

Einflußgrößen auf die photokatalytische Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit verschiedenen Oxidationsmitteln

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Andreas Haeger
geboren am 15. März 1973 in Hannover

2009

Referent: Prof. Dr. D. Hesse
Korreferent: Prof. Dr. P. Heitjans
Tag der Promotion: 29. Mai 2009

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluß der Katalysatortemperatur, der Lichtwellenlänge, der Bestrahlungsstärke und der Zusammensetzung der Reaktionsmischung auf die Geschwindigkeit der photokatalytischen Totaloxidation kurzkettiger Kohlenwasserstoffe am Titandioxid untersucht. Als Oxidationsmittel dienten O_2 , NO_2 , und Mischungen aus NO_2 und O_2 sowie NO und O_2 . Der Reaktionsweg einer selektiven photokatalytischen NO -Reduktion zu N_2 mit Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel in einer sauerstoffreichen Atmosphäre wurde aufgeklärt.

Als Katalysatormaterial wurde nanokristalliner Anatas genutzt, weitere Katalysatorproben wurden durch Kugelmahlen von mikrokristallinen Rutil- und Anatas-Ausgangsmaterialien hergestellt.

Als Reaktor wurde ein Plattenreaktor mit der Verweilzeitverteilung eines idealen Durchflußrührkessels verwendet. Der Lichtabsorptionskoeffizient der Katalysatorproben wurde als Funktion der Wellenlänge bestimmt, ebenso das Spektrum des von den Lichtquellen emittierten Lichts. Aus dem Quotienten aus Reaktionsgeschwindigkeit und Photonen-Absorptionsgeschwindigkeit der Katalysatorprobe wurden Quantenausbeuten errechnet.

Aufgrund der experimentellen Ergebnisse wird ein katalytischer Kreis vorgeschlagen, in dem Sauerstoffdefekten im TiO_2 die Rolle der aktiven Zentren zukommt.

Stichworte: Photokatalyse, Titandioxid, Kugelmahlen

Abstract

Within the scope of this thesis the influence of catalyst temperature, wavelength, irradiation intensity and composition of the reaction mixture on the reaction rate of the photocatalytic total oxidation of short-chained hydrocarbons with titanium dioxide as the photocatalyst was investigated. O₂, NO₂ and mixtures of NO₂ and O₂ as well as NO and O₂ were used as oxidising agents. The reaction channel of a selective photocatalytic reduction of NO to N₂ with hydrocarbons as the reducing agents in an oxygen-rich atmosphere was clarified.

Nanocrystalline anatase was used as the photocatalytic material. Further photocatalyst samples were prepared by ball milling of microcrystalline rutile and anatase as starting materials.

A photoreactor, wherein the catalyst material was fixed on a plate, showing the characteristics of an ideal continuous stirred tank reactor was used for the experiments. The absorption coefficient of the catalyst samples as well as the spectrum of the light emitted by the sources were measured as a function of wavelength. From the ratio of the reaction rate and the photon absorption rate of the catalyst samples a quantum yield was calculated.

On the basis of the experimental results a catalytic cycle was proposed wherein oxygen defects in titanium dioxide act as the active sites.

Keywords: Photocatalysis, Titanium dioxide, Ball milling

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Technische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Diethard Hesse angefertigt. Ich danke ihm sehr herzlich für sein starkes Interesse an der Arbeit und seine Betreuung.

Herrn Prof. Dr. Paul Heitjans danke ich für die gute Zusammenarbeit und für die Übernahme des Korreferates.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Graduiertenförderung des Landes Niedersachsen danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Herrn Dr. Sylvio Indris und Herrn Dr. Roger Amade gilt mein besonderer Dank für die Präparation und Charakterisierung von Katalysatorproben und für anregende Diskussionen.

Herrn Dr. Alexander Grünert und Herrn Dr. Wolfgang Börger danke ich für die Charakterisierung von Katalysatorproben durch Röntgenbeugung und Elektronenspinresonanz.

