den Ausmaßen und der Erscheinung (s. Abbildung 31) sind auch die Anordnung der Anschlüsse zu beachten.

In Abbildung 31 ist eine stark vereinfachte Skizze eines Druckgaskesselwagens mit den entscheidenden technischen Details und Ausmaßen wiedergegeben.

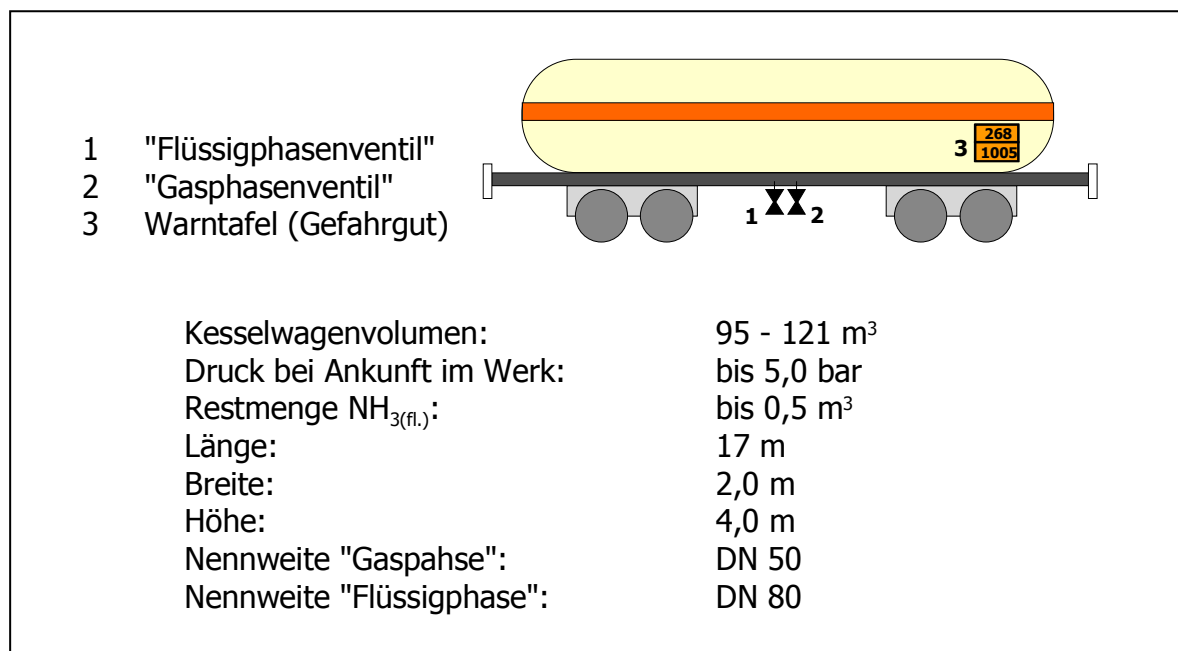


Abbildung 31: Skizze eines Druckgaskesselwagens mit technischen Details

Auf Grund der baulichen Gegebenheiten des Kesselwagens ist eine restlose Entleerung nahezu unmöglich. Der Normalfall sieht sogar so aus, dass ein Druckgaskesselwagen, der als geleert der Fa. Franz Kaminski Waggonbau GmbH zu läuft, immer noch einen Rest von bis zu  $0,5 \text{ m}^3$  flüssiges Ammoniak beinhaltet. Mit diesem Ladegutrest, zusammen mit dem aus dem Dampfdruck des Ladegutes resultierenden Druckes des Kesselwagens, der sehr stark von der Temperatur abhängt, erhält man die Menge Ammoniakgas, die in einer geforderten Zeit durch die photokatalytische Ammoniakoxidation zu Stickstoff und Wasser oxidiert werden soll. Im Folgenden ist ein Beispiel eines Druckgaskesselwagens, wie er bei der Fa. Franz Kaminski Waggonbau GmbH zu läuft, mit typischen Größen für den Druck und für die Menge an Ladegutrest aufgeführt.

<b>Beispiel:</b>			
Kesselwagenvolumen:	$120 \text{ m}^3$		
Druck des Kesselwagens	$2,0 \text{ bar}$		
Außentemperatur:	$20^\circ\text{C} (293,15 \text{ K})$	→	$240 \text{ m}^3$
Ladegutrest $\text{NH}_{3(l)}$ :	$0,2 \text{ m}^3$	→	$196 \text{ m}^3$
<hr/>			
Volumen $\text{NH}_{3(g)}$			<b><math>436 \text{ m}^3</math></b>

Mit der Anforderung seitens der Fa. Franz Kaminski Waggonbau GmbH an die Photokatalyseeinheit, dass ein Druckgaskesselwagen im Durchschnitt in fünf Arbeitstagen „drucklos“ sein soll, ergibt sich aus dieser Rechnung ein Volumenstrom

an Ammoniak, aus dem sich wiederum die Auslegung und der Aufbau der Photokatalyseeinheit ergibt.

Die Anordnung der einzelnen Komponenten, vom Kesselwagen bis zum Lüfter soll zunächst schematisch dargestellt werden. In den darauffolgenden Kapiteln werden dann die Konzeption und die Auslegung der Photokatalyseeinheit beschrieben.

Die Unterbringung der Photokatalyseeinheit mit all ihren Bauteilen erfolgt in einem handelsüblichen Schiffscontainer, der neben ein Gleis positioniert wurde. Der Anschluss des Kesselwagens an die Photokatalyseeinheit erfolgt über einen chemisch beständigen Druckschlauch. Direkt an der Containeraußenwand befindet sich ein Ventil, um die Ammoniakzufuhr auch von außerhalb des Containers stoppen zu können. In der folgenden Abbildung 32 ist nun schematisch der Anschluss eines Kesselwagens an die Photokatalyseeinheit dargestellt.

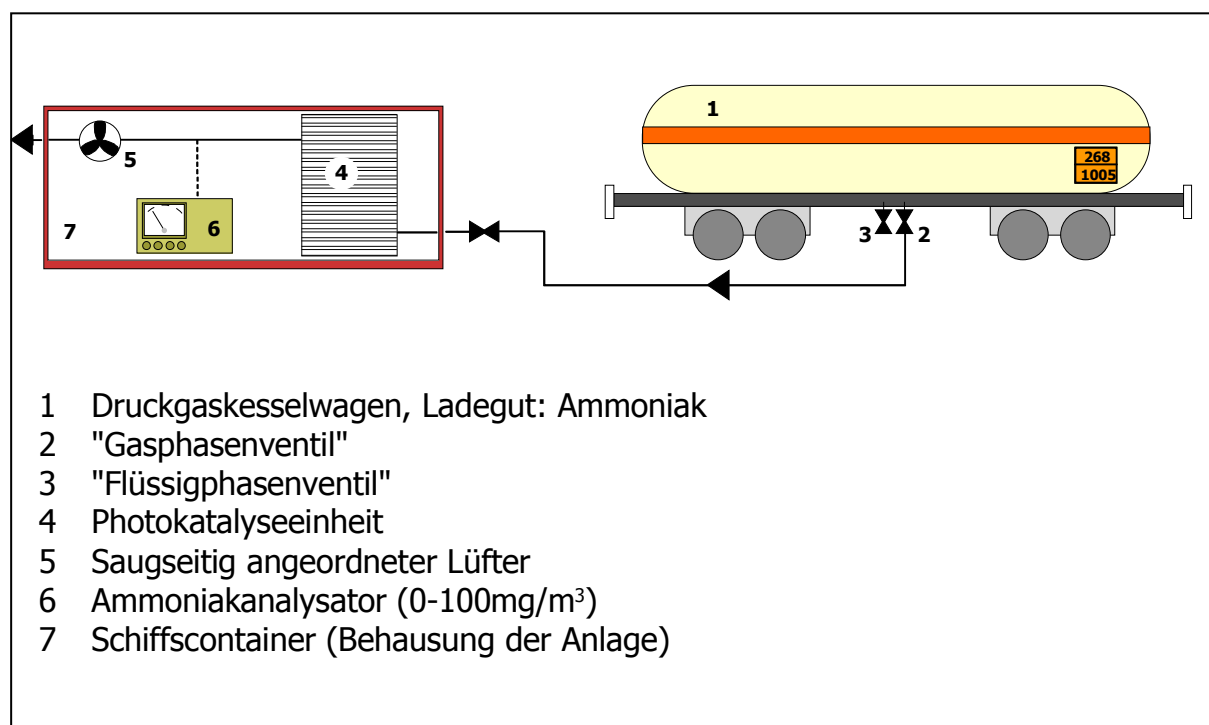


Abbildung 32: Skizze der photokatalytischen Ammoniakoxidation im technischen Maßstab bei der Fa. Franz Kaminski Waggonbau GmbH

Nach dem die Verbindung des Rohgases zu der dafür vorgesehenen Behausung gemäß der Abbildung 32 hergestellt wurde, erfolgt innerhalb der Behausung die genaue Dosierung des Ammoniakgases über einen Massendurchflussregler der Fa. Brooks in einem Bereich von  $0 - 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ . Da die Oxidation des Ammoniaks nur in Gegenwart eines Überschusses an Sauerstoff erfolgt, wird ebenfalls über Massendurchflussregler der Fa. Brooks Pressluft im Bereich von  $0 - 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$  entsprechend dem geforderten Verhältnis zudosiert.

Durch den vorhandenen Überschuss an Sauerstoff ist die Sauerstoffkonzentration als konstant anzusehen, es gilt also  $c_{O_2} = \text{const.}$ . Für den Fall der Photokatalyse-einheit und den dort vorkommenden hohen Ammoniakkonzentrationen kommen zu diesen Erkenntnissen noch die Auflagen der Anlagen- bzw. Arbeitssicherheit hinzu. So darf es innerhalb der Photokatalyseeinheit nicht zur Bildung eines explosionsfähigen Gasgemisches kommen. Ein Ammoniak-Luft-Gemisch ist ab einem Ammoniakanteil von  $15,0 \text{ Vol} - \%$  explosionsfähig ist. Damit sich das Gasgemisch innerhalb der Photokatalyseeinheit nicht immer an dieser Grenze zum Explosionsfähigen befindet, wird ein festes Verhältnis von  $10,0 \text{ Vol} - \%$  Ammoniak über die Massendurchflussregler eingestellt.

Der saugseitig angeordnete Lüfter (s. Abbildung 32, **5**) ist so eingestellt, dass der Lüfter stärker saugt, als Gasgemisch über die Massendurchflussregler in die Anlage gegeben wird, so dass eventuell auftretende Undichtigkeiten kein Entweichen von Ammoniak und somit keine Belastung der in der Behausung der Photokatalyseeinheit arbeitenden Person zur Folge hat.

Zwischen der Photokatalyseeinheit und dem Lüfter befindet sich ein Ammoniakanalysator der Fa. IM Environmental Equipment Germany GmbH, der jede Minute die Ammoniakkonzentration in der Abluft misst. Da der Behördliche Grenzwert von  $30 \text{ mg}/\text{m}^3$  Ammoniak nicht überschritten werden darf <sup>47</sup>.

## ***5.2 Aufbau der Photokatalyseeinheit***

Mit den in Kapitel 5.1 beschriebenen Anforderungen an die technische Realisierung der photokatalytischen Ammoniakoxidation mit Sauerstoff an Titandioxid und den Ergebnissen aus den Untersuchungen im Labormaßstab (s. Kapitel 4) wurde die im folgenden beschriebene Anlage im technischen Maßstab konzipiert. Zunächst werden die Unterschiede bei der technischen Realisierung im Vergleich zur Laboranlage erläutert. Anschließend wird an Hand einiger Fotografien der Gesamtaufbau geschildert und auf Besonderheiten eingegangen.

Bei der Laboranlage – dem Photokatalysatormodul – wurde die Zuführung des Rohgases über vier Einlässe realisiert (s. Kapitel 3.2). Der Volumenstrom des Rohgases wird also vor dem Eintritt in den Reaktionsraum geteilt und verweilt im Reaktionsraum über die Länge einer Lampe, bevor der Austritt über ebenfalls vier Auslässe erfolgt. Bei der technischen Realisierung – der Photokatalyseeinheit – erfolgt wiederum eine Teilung des Volumenstroms vor dem Eintritt in den Reaktionsraum. Aber im Gegensatz zur Laboranlage dient die Teilung des Volumenstroms bei der technischen Realisierung nicht der homogenen Verteilung des Rohgases im Reaktionsraum sondern der Zuführung des Rohgases in die zehn Unter-einheiten der Photokatalyseeinheit. Auf dem Foto 2 ist diese Teilung des Volumenstroms zu sehen.