Herrn Dr. Thomas Bredow danke ich für anregende Diskussionen.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises Hesse danke ich für die Unterstützung. Insbesondere danke ich Frau Dr. Mina Finger, Frau Ute Morwinski und Herrn Karsten Büniger für ihre gewissenhaft durchgeführten Arbeiten.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises Hitzmann danke ich für die freundliche Aufnahme während der Umbaumaßnahmen. Besonders danke ich Herrn Dr. Marco Kolleyer für die schnelle Reparatur meines Druckerservers kurz vor Fertigstellung dieser Arbeit.

Der Firma Kronos Titan danke ich für die Überlassung des Farbmeßgerätes Zeiss DMC 25.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung.....	1
2	Übersicht über chemische Prozesse an belichteten Halbleitern.....	3
3	Materialien und Methoden.....	11
3.1	Versuchsaufbau.....	11
3.2	Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Quantenausbeute.....	18
4	Ergebnisse und Diskussion.....	25
4.1	Kinetik photokatalysierter Reaktionen.....	25
4.2	Reaktionen an thermisch aktiviertem TiO ₂	35
4.3	Katalysatordeaktivierung.....	42
4.4	Verhalten bis zum Erreichen des stationären Zustandes, Bedeckung des Katalysators mit partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen.....	54
4.5	Adsorption, Photoadsorption und Reaktion von Stickstoffoxiden am TiO ₂ ..	63
4.6	Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit photokatalysierter Reaktionen von der Temperatur.....	79
4.6.1	Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff	79
4.6.2	Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit NO ₂	92
4.6.3	Selektive photokatalytische NO ₂ -Reduktion mit Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit von Sauerstoff in der Gasphase.....	101
4.6.4	Selektive photokatalytische NO-Reduktion mit Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit von Sauerstoff in der Gasphase.....	110
4.7	Einfluß von Kugelmahlen auf die Eigenschaften von Katalysatorproben...	118
4.8	Einfluß der Bestrahlungsstärke auf die Reaktionsgeschwindigkeit.....	130
4.9	Einfluß der Lichtwellenlänge auf die Reaktionsgeschwindigkeit.....	145
4.10	Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen durch Photokatalyse.....	154
5	Vorschlag für einen katalytischen Kreis der photokatalytischen Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff.....	158
6	Zusammenfassung.....	160
7	Literaturverzeichnis.....	164
8	Abkürzungsverzeichnis.....	171

1 Einleitung und Zielsetzung

Aufgrund der weltweit sinkenden Grenzwerte für die Schadstoffemissionen sowohl von Industrieanlagen, wie auch von Verkehrsmitteln, kommt der Abgasnachbehandlung eine wachsende wirtschaftliche Bedeutung zu. Es ist bekannt, daß eine photokatalytische Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff am TiO_2 möglich ist [Kleinschmidt 2001]. Auch eine selektive photokatalytische Reduktion von NO zu N_2 mit Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre wurde beobachtet [Kösters 1999] [Bredemeyer 2001]. Der Einsatz der Photokatalyse zur Abgasreinigung wird in der Literatur bereits länger diskutiert, siehe hierzu beispielsweise [Ollis 1997]. Bisher gibt es jedoch trotz intensiver Forschungsarbeiten kaum Anwendungsbeispiele für die Nutzung der Photokatalyse zur Abgasreinigung. Die bisher wohl einzige Anwendung ist die photokatalytische Totaloxidation von Ammoniak mit Sauerstoff, die von Fischer in einen technischen Maßstab umgesetzt wurde und seither zum Abbau von Ladegutresten in Druckgaskesselwagen genutzt wird [Fischer 2007].