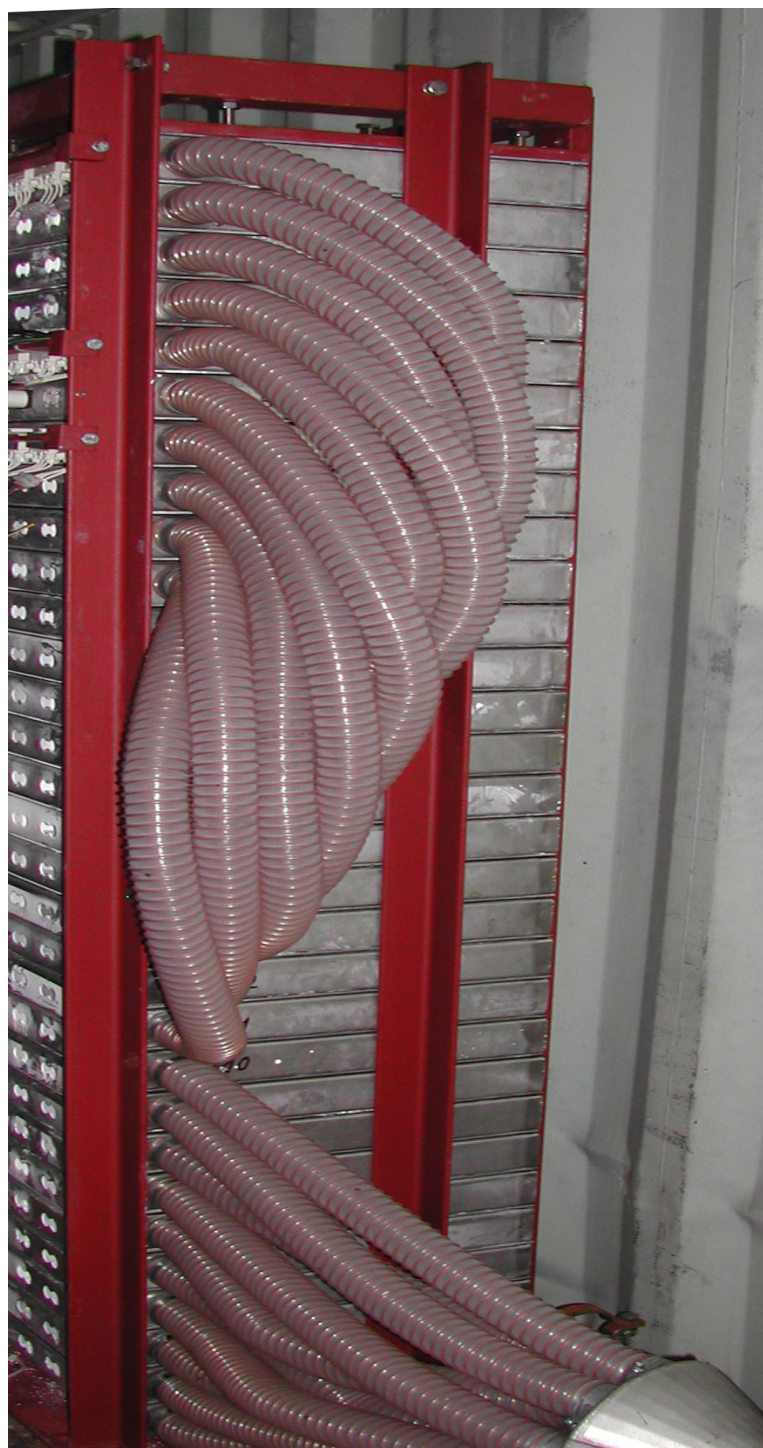




*Foto 2: Teilung des Volumenstroms auf die einzelnen Untereinheiten*

In dem auf Foto 2 zu sehenden trichterförmigen Volumenstromverteiler ist aus Gründen der gleichmäßigen Verteilung auf die einzelnen Untereinheiten ein statischer Mischer installiert.

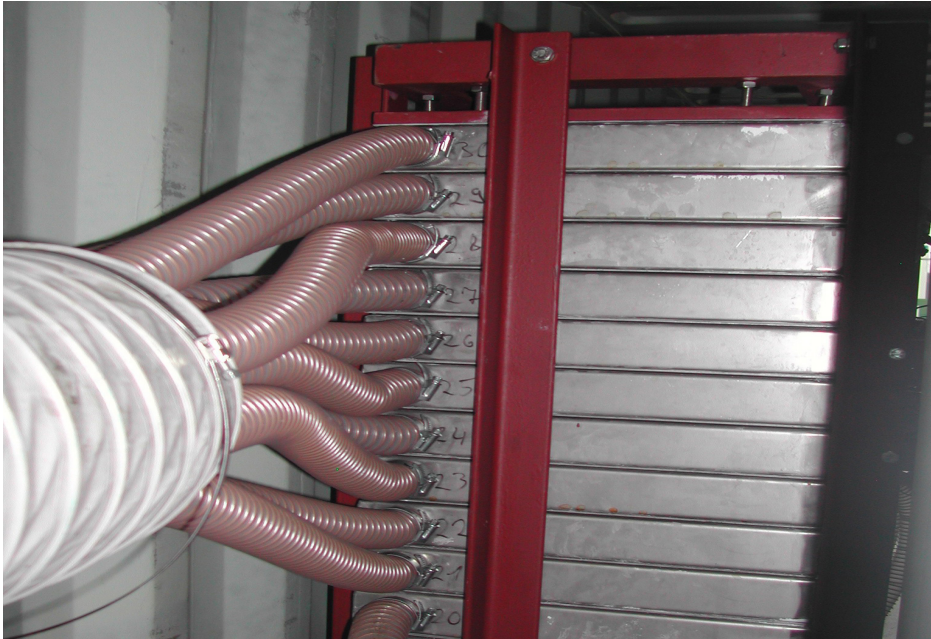
Nach der Teilung des Gesamtvolumenstroms auf zehn Teilvolumenströme wird je ein Teilvolumenstrom durch eine Untereinheit geleitet. Eine Untereinheit besteht aus drei Einzeleinheiten. Über den Rohgasauslass der ersten Einzeleinheit gelangt das Gas über den Einlass in die zweite Einzeleinheit und aus dem Auslass dieser zweiten gelangt das Gas in die dritte Einzeleinheit. Auf Foto 3 ist der Weg der über Schläuche geleiteten Teilvolumenströme zu sehen.



*Foto 3: Der Weg der über Schläuche geleiteten Teilvolumenströme*

Auf Foto 3 ist ebenfalls der Rahmen zu sehen, der die Einzeleinheiten in ihrer horizontalen Lage fixiert. Neben der horizontalen Fixierung presst der Rahmen die Einzeleinheiten vertikal aufeinander und sorgt so für die Dichtigkeit der Photokatalyseeinheit. Da die Einzeleinheiten untereinander nicht verschraubt sind, müssen die Dichtungen zwischen den Einzeleinheiten über die Pressung durch den Rahmen für die Dichtigkeit sorgen. Dafür wurden die Dichtungen der Photokatalyseeinheit, im Gegensatz zu den Dichtungen der Laboranlage, weicher gewählt. Der Härtegrad der Dichtungen der Photokatalyseeinheit ist *35 Shore* und die Dichtungen sind *4 mm* stark, so dass die auf Grund der Größe und der Verarbeitung unweigerlich auftretenden Verformungen der Gehäuse der Einzeleinheiten ausgeglichen werden.

Nach der Teilung des Volumenstroms für den Weg durch die Untereinheiten erfolgt vor dem Austritt über den Kamin, und der im Kamin installierten kontinuierlichen Messung der Ammoniakkonzentration in der Abluft, die Zusammenführung der Teilvolumenströme. Die Ammoniakkonzentration in der Abluft wird über einen elektro-chemischen Analysator der Fa. IM Environmental Equipment Germany GmbH im Bereich von  $0 - 100 \text{ mg/m}^3$  gemessen. In Foto 4 ist die Zusammenführung der Teilvolumenströme zu sehen.



*Foto 4: Zusammenführung der Teilvolumenströme*

Zur Verdeutlichung der durch die aus zehn Untereinheiten und folglich aus 30 Einzeleinheiten bestehenden Photokatalyseeinheit geleiteten Volumenströme ist in Abbildung 33 der Weg der Teilvolumenströme durch die Photokatalyseeinheit skizziert. Der Weg durch genau eine Untereinheit ist rot hervorgehoben.

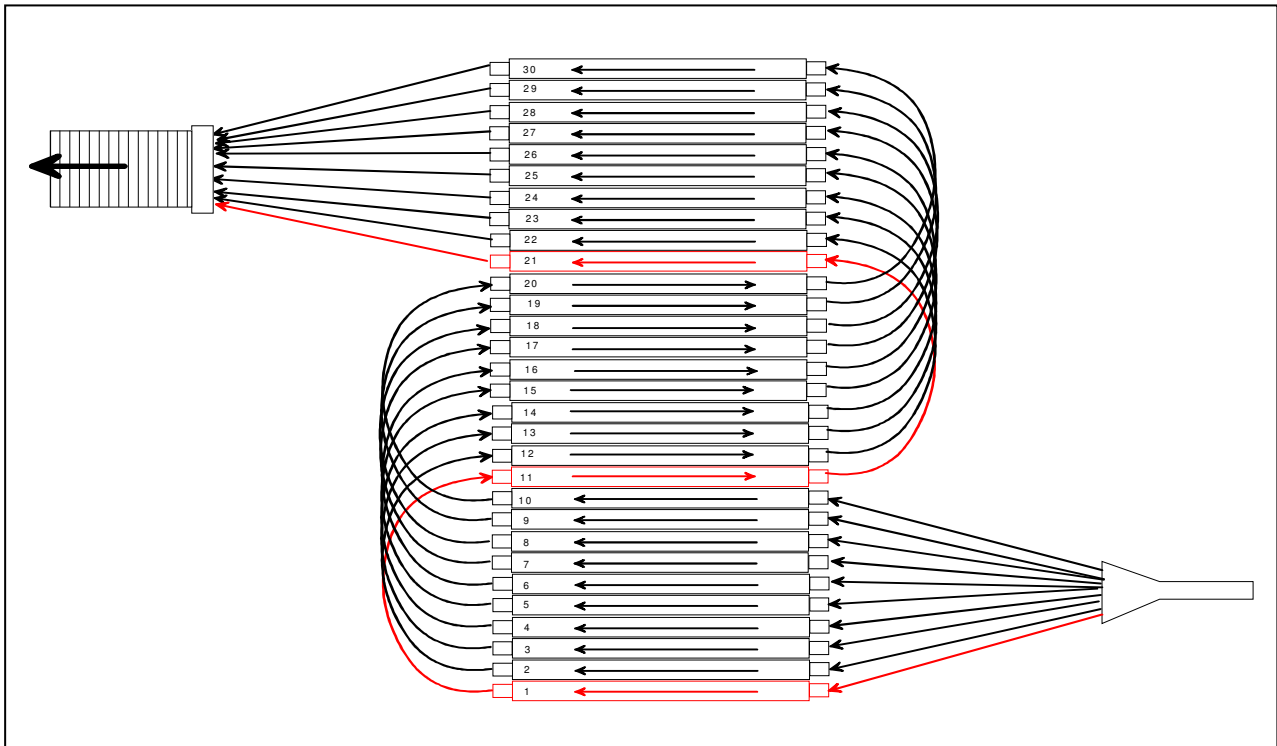
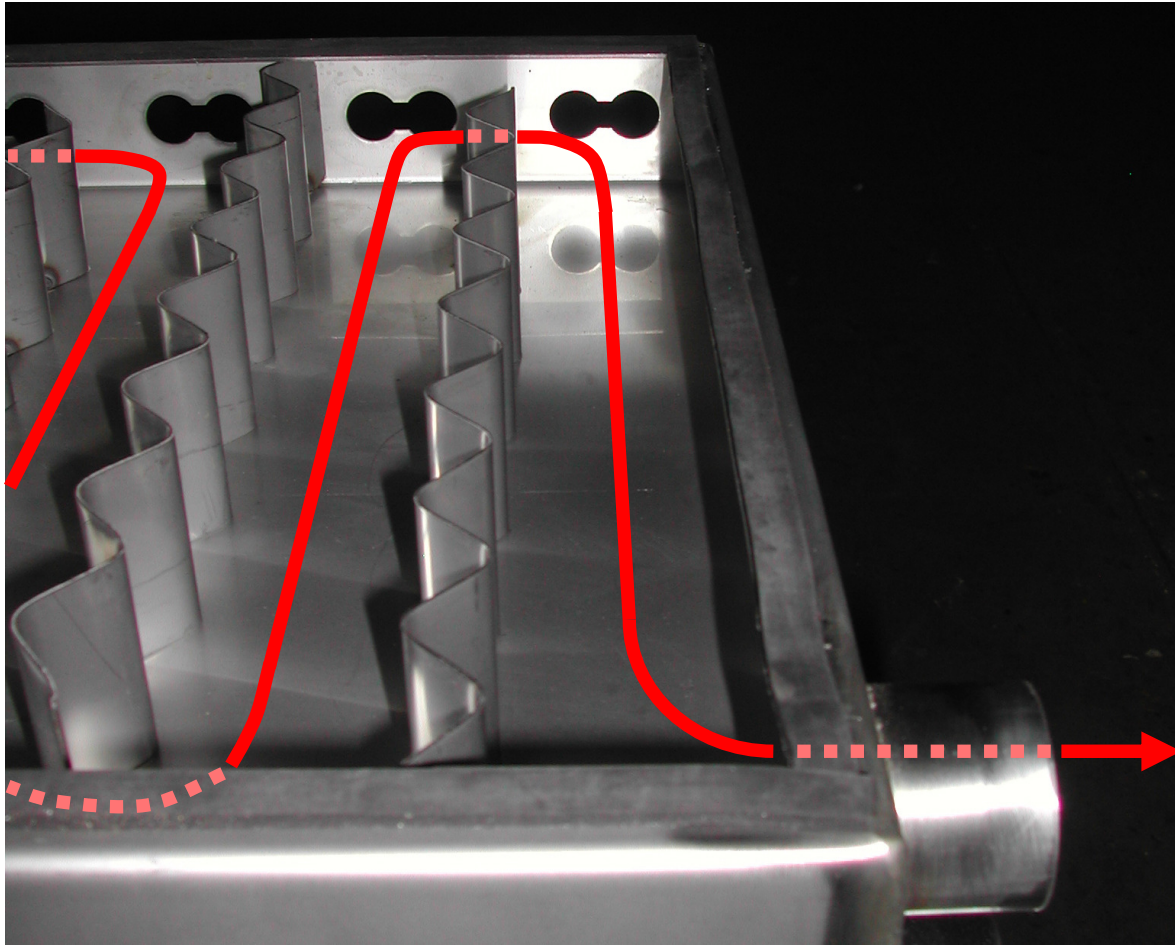


Abbildung 33: Skizze der Führung der Teilvolumenströme durch die gesamte Photokatalyseeinheit

Nach den in Abbildung 33 skizzierten Besonderheiten der Wege des Rohgases wird nun im Folgenden die Anordnung der Lampen erläutert. Die Lampen in der Photokatalyseeinheit müssen im Gegensatz zu den Lampen in der Laboranlage quer zur Einlassrichtung angeordnet werden. Der Strömungsweg des Volumenstroms in der Laboranlage entlang der Lampenkörper muss also bei der technischen Realisierung durch den Einbau von Leitblechen realisiert werden. In Foto 5 sind die installierten Leitbleche zu sehen und der Strömungsweg entlang dieser Leitbleche rot gekennzeichnet.