Eine Ursache für die bisher geringe Verbreitung der Photokatalyse in der Abgasreinigung ist das Fehlen von zuverlässigen Angaben über die Auswirkung wichtiger Einflußgrößen auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Dazu zählen die Temperatur, die Bestrahlungsstärke und die Wellenlänge des Lichts, welches den Katalysator aktiviert. Auch kinetische Daten sind in der Literatur selten zu finden. Der Schwerpunkt der bisherigen Forschungsarbeiten liegt eher im Bereich der Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Aufgrund der Tatsache, daß Quantenausbeuten in der Literatur nur selten bestimmt werden, ist eine Abschätzung der erforderlichen Lichtleistung und somit der Wirtschaftlichkeit der Photokatalyse im Vergleich zu anderen Abgasreinigungsverfahren nicht möglich. Schließlich werden vor allem in der älteren Literatur TiO_2 -Proben genutzt, die u. a. aufgrund vergleichsweise geringer BET-Oberflächen eine nur geringe katalytische Aktivität aufweisen. In dieser Arbeit wird daher vorwiegend ein Material mit einer großen BET-Oberfläche von ca. $300 \text{ m}^2/\text{g}$ genutzt. Ergänzend werden Katalysatorproben durch Kugelmahlen von Rutil- und Anatas-Ausgangsmaterialien mit einer geringen BET-Oberfläche von ca. $4\text{-}7 \text{ m}^2/\text{g}$ präpariert.

Es ist ein Ziel dieser Arbeit, bisher nur lückenhaft und auch widersprüchlich vorhandene Informationen über die Auswirkung der genannten Einflußgrößen auf die Reaktionsgeschwindigkeit photokatalysierter Reaktionen zur Verfügung zu stellen und somit eine Einschätzung der Nutzbarkeit der Photokatalyse für Abgasreinigung zu ermöglichen. Dafür werden die Einflußgrößen in einem Ausmaß verändert, welches den bisher in der Literatur untersuchten Bereich weit überschreitet. Eine zentrale Bedeutung kommt dabei dem Einfluß der Katalysatortemperatur zu, die in einem Intervall von mehr als 300 K verändert wird.

Als Modellreaktion für die Abgasreinigung dient die Totaloxidation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen (Methan, Propan, Propen und n-Pentan). Die Oxidationsmittel sind O_2 , NO_2 , und Mischungen aus NO_2 und O_2 sowie NO und O_2 . Sofern ein Trägergas genutzt wird, handelt es sich um N_2 .

Der Versuchsaufbau ist so ausgelegt, daß eine Bestimmung von Quantenausbeuten möglich wird. Dadurch kann der Energieaufwand für eine photokatalytische Abgasreinigung im technischen Maßstab leicht ermittelt werden. Der Photoreaktor ist als Durchflußrührkessel ausgelegt und ermöglicht die Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten im stationären Zustand. Die Katalysatorproben werden als Schicht im Reaktor fixiert. Die Lichtabsorption der Katalysatorschicht wird durch die Bestimmung der diffusen Reflexion ermittelt. Das Spektrum der Strahlungsleistung der Lampe wird mit einem Diodenarrayspektrometer bestimmt. Dadurch ist es möglich, die Zahl der von einer Katalysatorprobe pro Zeiteinheit absorbierten Photonen zu ermitteln und ins Verhältnis zur Reaktionsgeschwindigkeit zu setzen.

Ein weiteres Ziel der Arbeit besteht in der Aufklärung des bisher unklaren Reaktionsverlaufs der selektiven photokatalysierten NO -Reduktion zu N_2 mit Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel in einer sauerstoffreichen Atmosphäre. Daher wird auch die Adsorption von NO und NO_2 an belichteten und unbelichteten TiO_2 -Proben untersucht. Als Trägergase dienen dabei N_2 , O_2 und Mischungen aus diesen.

2 Überblick über chemische Prozesse an belichteten Halbleitern

An Halbleitern, die mit Licht einer Energie größer als der Energiedifferenz zwischen Valenzband und Leitungsband bestrahlt werden, wurden verschiedene chemische Prozesse beobachtet. Nachfolgend wird ein Überblick über einige dieser Vorgänge gegeben, die für diese Arbeit relevant sind.