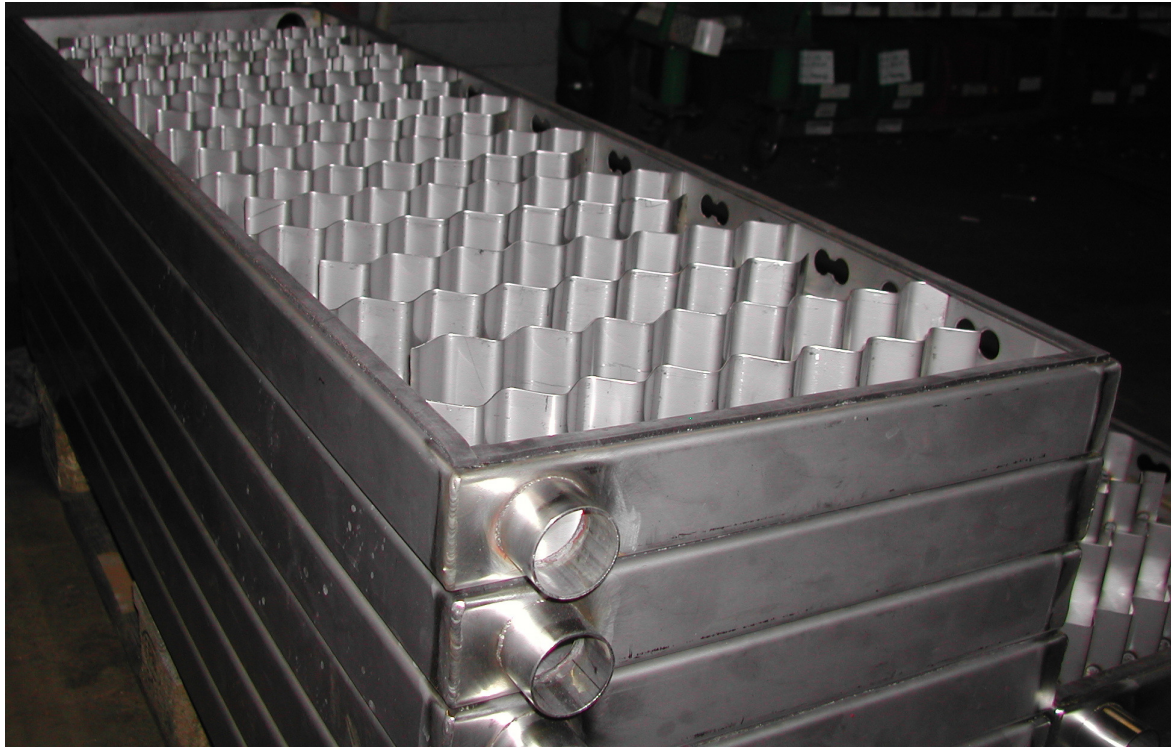




*Foto 5: Detailansicht des Reaktorausgangs eines Photokatalysatormoduls der Photoreaktoreinheit mit gefalteten Leitblechen zur Verdeutlichung des Rohgasweges - ohne Lampen, unbeschichtet*

Die auf Foto 5 zu sehenden Leitbleche leiten den Gasstrom entlang der Lampenkörper, so dass das Rohgas je Untereinheit über die Länge von 18 Lampenkörpern im Reaktionsraum verweilt.

Zur Gewinnung zusätzlicher Katalysatoroberfläche wurden diese Leitbleche gefaltet. Durch die Faltung der Leitbleche wurde die Oberfläche jedes einzelnen Leitbleches verdoppelt. Auf dem Foto 6 sind nun einige Einzeleinheiten mit den gefalteten Leitblechen aufeinander gestellt abgebildet.



*Foto 6: Gesamtansicht einiger Einzeleinheiten der Photoreaktoreinheit– ohne Lampen, unbeschichtet*

Das Material aus dem die Photokatalyseeinheit gefertigt wurde, ist identisch mit dem Material aus dem die Laboranlage gefertigt wurde. Es handelt sich um Edelstahl des Typs 1.4701 oder auch V2A-Stahl. Die genauen Maße und technischen Details befinden sich im Anhang 8.5.

### **5.3 Auslegung der Photokatalyseeinheit**

Das in Kapitel 4.1 beschriebene Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz für die photokatalytische Ammoniakoxidation mit Sauerstoff an Titandioxid lautet:

$$r_A = a_0 + b_0 \cdot c_{NH_3} \quad \text{Gl. 9}$$

Dieser Ausdruck lässt sich für den Fall sehr hoher Ammoniakkonzentrationen, d. h.  $a_0 \ll b_0 \cdot c_{NH_3}$ , wie folgt vereinfachen:

$$r_A = b_0 \cdot c_{NH_3} \quad \text{Gl. 43}$$

Es handelt sich also dann um eine Reaktion 1. Ordnung.

Die Charakterisierung des Laborreaktors hat ergeben, dass der Laborreaktor als eine Rührkesselkaskade bestehend aus vier Kesseln zu betrachten ist (s. Kapitel 3.2). Das Rohgas verweilt im Laborreaktor dabei über die Länge einer Lampe im Reaktionsraum. Betrachtet man nun den in Kapitel 5.2 beschriebenen Aufbau der Photokatalyseeinheit, bei der das Rohgas über die Länge von 54 Lampen im Reaktionsraum verweilt, so kann man in guter Näherung die Photokatalyseeinheit als eine Rührkesselkaskade mit mehr als 20 Kesseln betrachten. Die Photokatalyseeinheit kann demzufolge als Strömungsrohr beschrieben werden<sup>40</sup>.

Den Umsatz eines idealen Strömungsrohres für eine Reaktion erster Ordnung erhält man über die allgemeine Stoffbilanz, die für diesen Fall lautet:



$$\frac{\partial c_{NH_3}}{\partial t} = -v \cdot \frac{\partial c_{NH_3}}{\partial z} - k \cdot c_{NH_3} \quad \text{Gl. 44}$$

dabei ist  $k$  die Geschwindigkeitskonstante,  $v$  die Strömungsgeschwindigkeit und  $z$  ist die Raumkoordinate. Mit der Randbedingung

$$c_{NH_3} = c_{NH_3}^0 \quad \text{für} \quad z = 0$$

folgt daraus:

$$v \frac{dc_{NH_3}}{dz} = -k \cdot c_{NH_3} \quad \text{Gl. 45}$$

Man erhält also für den Umsatz  $U$  den Ausdruck

$$U = 1 - e^{-\frac{k}{v}L} \quad \text{Gl. 46}$$

mit der Reaktorlänge  $L$ . Mit dem Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz (Gl. 43) und der Erweiterung mit der Katalysatorfläche  $A_{Kat}$  folgt aus Gl. 45

$$A_{Kat} \cdot r_A = A_{Kat} \cdot b_0 \cdot c_{NH_3} = V_R \cdot k \cdot c_{NH_3} \quad Gl. 47$$

bzw.

$$\frac{A_{Kat}}{V_R} \cdot b_0 = k \quad Gl. 48$$

mit dem Zusammenhang

$$v = \frac{\dot{V}}{Q} \quad Gl. 49$$

dabei ist  $Q$  der Querschnitt des Reaktors, ergibt sich somit für den Umsatz der Ausdruck:

$$U = 1 - e^{-\frac{A_{Kat} \cdot b_0}{\dot{V}}} \quad Gl. 50$$

D.h. die Damköhlerzahl für das Photokatalysemodul  $Da^{Modul}$  ist definiert über den Ausdruck:

$$Da^{Modul} = b_0 \cdot \frac{A_{Kat}}{\dot{V}} \quad Gl. 51$$

Zur Ermittlung der Damköhlerzahl der Photokatalyseeinheit  $Da^{Einheit}$  wird nun die Damköhlerzahl des Moduls auf die Anzahl der verwendeten Lampen  $Z$  sowie die

Katalysatorfläche  $A_{Kat}$  bezogen. Man erhält dann für die auf die Lampenzahl und die Katalysatorfläche bezogene Geschwindigkeitskonstante  $b_0^*$  den Ausdruck:

$$b_0^* = \frac{b_0}{A_{Kat}^{Modul} \cdot Z^{Modul}} \quad \text{Gl. 52}$$

Mit dem in Kapitel 4.1 erhaltenen Wert für  $b_0 = 6,36 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ , der Lampenzahl  $Z^{Labor} = 3$  und der Katalysatorfläche des Photokatalysatormoduls  $A_{Kat}^{Modul} = 0,157 \text{ m}^2$  erhält man für  $b_0^* = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$ .

Die Berechnung der Damköhlerzahl der Photokatalyseeinheit  $Da^{Einheit}$  erfolgt über den Ausdruck:

$$Da^{Einheit} = b_0^* \cdot \frac{Z^{Einheit} \cdot A_{Kat}^{Einheit}}{\dot{V}^{Einheit}} \quad \text{Gl. 53}$$

mit dem Volumenstrom  $\dot{V} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ , der Lampenzahl  $Z^{Einheit} = 54$ , da je drei Einzeleinheiten mit je 18 Lampen hintereinander geschaltet sind, und der Katalysatorfläche von drei Einzeleinheiten  $A_{Kat}^{Einheit} = 6,648 \text{ m}^2$ .

Der Ammoniakgehalt beträgt  $10,0 \text{ Vol} - \%$  und die Temperatur der Photokatalyseeinheit liegt zwischen  $348 - 373 \text{ K}$  (Temperaturabhängigkeit s. Kapitel 4.2).

Die Damköhlerzahl der Photokatalyseeinheit hat also den Wert  $Da^{Einheit} = 1101$ .

Der durch die behördlichen Grenzwerte geforderte Umsatz von  $99,9995 \%$  führt mit dem Ausdruck für den Umsatz eines Strömungsrohres zu einer Damköhlerzahl

von lediglich  $Da^{Einheit} = 8$ . Die gewählte Überdimensionierung der Anlage begründet sich folgendermaßen:

Die in Kapitel 4.2 beschriebene Alterung der Lampen würde bei einer Auslegung auf  $Da^{Einheit} = 8$  dazu führen, dass bereits nach einer geringen Betriebsdauer der geforderte Umsatz nicht mehr erreicht werden würde. Die Alterung der Lampen hängt mit der Damköhlerzahl über den Ausdruck der auf die Katalysatorfläche und die Lampenanzahl bezogenen Geschwindigkeitskonstanten über den Ausdruck

$$b^* = b_0^* \cdot e^{-\alpha \cdot t} \quad \text{Gl. 54}$$

zusammen. Die Damköhlerzahl für die Photokatalyseeinheit unter Berücksichtigung der Alterung der Lampen lässt sich also mit folgender Gleichung ermitteln:

$$Da^{Einheit} = b^* \cdot \frac{Z^{Einheit} \cdot A_{Kat}^{Einheit}}{\dot{V}^{Einheit}} \quad \text{Gl. 55}$$

Aus dieser Gleichung erhält man durch einsetzen der Gl. 53 und Gl. 54 folgenden Ausdruck:

$$Da^{Einheit}(t) = Da_0^{Einheit} \cdot e^{-\alpha \cdot t} \quad \text{Gl. 56}$$

Wobei  $Da_0^{Einheit}$  die Damköhlerzahl der Photokatalyseeinheit ohne Berücksichtigung der Alterung der Lampen ist.

In der folgenden Abbildung 34 ist nun die graphische Auftragung der Damköhlerzahl  $Da^{Einheit}$  gegen die Betriebsdauer in Stunden dargestellt.

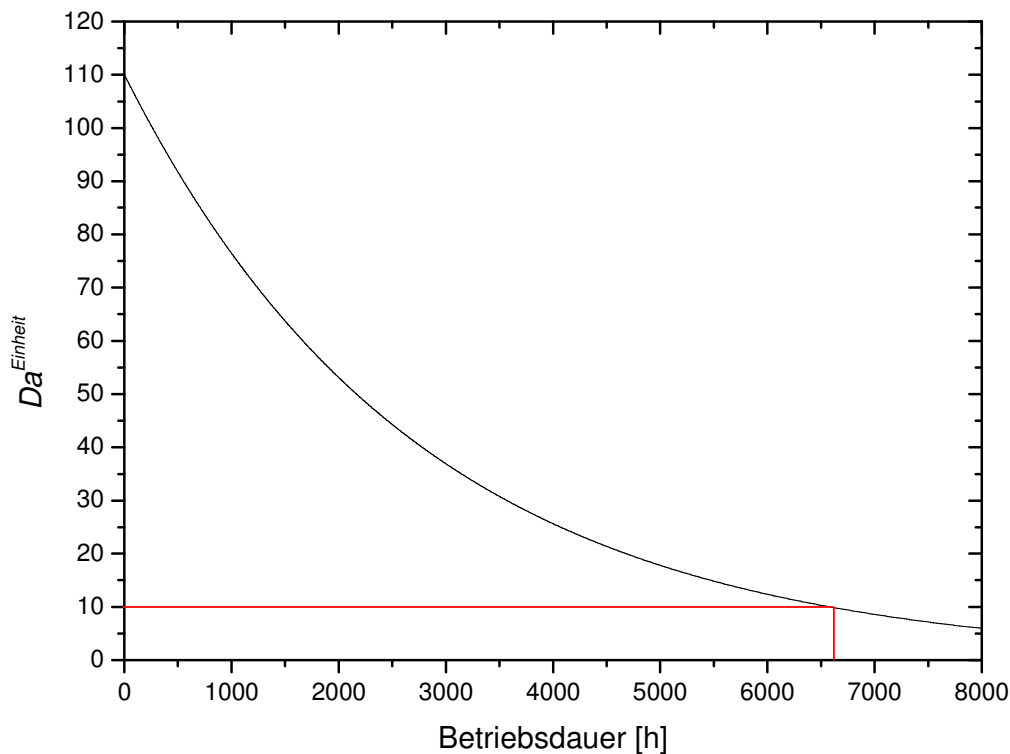


Abbildung 34: Auftragung der Damköhlerzahl  $Da^{Einheit}$  gegen die Betriebsdauer in Stunden

Nach dem Wert der Damköhlerzahl der Photokatalyseeinheit  $Da^{Einheit}$  ist ein Betrieb der Anlage für einen Zeitraum von neun Monaten (6570 h) mit der Lampenzahl  $Z^{Einheit} = 54$ , der Katalysatorfläche  $A_{Kat}^{Einheit} = 6,648 \text{ m}^2$ , dem Volumenstrom von  $\dot{V}^{Einheit} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$  und einem Ammoniakgehalt von 10,0 Vol-% unter Erfüllung der behördlichen Auflagen möglich.

Der Wert der Damköhlerzahl ist unter Berücksichtigung der Alterung der Lampen nach 6570 Betriebsstunden  $Da^{Einheit} = 10$ . Dieser Wert ist somit immer noch etwas

größer, als der Wert der Damköhlerzahl ohne Berücksichtigung der Alterung der Lampen von  $Da^{\text{Einheit}} = 8$ . Es ist somit ein Betrieb von mindestens neun Monaten gegeben.

Bei der Betrachtung der technischen Lebensdauer der Lampen haben Laboruntersuchungen gezeigt, dass ein Ausfall von 5% der Lampen in einem Zeitraum von neun Monaten als normal anzusehen ist. Setzt man nun den Ausfall einer Lampe gleich mit dem Verlust an Intensität, so lässt sich der Ausfall über eine erweiterte Alterungsfunktion (s. Kapitel 4.2) mit dem „Ausfallparameter“  $\beta$  beschreiben:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot t} \cdot e^{-\beta \cdot t} \quad \text{Gl. 57}$$

Betrachtet man nun ausschließlich den technischen Ausfall, so ergibt sich bei einem Ausfall von 5% für  $\beta = 7,81 \cdot 10^{-6}$ . Dieser Wert ist um ein vielfaches kleiner als der „Alterungsparameter“  $\alpha = 3,64 \cdot 10^{-4}$ , so dass gilt  $\beta \ll \alpha$ . Der technische Ausfall an Lampen kann also gegenüber dem Verlust an Intensität durch die Alterung der Lampen vernachlässigt werden.

## 6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel die photokatalytische Ammoniakoxidation an Titandioxid im technischen Maßstab zu realisieren. Dazu wurde im ersten Teil ein Photoreaktor im Labormaßstab entwickelt. An diesem Photoreaktor wurden die Untersuchungen, die zur Entwicklung und Auslegung eines Reaktors im technischen Maßstab notwendig sind, durchgeführt. Im zweiten Teil wurde mit den gewonnenen Erkenntnissen aus den Laboruntersuchungen ein Photoreaktor im technischen Maßstab entwickelt und bei der Reinigung von Druckgaskesselwagen, die unter Druck verflüssigtes Ammoniak gefahren hatten, eingesetzt.

Die im ersten Teil dieser Arbeit entwickelte Laboranlage kann auf Grund des untersuchten Verweilzeitverhaltens modellhaft als Rührkesselkaskade bestehend aus vier Kesseln betrachtet werden. An dieser Laboranlage wurden reaktionskinetische Messungen mit dem Ziel durchgeführt, ein kinetisches Modell für die photokatalytische Ammoniakoxidation zu entwickeln. Dazu wurde die Ammoniakkonzentration im Zulauf variiert, während die anderen Parameter konstant gehalten wurden. Der Luftsauerstoff lag dabei im Reaktionsraum zu jedem Zeitpunkt der Oxidation im Überschuss vor, so dass die Sauerstoffkonzentration ebenfalls als konstant angesehen werden kann. Die Messungen wurden bei hohen Ammoniakkonzentrationen durchgeführt, da dieses den Konzentrationsverhältnissen der technischen Realisierung entspricht. So hat es sich gezeigt, dass das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz von G. Völker<sup>37</sup> in guter Näherung für kleine Ammoniakkonzentrationen gilt, aber für hohe Ammoniakkonzentrationen ergänzt werden muss.

Im Rahmen dieser Arbeit ist eine Annahme die Modellvorstellung, dass der verantwortliche Schritt für die photokatalytische Ammoniakoxidation mit Sauerstoff an Titandioxid Sauerstoffdefektstellen sind, die durch das eingestrahlte Licht im Kris-

tallgitter des Titandioxids generiert werden. Diese Defektstellen entstehen durch einen Elektronenübergang innerhalb des Kristallgitters vom Titan zum Sauerstoff, so dass ein Sauerstoffatom aus dem Kristallgitter gelöst wird und eine Defektstelle zurückbleibt. An diese Defektstelle kann sich nun ein Luftsauerstoffmolekül anlagern, und es entsteht eine reaktive Sauerstoffspezies. Diese reaktive Sauerstoffspezies kann nun mit einem adsorbierten Ammoniakmolekül reagieren (s. Kapitel 2.3). Die thermodynamischen Betrachtungen ergaben, dass es sich bei der Oxidation von Ammoniak mit Sauerstoff um eine irreversible, exotherme Reaktion handelt (s. Kapitel 4.1).

Aufbauend auf dem Modell der Defektstellenbildung, den thermodynamischen Betrachtungen und auf Grundlage der experimentellen Daten wurde eine Geschwindigkeitsgleichung entwickelt, die den Reaktionsablauf der photokatalytischen Ammoniakoxidation mit Sauerstoff an Titandioxid hinreichend genau beschreibt. Dabei zeigt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in dem gewählten Ammoniakkonzentrationsbereich nicht einem Sättigungswert zustrebt, sondern mit zunehmender Konzentration linear ansteigt (s. Kapitel 4.1, Gl. 9).

Diese Geschwindigkeitsgleichung ist Ausdruck einer Modellvorstellung über den Reaktionsmechanismus. Demnach existiert für die photokatalytische Ammoniakoxidation mit Sauerstoff an Titandioxid nicht ein Reaktionsweg, sondern es existiert vielmehr ein ganzes Reaktionsnetzwerk (s. Kapitel 4.1). Eine Annahme ist dabei, dass die reaktive Sauerstoffspezies mit einem adsorbierten Ammoniakmolekül zu einem Tautomeren des Hydroxylamins und dann weiter zu elementarem Stickstoff und Wasser reagiert. Eine zusätzliche Annahme ist die Bildung von „Depots“ auf der Katalysatoroberfläche. Diese „Depots“ bestehen aus Sauerstoffsäuren des Stickstoffs und können zum einen die Katalysatoroberfläche belegen und damit die Aktivität des Katalysators beeinträchtigen. Zum anderen können die „Depots“ auch adsorbierte Ammoniakmoleküle oxidieren. Die reaktionskinetischen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Bildung der „Depots“ aus Sauerstoffsäuren des Stickstoffs und somit auch die Oxidation adsorbierter Ammoniakmoleküle durch diese Sauerstoffsäuren innerhalb des Reaktionsnetzwerkes mit zunehmender Ammoniakkonzentration an Bedeutung gewinnen.



Anschließend wurde das Umsatzverhalten der photokatalytischen Ammoniakoxidation mit Sauerstoff an Titandioxid in dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Laborreaktor untersucht. Diese Untersuchungen ergaben unter anderem, dass in dem gewählten Temperaturbereich praktisch keine Temperaturabhängigkeit des Umsatzes besteht (s. Kapitel 4.2).

Der aus dem Modell einer Rührkesselkaskade erhaltene Ausdruck zur Berechnung des Umsatzes ergab aber eine starke Abweichung des berechneten Umsatzes zum gemessenen Umsatz. Bei der Untersuchung der Ursache dieser Abweichung wurden die Spektren der eingesetzten Leuchtstoffröhren mittels eines Photodiodenarrayspektrometers aufgenommen. Die Spektren haben neben der Bestätigung der Herstellerangaben gezeigt, dass die Leuchtstoffröhren mit der Zeit an Intensität verlieren. Die Leuchtstoffröhren unterliegen also einer „Alterung“. Durch die Untersuchungen der Abhängigkeit des Umsatzes von der Intensität erhält man Lampenspezifische Parameter. Unter Einbeziehung dieser Parameter erhält man einen Ausdruck mit dem sich der Umsatz für die photokatalytische Ammoniakoxidation mit Sauerstoff an Titandioxid für das beschriebene System vorherberechnen lässt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde mit den bisher gewonnenen Erkenntnissen über die photokatalytische Ammoniakoxidation mit Sauerstoff an Titandioxid ein Photoreaktor im technischen Maßstab – die Photokatalyseeinheit – entwickelt. Diese Photokatalyseeinheit ist bei der Fa. Franz Kaminski Waggonbau GmbH in Hameln im Einsatz, da sich die Entgasung von flüssigem Ammoniak transportierenden Druckgaskesselwagen als ideales Einsatzgebiet für die Photokatalyse ergeben hat. Da die Druckgaskesselwagen reines Ammoniak fahren, treten die erwähnten Beeinträchtigungen des Ammoniak-Umsatzes durch die Verunreinigung mit anderen Schadstoffen nicht auf.

Die Photokatalyseeinheit musste also den Bedürfnissen der Entgasung von flüssigem Ammoniak transportierenden Druckgaskesselwagen und den wirtschaftlichen Anforderungen der Fa. Franz Kaminski Waggonbau GmbH genügen. Zudem muss die Abluft der Photokatalyseeinheit den durch die TA-Luft festgeschriebenen

Grenzwert für Ammoniak einhalten und die Arbeitssicherheitsauflagen erfüllen (s. Kapitel 5).

Mit dem im ersten Teil dieser Arbeit entwickelten Ausdruck zur Vorherberechnung des Umsatzes der photokatalytische Ammoniakoxidation mit Sauerstoff an Titandioxid und der Einführung einer auf die Fläche und die Anzahl an eingesetzten Lampen bezogenen Damköhlerzahl lässt sich die Photokatalyseeinheit so auslegen, dass alle oben erwähnten Auflagen berücksichtigt bzw. erfüllt werden.

Abschließend kann man als Resultat festhalten, dass es mit dieser Arbeit gelungen ist, die photokatalytische Ammoniakoxidation mit Sauerstoff an Titandioxid aus dem Labor heraus auf den technischen Maßstab zu vergrößern und eine industrielle Anwendung zu entwickeln. Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen dabei die Auslegung und Konzeption eines technischen Photoreaktors unter Berücksichtigung der Eigenschaften der verwendeten Bauteile, wie der „Alterung“ der Lampen. Zudem kann mit den gewonnenen Erkenntnissen und der damit verbundenen Auslegung im Vorfeld die Einhaltung der durch die Gesetzgebung auferlegten Grenzwerte sowie die Betriebsdauer berücksichtigt werden.