Die **Photoadsorption** und **Photodesorption** von Sauerstoff an belichtetem Zinkoxid (siehe z.B. [Fujita 1958]) wurde in den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts intensiv untersucht. Fujita kam zu dem Ergebnis, daß Sauerstoff molekular als Hyperoxid-Anion ($O_{2,ads}^-$) schwach am ZnO chemisorbiert ist. Bei der Photoadsorption und Photodesorption handelt es sich nach Fujita um eine Wechselwirkung von $O_{2,ads}^-$ mit Elektronen bzw. Defektelektronen (Löchern), die durch Belichtung im ZnO gebildet werden. Auch an SnO_2 wurde die Photoadsorption von Sauerstoff beobachtet [Volodin 1981]. Der Sauerstoff wird nach ESR-Messungen dabei als $O_{2,ads}^-$ am SnO_2 adsorbiert. In dieser Arbeit wurde zusätzlich die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Lichtwellenlänge bei der Photoadsorption von Sauerstoff am SnO_2 ermittelt. Dabei hat sich herausgestellt, daß auch Licht mit einer Energie kleiner als der Energiedifferenz zwischen Valenzband und Leitungsband eine Photoadsorption von Sauerstoff herbeiführen kann. Teichner konnte eine Photoadsorption von Sauerstoff an belichtetem TiO_2 nachweisen [Teichner 1971]. Durch ESR wurde auch für dieses System $O_{2,ads}^-$ als die adsorbierte Sauerstoffspezies nachgewiesen. Bei der Untersuchung des ESR-Signals von $O_{2,ads}^-$ als Funktion der Lichtwellenlänge hat Teichner festgestellt, daß auch Photonen mit einer Energie kleiner als der Energiedifferenz zwischen Valenzband und Leitungsband des TiO_2 zu einer Photoadsorption des Sauerstoffs führen.

Eine **Photoreduktion** von TiO_2 wurde von Juillet [Juillet 1965] bereits 1965 beobachtet. Juillet hat eine TiO_2 -Probe im Vakuum bei Umgebungstemperatur mit UV-Licht bestrahlt und dabei eine dunkelblaue Färbung des Materials beobachtet. Die elektrische Leitfähigkeit der Probe ist nach der Belichtung um sieben Zehnerpotenzen höher, als vor der Belichtung. Nachdem die gefärbte Probe einem Sauerstoffpartialdruck von 160 mm Hg ausgesetzt wurde, erlangt sie ihre weiße Farbe zurück

und auch die Leitfähigkeit erreicht wieder den Wert der frischen Probe. Eine solche Photoreduktion wird von einigen Autoren als Ursache für ein weiteres Phänomen an belichtetem TiO_2 angesehen, das in der aktuellen Literatur diskutiert wird: Der Benetzung der eigentlich hydrophoben TiO_2 -Oberfläche mit Wasser. Der Kontaktwinkel von Wassertropfen auf dem TiO_2 geht bei UV-Belichtung von ca. 70° auf nahezu 0° zurück, dieses Phänomen wird in der Literatur auch als "Superhydrophilie" bezeichnet. Fujishima hat beobachtet, daß durch Belichtung Sauerstoffdefekte im TiO_2 gebildet werden [Fujishima 1999]. Diese Defekte werden als aktive Zentren einer dissoziativen Chemisorption von Wasser und auch von Sauerstoff am TiO_2 angesehen. In einer Atmosphäre, die Wasser und Sauerstoff enthält, konkurrieren nach Fujishima Wassermoleküle und Sauerstoffmoleküle um diese Defekte. Je höher der Sauerstoffgehalt in der Gasatmosphäre ist, um so größer ist der Kontaktwinkel des Wassers an belichtetem TiO_2 (d.h. um so weniger hydrophil ist die Oberfläche). Eine "superhydrophile" TiO_2 -Oberfläche wandelt sich ohne Belichtung langsam wieder in eine hydrophobe Oberfläche um, berichtet Fujishima. Dieser Prozeß geschehe um so schneller, je höher der Sauerstoffpartialdruck in der Gasatmosphäre ist, da Sauerstoff die Defekte ausheilt, welche die Zentren der dissoziativen Chemisorption von Wasser am TiO_2 sind.

Eine Photoreduktion des TiO_2 wird auch von Anpo [Anpo 2007] beobachtet. Anpo berichtet, daß sich die weiße Farbe des TiO_2 bei Belichtung mit UV-Licht in Abwesenheit von Sauerstoff in eine blau-graue Farbe verwandelt. Er führt dies darauf zurück, daß bei Belichtung Sauerstoffdefekte und Ti^{3+} -Ionen gebildet werden. In Anwesenheit von Sauerstoff und UV-Licht wird das photoreduzierte TiO_2 umgehend wieder oxidiert und erlangt seine weiße Farbe zurück. Während eine Photoreduktion des TiO_2 von Anpo eindeutig nachgewiesen wurde, konnte dieser Autor eine Photoadsorption von Wasser am TiO_2 unter Belichtung nicht beobachten.

In einer Gasatmosphäre, die $^{18}\text{O}_{2,g}$ enthält, kann an mit UV-Licht belichtetem TiO_2 ein **Sauerstoff-Isotopenaustausch** beobachtet werden, der gemäß Gl. (2.1) erfolgen soll [Pichat 1977]:



Pichat berichtet weiterhin, daß dieser Sauerstoff-Isotopenaustausch nicht mehr beobachtet werden kann, wenn sich zusätzlich Isobutan in der Gasatmosphäre befindet. Der Autor leitet daraus die Schlußfolgerung ab, daß Isobutan und Sauerstoffmoleküle um dieselbe Sauerstoffspezies konkurrieren, wobei Isobutan leichter mit dieser Spezies reagiert. Ist kein Isobutan mehr in der Gasatmosphäre vorhanden, setzt wieder der Sauerstoff-Isotopenaustausch gemäß Gl. (2.1) ein.

Bereits seit langer Zeit ist die **Kreidung von Farben** bekannt, in denen TiO_2 als Weißpigment verwendet wird (siehe z.B. [van Hoeck 1930]). Das organische Bindemittel der Farbe wird dabei zerstört und die Farbpigmente werden freigesetzt. Jacobsen konnte bei der Suche nach der Ursache der Kreidung zeigen, daß sowohl Anatas, als auch Rutil bei Überschichtung mit Reduktionsmitteln wie z.B. Glycerin, Mandelsäure, Weinsäure und Oktanol reduziert werden, wenn die Proben mit Licht einer Energie größer als der Energiedifferenz zwischen Leitungsband und Valenzband des TiO_2 belichtet werden [Jacobsen 1949]. Die Reduktionsmittel werden dabei oxidiert. Als Lichtquelle diente für diese Experimente u.a. eine Quecksilberdampflampe. Die Photoreduktion des TiO_2 wurde durch Messung der diffusen Reflexion und durch Röntgenbeugung charakterisiert. Durch Röntgenbeugung konnte Jacobsen eine Photoreduktion von Rutil bis hin zum $\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$ nachweisen. Reduzierte TiO_2 -Proben werden in Abwesenheit von Licht an der Luft wieder oxidiert, die diffuse Reflexion erreicht dabei wieder nahezu den Wert des Ausgangsmaterials. Der Zyklus einer Photoreduktion und anschließender Wiederoxidation an der Luft kann nach Jacobsen wiederholt werden. In vergleichenden Tests konnte Jacobsen zeigen, daß ein direkter Zusammenhang zwischen der Kreidung von Farben, die TiO_2 als Weißpigment enthalten und der Photoreduzierbarkeit der TiO_2 -Pigmente besteht. Pigmentproben, die besonders leicht reduzierbar sind, zeigten eine besonders starke Kreidung bei mit Sonnenlicht belichteten Farben.