## 7 Verzeichnisse

### 7.1 Abbildungen

Abbildung 1: Ammoniakemission in Deutschland in den Jahren 1990-2000 *(Emissionsziel der Bundesregierung der BRD für das Jahr 2010) .....	2
Abbildung 2: Kristallstrukturen des Titandioxids: (a) Anatas, (b) Rutil, (c) Brookit	6
Abbildung 3: Anwendungsbeispiele mit Ammoniak als Ausgangsstoff .....	12
Abbildung 4: Skizze zur Veranschaulichung der Einteilung von Feststoffen in (a) Leiter, (b) Halbleiter und (c) Isolatoren .....	14
Abbildung 5: Mechanismus der Photooxidation an Titandioxids nach Hesse et al	17
Abbildung 6: Schematische Darstellung des Messplatzaufbaus.....	19
Abbildung 7: Skizze des Photoreaktormoduls.....	21
Abbildung 8: Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ des Photoreaktormoduls.....	27
Abbildung 9: Spektrum der Leuchtstofflampe PL-L 36W als Funktion der Wellenlänge.....	29
Abbildung 10: Intensität der Leuchtstofflampe PL-L 36W als Funktion des Abstandes zur Sockeloberkante .....	30
Abbildung 11: Intensität der Leuchtstofflampe PL-L 36W als Funktion des Abstandes der Ulbricht-Kugel zur Lampe .....	31
Abbildung 12: Spektrum der LED's vom Typ RLU 370-1.7-30 und vom Typ RLU 375-2-30 als Funktion der Wellenlänge.....	33
Abbildung 13: Auftragung der Spektren der Lampe des Typs PL-L 36 der Fa. Philips und der untersuchten LED's vom Typ RLU 370-1.7-30 und vom Typ RLU 375-2-30 der Fa. Roithner Laser Technik.....	34
Abbildung 14: Vergleich der Intensitäten der in dieser Arbeit eingesetzten Lampen des Typs PL-L 36 der Fa. Philips und der untersuchten LED's vom Typ	

RLU 370-1.7-30 und vom Typ RLU 375-2-30 der Fa. Roithner Laser Technik .....	35
Abbildung 15: Auftragung der Ammoniakkonzentration im Zulauf gegen die Ammoniakkonzentration im Ablauf bei $T = const.$ .....	37
Abbildung 16: Schematische Darstellung einer Rührkesselkaskade aus vier Kesseln .....	39
Abbildung 17: Auftragung der Ammoniakkonzentration im Zulauf gegen die Ammoniakkonzentration im Ablauf .....	41
Abbildung 18: Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Ammoniakkonzentration im Ablauf .....	42
Abbildung 19: Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Ammoniakoxidation für kleine Ammoniakkonzentrationen im Zulauf nach G. Völker <sup>37</sup> .....	44
Abbildung 20: Graphische Darstellung der berechneten Reaktions- geschwindigkeitsgesetze für kleine und große Ammoniakkonzentrationen, sowie das berechnete kombinierte Reaktionsgeschwindigkeitgesetz .....	45
Abbildung 21: Die Oxidationsstufen einiger Stickstoffverbindungen .....	46
Abbildung 22: Mögliches Reaktionsnetzwerk für die photokatalytische Ammoniakoxidation an Titandioxid bei kleinen und großen Ammoniakkonzentrationen .....	48
Abbildung 23: Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Ammoniakoxidation für kleine Ammoniakkonzentrationen unter Berücksichtigung des vorgeschlagenen Mechanismus .....	49
Abbildung 24: Auftragung des Umsatzes gegen die Reaktortemperatur bei konstanter Ammoniakkonzentration am Eingang ( $c_{NH_3}^0 = 0,4462 \text{ mol/m}^3$ ), konstantem Volumenstrom ( $\dot{V} = 8,33 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/s$ ), konstanter Intensität, in einem Temperaturintervall von $T_R = 293 - 372 \text{ K}$ .....	54
Abbildung 25: Auftragung der gemessenen Umsätze (bei $c_{NH_3}^0 = 0,4462 \text{ mol/m}^3$ , $T_R = 327,15 \text{ K}$ , $\dot{V} \neq const.$ ) gegen den berechneten Umsatz (s. Tabelle 8) ....	56

Abbildung 26: Auftragung der Messung der Intensität der verwendeten Lampen bei kontinuierlichem Betrieb über einen Zeitraum von zwei Monaten sowie der Messung der Intensität einer „Vergleichslampe“ .....	57
Abbildung 27: Auftragung des Logarithmus der Intensität gegen die Zeit (s. Gleichung ) .....	59
Abbildung 28: Auftragung der Ammoniakkonzentration am Rektorausgang bzw. am Bypassausgang, um eine Dunkelreaktion auszuschließen.....	61
Abbildung 29: Einfluss der Intensität auf den Umsatz in Form von eingeschalteten Lampen.....	62
Abbildung 30: Auftragung der gemessenen Umsätze (bei $c_{NH_3}^0 = 0,4462 \text{ mol/m}^3$ , $T_R = 327,15 \text{ K}$ , $\dot{V} \neq \text{const.}$ ) gegen die mit den registrierten Betriebsstunden berechneten Umsätze (s. Tabelle 9).....	66
Abbildung 31: Skizze eines Druckgaskesselwagens mit technischen Details .....	70
Abbildung 32: Skizze der photokatalytischen Ammoniakoxidation im technischen Maßstab bei der Fa. Franz Kaminski Waggonbau GmbH .....	72
Abbildung 33: Skizze der Führung der Teilvolumenströme durch die gesamte Photokatalyseeinheit .....	79
Abbildung 34: Auftragung der Damköhlerzahl $Da^{\text{Einheit}}$ gegen die Betriebsdauer in Stunden .....	87
Abbildung 35: Datenblatt des verwendeten Titandioxids vom Typ „Hombifine N“ (Fa. Sachtleben, Duisburg).....	102
Abbildung 36: Datenblatt der verwendeten Leuchtstoffröhre der Fa. Philips vom Typ PL-L 36 – Seite 1 .....	103
Abbildung 37: Datenblatt der verwendeten Leuchtstoffröhre der Fa. Philips vom Typ PL-L 36 – Seite 2.....	104
Abbildung 38: Datenblatt der LED von Typ RLU 370-1.7-30 der Fa. Roithner Lasertechnik .....	106
Abbildung 39: Datenblatt der LED von Typ RLU 375-2-30 der Fa. Roithner Lasertechnik .....	107

## 7.2 Tabellen

Tabelle 1: Für das Jahr 2010 zugesagte Emissionshöchstmengen der BRD für vier exemplarisch aufgeführte Schadstoffe.....	1
Tabelle 2: Jahresweltproduktion an $TiO_2$ .....	7
Tabelle 3: Kristalleigenschaften und Physikalische Eigenschaften von Rutil, Anatas und Brookit .....	8
Tabelle 4: Datenblatt von Ammoniak.....	13
Tabelle 5: Angaben zur Charakterisierung des Photoreaktormoduls.....	23
Tabelle 6: Selektivität der photokatalytischen Ammoniakoxidation bezüglich der Stickstoffoxide $NO_2, NO, N_2O$ .....	47
Tabelle 7: Die Werte für die Enthalpie und die Entropie von Ammoniak, Wasser, Sauerstoff und Stickstoff.....	51
Tabelle 8: Werte für $A_0, B_0, C_0$ und $D_0$ sowie die dazugehörigen gemessenen Umsätze (bei $c_{NH_3}^0 = 0,4462 \text{ mol}/m^3$ , $T_R = 327,15 \text{ K}$ , $\dot{V} \neq const.$ ) und mit Gl. 28 berechneten Umsätze .....	55
Tabelle 9: Werte für $A, B, C$ und $D$ sowie die dazugehörigen gemessenen Umsätze (bei $c_{NH_3}^0 = 0,4462 \text{ mol}/m^3$ , $T_R = 327,15 \text{ K}$ , $\dot{V} \neq const.$ ) und mit den registrierten Betriebsstunden berechneten Umsätze .....	65

### **7.3 Fotos**

Foto 1: Vorder- und Rückansicht des Photoreaktormoduls.....	22
Foto 2: Teilung des Volumenstroms auf die einzelnen Untereinheiten.....	75
Foto 3: Der Weg der über Schläuche geleiteten Teilvolumenströme.....	76
Foto 4: Zusammenführung der Teilvolumenströme.....	78
Foto 5: Detailansicht des Reaktorausgangs eines Photokatalysatormoduls der Photoreaktoreinheit mit gefalteten Leitblechen zur Verdeutlichung des Rohgasweges - ohne Lampen, unbeschichtet.....	80
Foto 6: Gesamtansicht einiger Einzeleinheiten der Photoreaktoreinheit– ohne Lampen, unbeschichtet .....	81

### 7.4 Abkürzungsverzeichnis

$\alpha$	-	Parameter
$\alpha^{-1}$	[h]	Lebensdauer der untersuchten Lampen
$\beta$	-	Parameter
$\lambda$	[nm]	Wellenlänge
$\lambda_G$	[nm]	Grenzwellenlänge
$\lambda_G$	[nm]	Strahlungsmaximum
$\tau$	[s]	Hydrodynamische Verweilzeit
$A$	-	Parameter
$A_0$	-	Parameter
$a_0$	-	Parameter
$A_{Kat}$	[m <sup>2</sup> ]	Katalysatorfläche
$A_R$	[m <sup>2</sup> ]	Reaktorfläche
$A_R^*$	[m <sup>2</sup> ]	Reaktorfläche eines Kessels einer Rührkesselkaskade
$B_0$	-	Parameter
$b_0$	-	Parameter
$C_0$	-	Parameter
$c$	[m/s]	Lichtgeschwindigkeit
$c_i^0$	[mol/m <sup>3</sup> ]	Konzentration der Komponente $i$ am Reaktoreingang
$c_i^E$	[mol/m <sup>3</sup> ]	Konzentration der Komponente $i$ am Reaktorausgang
CAS	-	Chemical Abstract Service



$D_0$	-	Parameter
$Da$	-	Damköhlerzahl
$E_{gap}$	[eV]	Energie der Bandlücke
$F(t)$	-	Verweilzeitsummenfunktion
$\Delta_R G$	[kJ/mol]	freie Enthalpie
$\Delta_R G^0$	[kJ/mol]	freie Standard Enthalpie
$\Delta_R H$	[kJ/mol]	Reaktionsenthalpie
$\Delta_R H^0$	[kJ/mol]	Standardreaktionsenthalpie
$h$	[kJ/mol]	Plancksche Konstante
$I$	[mW/cm <sup>2</sup> ]	Intensität des Lichtes
$I_0$	[mW/cm <sup>2</sup> ]	Intensität des Lichtes zum Zeitpunkt $t = 0$
$k$	[s <sup>-1</sup> ]	Geschwindigkeitskonstante
LED	-	Light Emitted Diode
MAK	-	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
N	-	Kesselanzahl einer Rührkesselkaskade
$p$	[Pa]	Druck
PFR	-	Strömungsrohr
Q	[m <sup>2</sup> ]	Querschnitt eines PFR
$R$	[J/mol · K]	Allg. Gaskonstante
$r_A$	[mol/s]	Reaktionsgeschwindigkeit
S	-	Selektivität
$\Delta_R S$	[J/mol · K]	Entropie
$T$	[K]	Temperatur
$T_R$	[K]	Reaktortemperatur
$t$	[s]	Zeit
$t_B$	[h]	Betriebsstunden der Lichtquelle
U	-	Umsatz
$V$	[m <sup>3</sup> ]	Volumen

---

$v$	$[m/s]$	Strömungsgeschwindigkeit
$V_R$	$[m^3]$	Reaktorvolumen
$\dot{V}$	$[m^3/s]$	Volumenstrom
$Z$	-	Anzahl der Lampen

## 8 Anhänge

### ***8.1 Datenblatt des verwendeten Titandioxids***

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Titandioxid trägt den Handelsnamen „Hombifine N“. Diese Anatas-Modifikation des Titandioxids hat einen geringen Anteil Fremdionen und eine niedrige Primärkristallitgröße von unter 10 *nm*.

Der Hersteller ist die Fa. Sachtleben Chemie GmbH (Duisburg).

In der folgenden Abbildung 35 ist das Datenblatt der Fa. Sachtleben zu dem Produkt „Hombifine N“ wiedergegeben.

**Technische Information****Hombifine N**

**Produkt** Hombifine N ist ein Titandioxid in Anatas-Modifikation. Aufgrund eines besonderen Herstellungsverfahrens gelingt es den Anteil an Fremdionen außergewöhnlich gering zu halten. Hombifine N hat eine sehr niedrige Primärkristallitgröße von unter 10 nm.

**Eigenschaften** Die extrem niedrige Primärkristallitgröße führt zu einem deutlichen Anstieg der Reaktivität im Vergleich zu kalzinierten Titandioxid Pigmenten.

**Einsatzgebiete** Hombifine N wurde als Rohstoff zur Herstellung von Katalysatoren entwickelt. Es findet auch Verwendung als Rohstoff zur Herstellung von Titanaten und Mischphasenpigmenten.

**Technische Daten**

Titandioxid	ca. 88 %
Glühverlust (800 °C)	ca. 12 %
Sulfat	ca. 0,5 %
Natrium	ca. 100 mg/kg
Eisen	ca. 100 mg/kg
Modifikation	Anatas
Primärkristallitgröße nach Scherrer	< 10 nm
Spezifische Oberfläche nach BET	> 300 m <sup>2</sup> /g

**Lieferform** Hombifine N kann in Papiersäcken zu jeweils 20 kg, 800 kg pro Palette oder auf Wunsch in big-bags bezogen werden. Das Produkt ist ebenfalls als Suspension lieferbar.

Die bevorstehenden Angaben basieren auf praktischen Erfahrungen. Wir übernehmen hierfür keine Haftung und Gewährleistung.  
Sachtleben Chemie GmbH • Forschung und Entwicklung • Postfach 17 04 54 • D-47184 Duisburg  
☎ Int.+49-2066-22-2326 • FAX Int.+49-2066-22-3326 • e-mail Bprofit@sachtleben.de

*Abbildung 35: Datenblatt des verwendeten Titandioxids vom Typ „Hombifine N“  
(Fa. Sachtleben, Duisburg)*

## 8.2 Datenblatt der verwendeten Leuchtstoffröhre der Fa. Philips

3/8/2006



CLEO Compact PL-L  
36W/P 2G11 1CT

Produkt Beschreibung  
Kompakte 'Spaghetti' Leuchtstofflampen

**Eigenschaften:**

- Emittieren hoch-konzentrierte UV-Strahlung im Bereich von 300 – 400 nm
- Zwei unterschiedliche UV-B/UV-A Verhältnisse möglich: 1,2 % und 2,3 % (UV-B: 280 – 315 nm); oder 2,1 % und 3,5 % (UV-B: 280 – 320 nm)
- PL-L Lampen sollten mit einem herkömmlichen 36W/40W Vorschaltgerät für Leuchtstofflampen und einem S10 Starter betrieben werden

**Anwendungen:**

- Bräunungslampe

Produktdaten	
Bestellnummer	642646 40
Produktcode	871150064264640
Produktname	CLEO Compact PL-L 36W/P 2G11 1CT
Bestellbezeichnung	CLEO Compact PL-L 36W/P 2G11 1CT/25
Verpackungsart	1 Karton
Anzahl pro Verpackung	1
Verpackungskonfiguration	25
Verpackungsanzahl pro Umverpackung	25
Barcode auf Verpackung (EAN1)	8711500642646
Barcode der Umverpackung (EAN2)	
Barcode auf Umverpackung (EAN3)	8711500642653
12 NC	9279 046 00907
ILCOS-Code	
Nettogewicht pro Stück	104.000 (GR)
Nachfolgeprodukt	
Lampenleistung[W ]	36W
Farbkennung	P [09 Pink]
Sockel	2G11
Verpackung	1CT [1 Karton]
Unterverpackung	25
Sockelinformation	4 Pin
Kolbenform	2xT16
Ausführung	-

PHILIPS

1

Abbildung 36: Datenblatt der verwendeten Leuchtstoffröhre der Fa. Philips vom

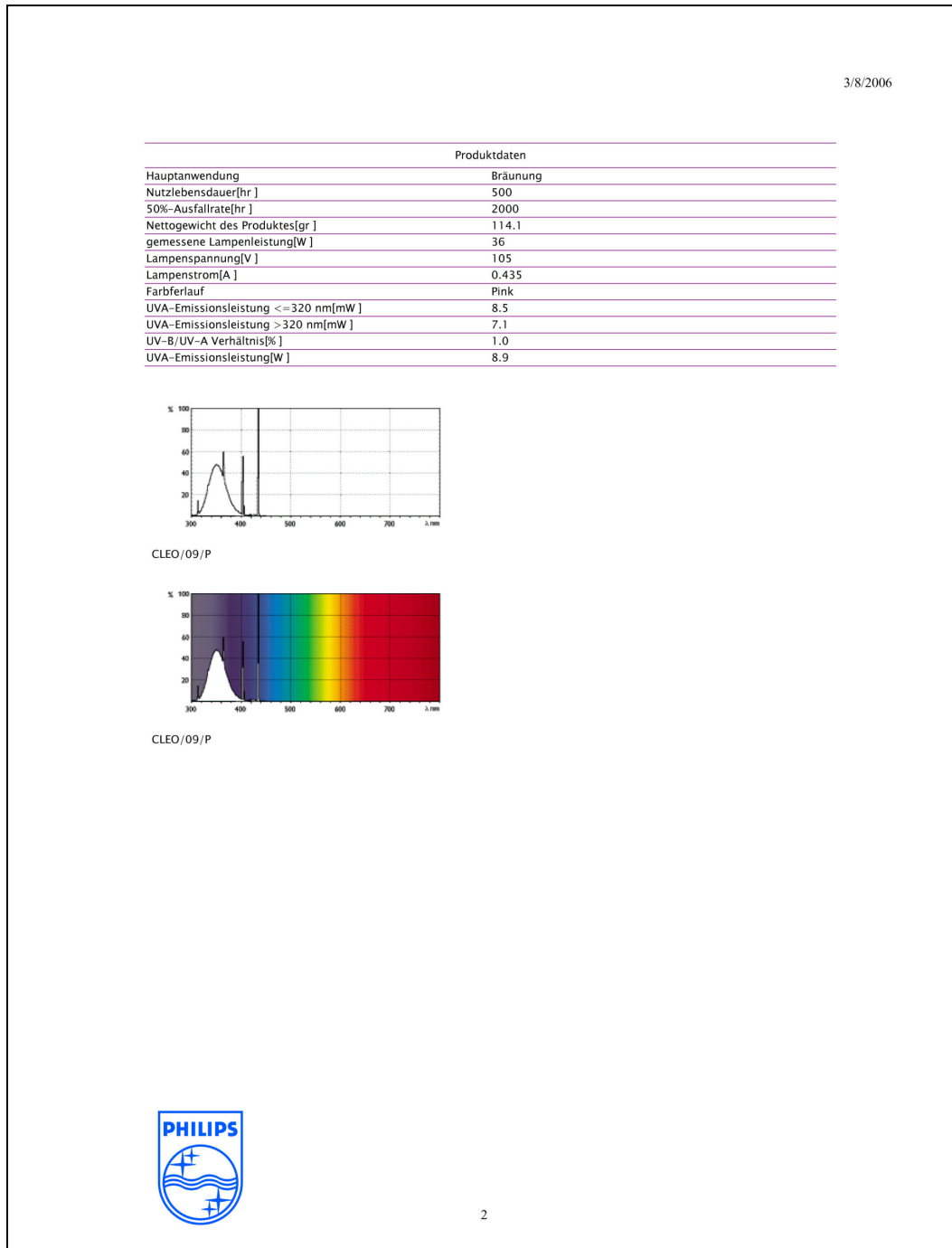


Abbildung 37: Datenblatt der verwendeten Leuchtstoffröhre der Fa. Philips vom Typ PL-L 36 – Seite 2

### **8.3 Datenblätter der verwendeten LED's**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen zum Einsatz von LED's in der photokatalytischen Ammoniakoxidation mit Sauerstoff an Titandioxid durchgeführt. Dabei wurden LED's der Fa. Roithner Lasertechnik aus Österreich verwendet, die folgende Strahlungsmaxima besitzen:

Typ RLU 370-1.7-30  $\lambda_{\max} = 370nm$

Typ RLU 375-2-30  $\lambda_{\max} = 375nm$

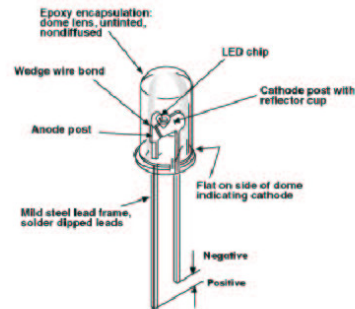
Die Datenblätter des Herstellers sind in den Abbildung 38 und Abbildung 39 abgebildet.

## RLU370-1.7-30

### 370 nm Ultra Violet LED

#### ■ Features

- 370 nm UV-LED
- 5 mm clear epoxy package
- UV transparent resin
- Chip material based on GaN



#### ■ Absolute Maximum Ratings (Ta = 25°C)

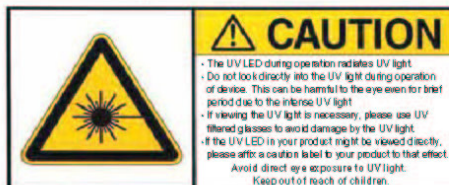
Parameter	Symbol	Value	Unit
Power Dissipation	$P_d$	100	mW
Continuous Forward Current	$I_F$	25	mA
Reverse Voltage	$V_R$	5	V
Operating Temperature	$T_{opr}$	-20 to +80	°C
Storage Temperature	$T_{stg}$	-30 to +100	°C
Soldering Temperature	$T_{sol}^{*2}$	280 (with in 3 seconds)	°C

\*1  $I_{FM}$  conditions : Pulse width  $T_w \leq 0.1$  msec. Duty ratio  $\leq 1/10$

\*2 Soldering portion of lead: 3mm from bottom face of resin package.

#### ■ Electro-Optical Characteristics (Ta = 25°C)

Parameter	Symbol	Condition	Min	Typ	Max	Unit
Forward Voltage	$V_F$	$I_F = 20$ mA	-	3.6	4.8	V
Reverse Current	$I_R$	$V_F = 5$ V			10	$\mu$ A
Radiant Flux	$P_O$	$I_F = 20$ mA	1.5	1.7	2.5	mW
Viewing Angle	$2\theta_{1/2}$	$I_F = 20$ mA		30		deg
Peak Wavelength	$\lambda_p$	$I_F = 20$ mA		373		nm
Spectrum Radiation Bandwidth	$\Delta\lambda$	$I_F = 20$ mA		13		nm



ROITHNER LASERTECHNIK, Schoenbrunner Strasse 7, Vienna, Austria  
Tel.: +43-1-588 52 43 - 0, Fax.: +43-1-588 52 43 44, office@roithner-laser.com, www.roithner-laser.com

Abbildung 38: Datenblatt der LED von Typ RLU 370-1.7-30 der Fa. Roithner Lasertechnik

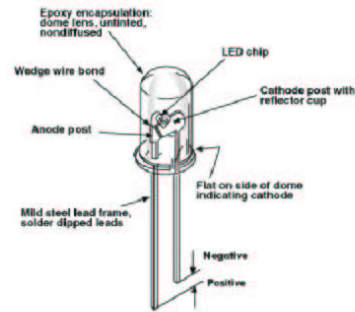


**RLU375-2-30**

375 nm Ultra Violet LED

**■ Features**

- 375 nm UV-LED
- 5 mm clear epoxy package
- UV transparent resin
- Chip material based on GaN

**■ Absolute Maximum Ratings (Ta = 25°C)**

Parameter	Symbol	Value	Unit
Power Dissipation	$P_d$	100	mW
Continuous Forward Current	$I_F$	25	mA
Reverse Voltage	$V_R$	5	V
Operating Temperature	$T_{opr}$	-20 to +80	°C
Storage Temperature	$T_{stg}$	-30 to +100	°C
Soldering Temperature	$T_{sol}^{*2}$	280 (with in 3 seconds)	°C

\*1  $I_{FM}$  conditions :  $I_{peak} = 100$  mA, Pulse width  $T_w \leq 0.1$  msec, Duty ratio  $\leq 1/10$ 

\*2 Soldering portion of lead: 3mm from bottom face of resin package.

**■ Electro-Optical Characteristics (Ta = 25°C)**

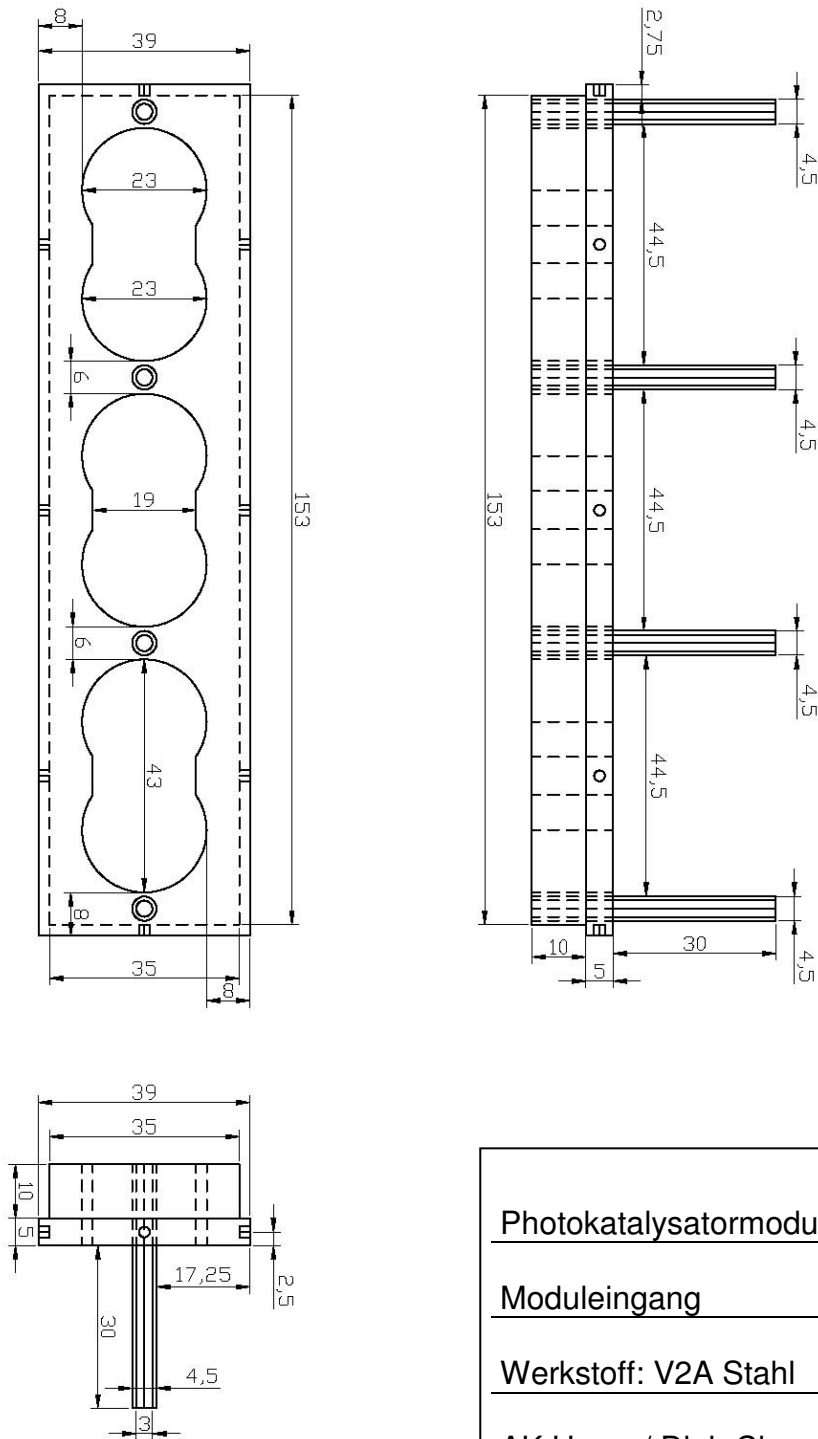
Parameter	Symbol	Condition	Min	Typ	Max	Unit
Forward Voltage	$V_F$	$I_F = 20$ mA	-	3.6	4.3	V
Reverse Current	$I_R$	$V_R = 5$ V			10	$\mu$ A
Radiant Flux	$P_O$	$I_F = 20$ mA	1.5	2	3	mW
Viewing Angle	$2\theta_{1/2}$	$I_F = 20$ mA		30		deg
Peak Wavelength	$\lambda_p$	$I_F = 20$ mA	375	377	380	nm
Spectrum Radiation Bandwidth	$\Delta\lambda$	$I_F = 20$ mA		12		nm