Die Deutung von Jacobsen zur Kreidung von Farben basiert auf Beobachtungen von Renz [Renz 1921]. Renz konnte zeigen, daß weißes TiO_2 unter Glycerin bei Belichtung mit Sonnenlicht an der Belichtungsfläche rasch blaugrau und dann dunkelblaugrau wird. Bei dieser Lichtreaktion handelt es sich um Reduktionen, was nach Renz um so bemerkenswerter sei, als das eine Reduktion sonst nur in reduzierender Atmosphäre bei hohen Temperaturen erreicht werden kann. Am belichteten Bodenkörper konnte Renz Gasblasen beobachten, bei denen es sich um CO_2 handelt.

Offenbar kommt es zu einer Totaloxidation der organischen Verbindungen an belichtetem TiO_2 . Eine Photoreduktion von TiO_2 am Sonnenlicht konnte Renz auch mit wss. Lösungen von Mannit und Traubenzucker, sowie alkoholischen Lösungen von Weinsäure, Zitronensäure oder Mandelsäure beobachten. Über Nacht, d.h. ohne Belichtung, stellte sich jeweils von oben her eine Aufhellung der TiO_2 -Proben ein, die Renz auf eine Wiederoxidation zurückführt.

Die photokatalysierte **Partial- und Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen** an TiO_2 ist seit ca. 1970 der Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten. Seither wurden zahlreiche Untersuchungen, vor allem zum Reaktionsmechanismus der Photokatalyse veröffentlicht. Ein Reaktionsschema der Photokatalyse, wie es gegenwärtig üblicherweise dargestellt wird, ist in Abb. 2.1 dargestellt. Dieses wurde dem Buch *Photocatalytic Reaction Engineering* [De Lasa 2005] entnommen.

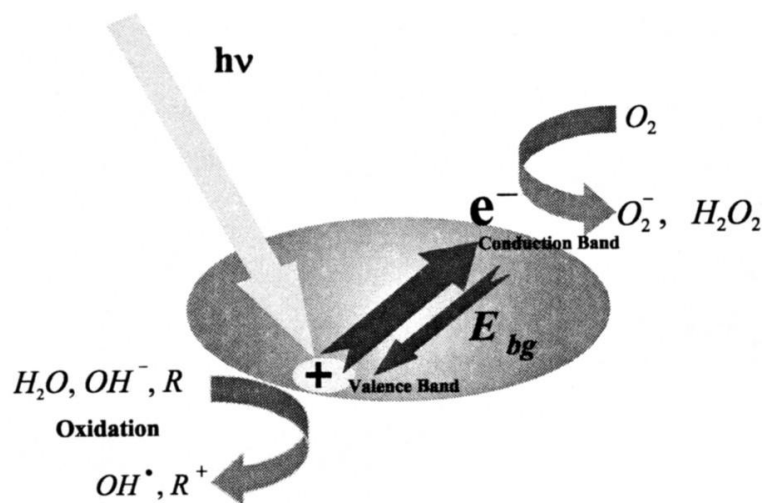


Abb. 2.1: Reaktionsschema der Photokatalyse, aus [De Lasa 2005]

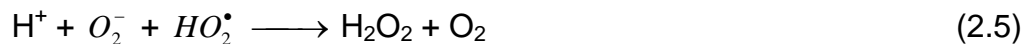
Nachfolgend sind die Reaktionsschritte der Photokatalyse gemäß [De Lasa 2005] dargestellt. Im ersten Schritt wird im TiO_2 durch Belichtung ein Elektron und ein Defektelektron (Loch) gebildet, siehe Gl. (2.2):



Sauerstoff dient als Elektronenakzeptor, siehe Gl. (2.3)



Das dabei gebildete Hyperoxidanion kann anschließend den in den Gln. (2.4) und (2.5) dargestellten Reaktionen unterliegen.