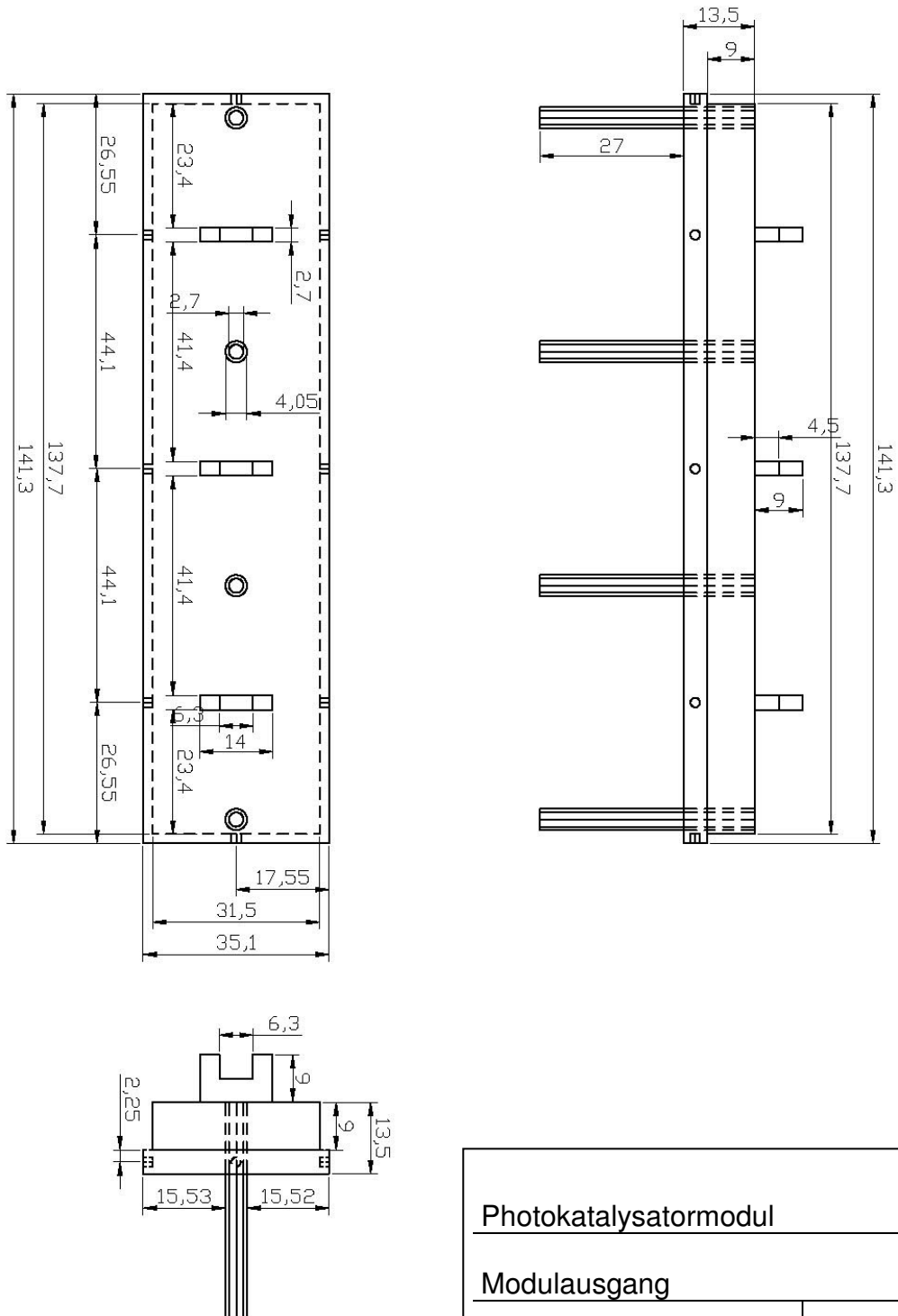
ROITHNER LASERTECHNIK, Schoenbrunner Strasse 7, Vienna, Austria  
 Tel.: +43-1-588 52 43 - 0, Fax.: +43-1-588 52 43 44, office@roithner-laser.com, www.roithner-laser.com

Abbildung 39: Datenblatt der LED von Typ RLU 375-2-30 der  
 Fa. Roithner Lasertechnik

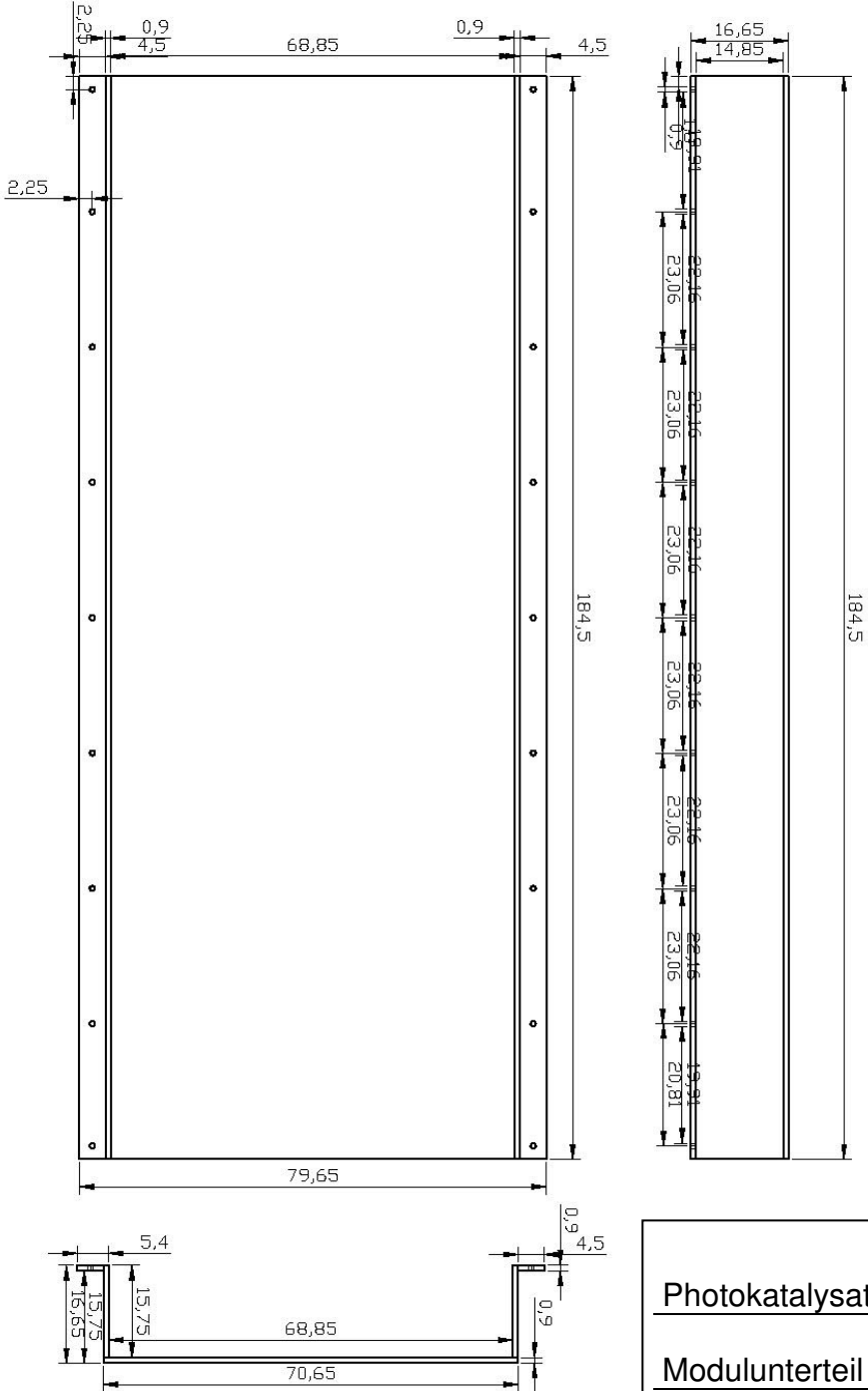
### 8.4 Technische Details des Photoreaktormoduls (Labormaßstab)



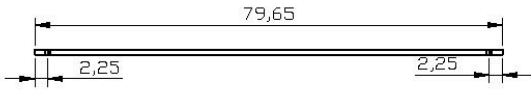
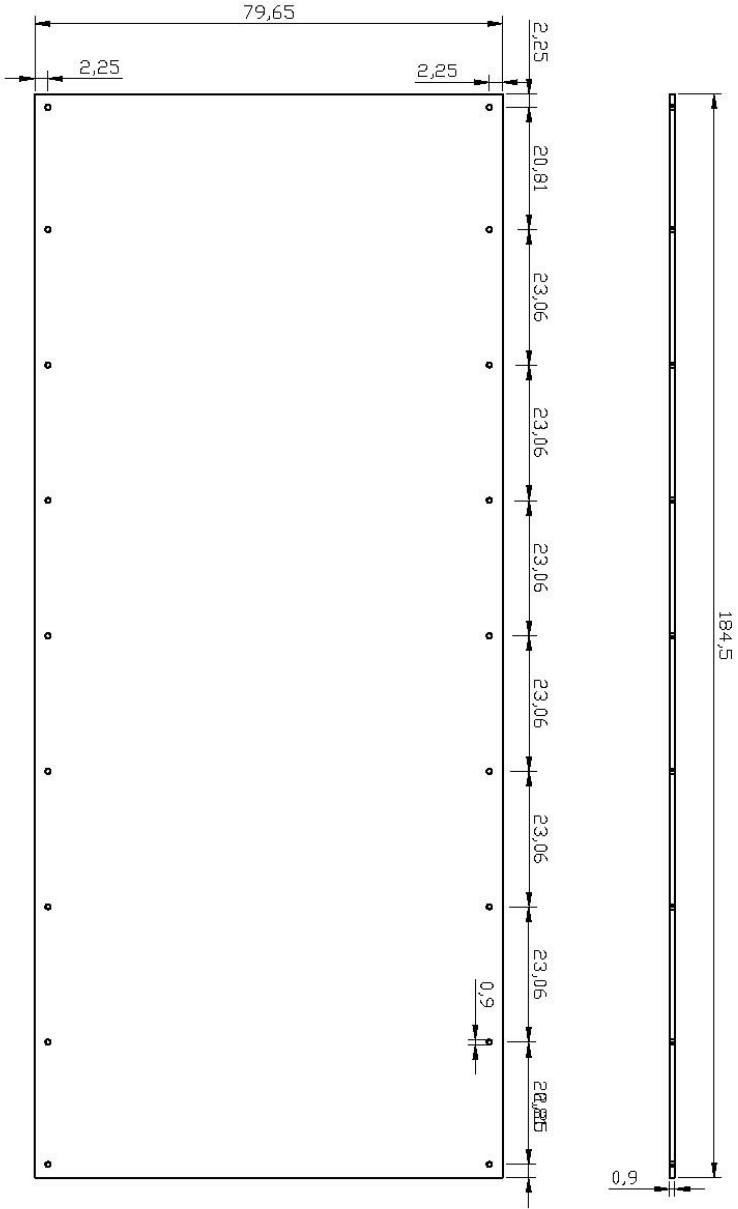
Photokatalysatormodul	
Moduleingang	
Werkstoff: V2A Stahl	28.06.2001
AK Hesse/ Dipl.-Chem. F. Fischer	



Photokatalysatormodul	
Modulaustrag	
Werkstoff: V2A Stahl	28.06.2001
AK Hesse/ Dipl.-Chem. F. Fischer	

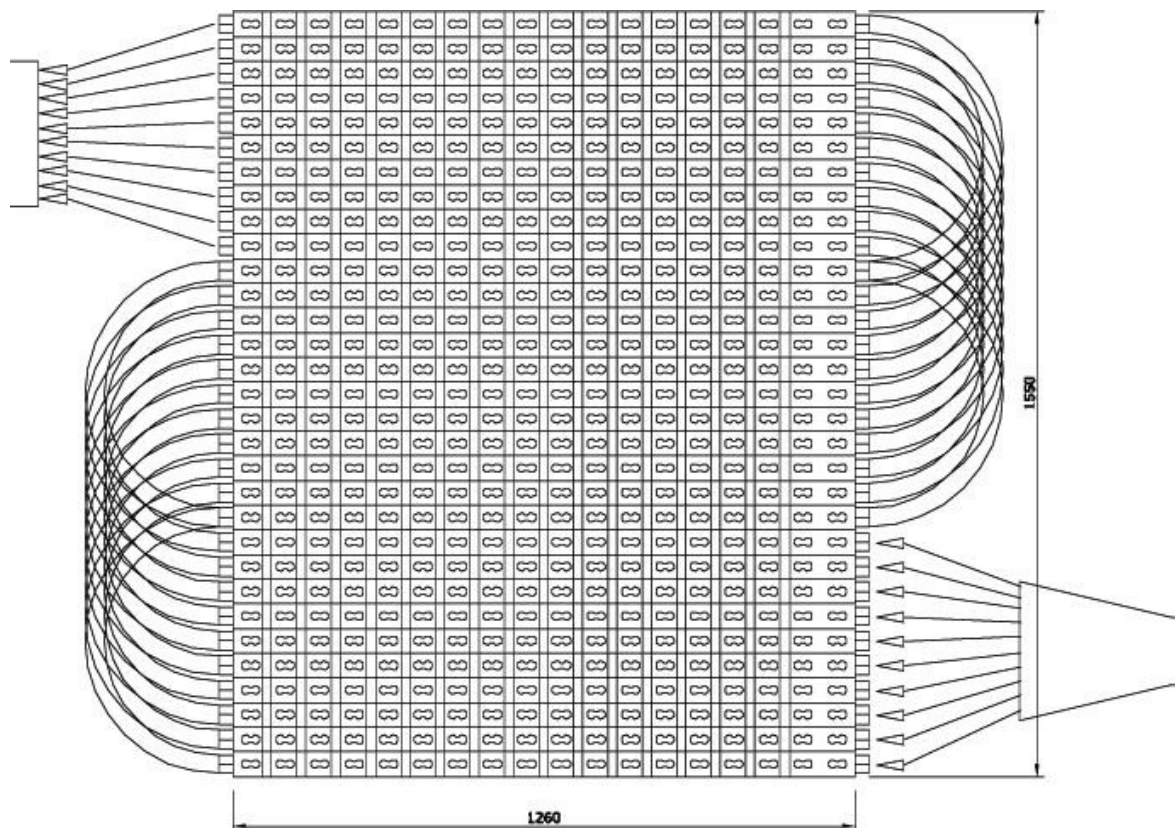


Photokatalysatormodul	
Modulunterteil	
Werkstoff: V2A Stahl	28.06.2001
AK Hesse/ Dipl.-Chem. F. Fischer	



Photokatalysatormodul	
Moduloberteil	
Werkstoff: V2A Stahl	28.06.2001
AK Hesse/ Dipl.-Chem. F. Fischer	

### **8.5 Technische Details des Photoreaktormoduls (Realisierung bei der Fa. Franz Kaminski Waggonbau GmbH)**



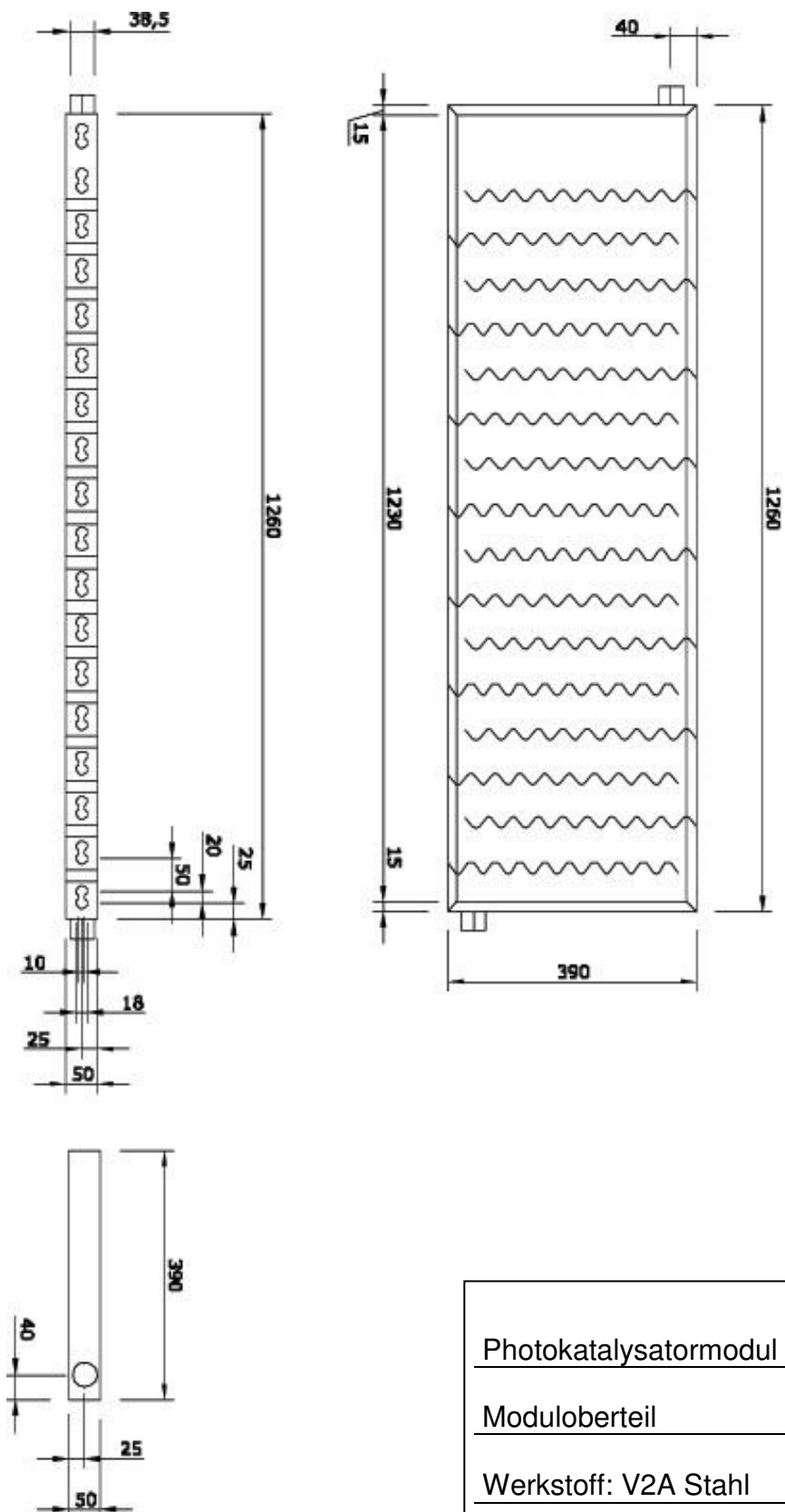
Photokatalysatormodul

Moduloberteil

Werkstoff: V2A Stahl

28.06.2001

AK Hesse/ Dipl.-Chem. F. Fischer



Photokatalysatormodul	
Moduloberteil	
Werkstoff: V2A Stahl	28.06.2001
AK Hesse/ Dipl.-Chem. F. Fischer	

## 9 Literatur

- 1 Amtliche Version Bundesgesetzblatt: Protokoll zu dem Übereinkommen von 1979 über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung betreffend die Verringerung von Versauerung, Eutrophierung und bodennahem Ozon; URL: <http://www.bmu.de/files/multiprotokoll.pdf>; Stand Mai 2003
- 2 [URL:http://www.umweltbundesamt.de/luft/emissionen/situation\\_de/schadstoffe/h3-ein.htm](http://www.umweltbundesamt.de/luft/emissionen/situation_de/schadstoffe/h3-ein.htm)
- 3 Ministerium für Umwelt und Forsten; Rheinland Pfalz; Waldzustandsbericht 2004; <http://www.muf-rlp.de/fileadmin/img/inhalte/presse/Tischvorlagen/TVL-03-11-2004.pdf>
- 4 Hahne, J.; Vorlop; K.-D.: Behandlung von Abluft aus Schweinemastanlagen; Entsorgungspraxis 1998, 45
- 5 Umweltbundesamt; Berlin, 1997  
(Internetseite: „<http://umweltbundesamt.de/uba-info-daten/index.htm>“)
- 6 Holste, H.; Mannebeck, H.: Biologische Abluftreinigung zur Vermeidung von Geruchsemissionen, 1998
- 7 Cuhls, C.: Dissertation am Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik; Universität Hannover, 2000
- 8 Fischer F., Mönkeberg F., Hesse D.; Müll und Abfall, 34, 2002, 73
- 9 Carey, J.H., Lawrence, J., Tosine, H.M.; Bull. Environ. Contam. Toxicol. 16, 1976, 697



- 10 Kaviratna, P.D.; Peden, C.H.F.; ACS Symp. Ser. 638, 1996, 428
- 11 Sirisuk A., Hill jr. C.G., Anderson M.A.; Catal. Today 54, 1999, 159
- 12 Finger M., Haeger A., Hesse D.; Chem. Eng. Technol. 28, 2005, 7
- 13 Fischer F.: Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie; Universität Hannover; 2000
- 14 Hollemann, A.F.; Wiberg, E.: Lehrbuch der anorganischen Chemie; Walter de Gruyter, Berlin/ New York, 1985
- 15 Kemira Pigments; Quality Titanium Dioxide; Kemira Pigments, Georgia (USA), 1995
- 16 HTML-Präsentation <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html> der 'University of Colorado' (Boulder, CO 80309(USA)); Departm. of Geological Sciences, Mineral Structures Laboratory
- 17 Greenwood, N.N.; Earnshaw, A.: Chemie der Elemente; 1. korr. Nachdruck der 1. Aufl.; Weinheim, Basel, Cambridge, New York; VCH, 1990
- 18 Winkler, J.: Titandioxid; Hrsg. von Ulrich Zorll; Hannover: Vincentz, 2003
- 19 Schlögl, R.: Katalytische Ammoniaksynthese - eine "unendliche Geschichte"? Angewandte Chemie 18, 2003, 115
- 20 Kittel Ch.: Festkörperphysik; 12. Auflage; Oldenbourg Verlag, München/ Wien, 1999
- 21 Linsebiegler, A.L.; Lu, G.; Yates, J.T.: Chem. Rev. 95, 1995, 735

- 22 Völker, G.; Kleinschmidt, O.; Hesse, D.: Hung. Jl. Ind. Chem. 26, 1998, 315
- 23 Bredemeyer N.; Hesse, D.: Chem. Ing. Tech. 71, 1999, 238
- 24 Pelizetti, E.; Serpone, N.: Mathematical and Physical Science 174, 1985
- 25 GDCh, Fachgruppe Photochemie: Referateband der 10. Vortragstagung; Würzburg 1987
- 26 Finger, M.; Haeger, A.; Hesse, D.: Chem. Eng. Technol. 28, 2005, 783
- 27 Lu G.; Linsebiegler, A.; Yates J.T.; J. Phys. Chem. 99, 1995, 7626
- 28 Asahi, R.; Taga, Y.: Phys. Rev. 61, 2000, 11
- 29 Henrich, V.E.: Prog. Surf. Sci. 14, 1983, 175
- 30 Sorantin, P.I.; Schwarz, K.: Inorg. Chem. 31, 192, 567
- 31 Lu G.; Linsebiegler, A.; Yates J. T.; J. Phys. Chem. 98, 1994, 11733
- 32 Lo, W.J.; Chung, Y.W.; Somorjai, G.A.: Surf. Sci. 71, 1978, 199
- 33 Jones P., Hockey J.A.; Trans. Far. Soc. 67, 1971, 2669
- 34 Göpel W., Rocker G.; Physical Review 28, 1983, 3427
- 35 Brinkley D., Engel T.; Journal of phys. chem. 102, 1998, 7596
- 36 Henrich, V.E.; Cox, P.A.: The surface sciences of metal oxides; University Press, Cambridge 1996, 149

- 37 Völker, G.: Dissertation am Institut für Technische Chemie; Universität Hannover, 2000
- 38 Datenblatt der Fa. Philips: „Spezial-Leuchtstofflampen – Hinweise für Gerätehersteller: Cleo Compact UV-A Leuchtstofflampen (Phosphor/09)“; Firma Philips Licht GmbH, Hamburg 1999
- 39 Jakubith, M: Chemische Verfahrenstechnik: Einführung in Reaktionstechnik und Grundoperationen; VCH, Weinheim 1991
- 40 Fitzer, E.; Fritz, W.; Emig, G.: Technische Chemie: Einführung in die Chemische Reaktionstechnik; Springer, Berlin, Heidelberg, 1995
- 41 Bergmann-Schaefer: Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3Optik; Walter de Gruyter; Berlin-New York 1978
- 42 Kemira Pigments Inc.; „Quality Titanium Dioxide“; Savannah, USA 1995.
- 43 Häger, A.: Dissertation in Vorbereitung; Institut für Technische Chemie; Universität Hannover, 2006
- 44 Bredemeyer, N.H.: Dissertation am Institut für Technische Chemie; Universität Hannover, 2001
- 45 Remy, H.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie; 12. völlig neu bearb. Auflage; VEB Leipziger Druckhaus; Leipzig 1965
- 46 Atkins, P.W.: Physikalische Chemie; 2. korr. Nachdruck der 1. Auflage; VCH, Weinheim 1990

- 47 Erste allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionsschutzgesetz: Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft vom 24. Juli 2002