Durch Belichtung werden schließlich aus Wasserstoffperoxid-Molekülen OH-Radikale gebildet, siehe Gl. (2.6)



Die gemäß Gl. (2.2) gebildeten Defektelektronen (Löcher) reagieren mit adsorbiertem Wasser zu OH-Radiakalen, siehe Gl. (2.7)



OH-Radikale werden schließlich von einer Mehrheit der Autoren als das Oxidationsmittel für am TiO_2 adsorbierte Moleküle angesehen, siehe Gl. (2.8). Dies wird u.a. damit begründet, daß sich durch ESR-Spektroskopie OH-Radikale in belichteten wäßrigen Suspensionen von TiO_2 nachweisen lassen. Einige Autoren berichten weiterhin, daß die Geschwindigkeit der photokatalytischen Oxidation organischer Moleküle in der Gasphase in Abwesenheit von Wasserdampf stark zurückgeht (vgl. [Ollis 1997]), was auf fehlende OH-Radikale zurückgeführt wird. Diese Beobachtung kann jedoch nicht verallgemeinert werden und es finden sich auch zahlreiche Veröffentlichungen, die von einer Inhibierung photokatalysierter Reaktionen durch Wasser berichten. Ein Überblick über widersprüchliche Literatur zum Einfluß des Wassers auf die Geschwindigkeit photokatalysierter Reaktionen findet sich in einem Übersichtsartikel von Mills [Mills 1997], in dem dieser Autor bezüglich des Einflusses von Wasser zu der Schlußfolgerung gelangt "the current situation is confused and need to be resolved".



Als Minderheitenmeinung wird in dem Buch [De Lasa 2005] eine direkte Oxidation von organischen Molekülen mit Defektelektronen erwähnt, wobei Wasser nicht beteiligt ist, siehe Gl. (2.9)



Die Hypothese einer direkten Oxidation mit Defektelektronen nach Gl. (2.9) basiert auf einer Untersuchung von Fox [Fox 1990]. Fox konnte bei der photokatalysierten Oxidation vieler organischer Verbindungen spektroskopisch keine OH-Radikaladdukte nachweisen, die bei einer Oxidation mit OH-Radikalen entstehen müßten.

Die zentrale Bedeutung, die OH-Radikalen in der Literatur als Oxidationsmittel eingeräumt wird, mag für die Oxidation in einer wäßrigen Phase naheliegend erscheinen. Ob dies bei einer Oxidation in der Gasphase ebenfalls so ist, bleibt fraglich. Der Bildung von Hyperoxid-Anionen gemäß Gl. (2.3) wird für die Oxidation organischer Moleküle in der Gasphase ebenfalls eine große Bedeutung beigemessen. Jedoch hat man schon früh festgestellt, daß O_2^- nicht das "direkte" Oxidationsmittel sein könne (vgl. [Teichner 1971] und [Teichner 1972]). Am TiO_2 adsorbierte O_2^- -Ionen konnten durch ESR auch bei Anregung des TiO_2 mit Lichtwellenlängen bis 550 nm nachgewiesen werden, während eine photokatalytische Oxidation von Kohlenwasserstoffen nur mit Wellenlängen kleiner als 400 nm beobachtet werden konnte. Als notwendige Voraussetzung einer Oxidation wurde daher die Wechselwirkung von adsorbierten Hyperoxid-Anionen mit einem Defektelektron z.B. gemäß Gl. (2.10) postuliert [Teichner 1976]:



Eine Reaktion nach Gl. (2.10) muß hinterfragt werden, da die Bindungsordnung von $O_{2,ads}^-$ durch die Wechselwirkung mit einem Defektelektron erhöht wird, was eine

Dissoziation nicht begünstigt. Eine Photodesorption gemäß Gl. (2.11) ist wahrscheinlicher, wie sie von Yates auch nachgewiesen wurde [Yates 1994].



Auf der Basis von Experimenten zur Totaloxidation von Chlormethan an einer $TiO_2(110)$ - Oberfläche hat Yates einen Mechanismus für die Gasphasenphotokatalyse vorgeschlagen, der Wasser und OH-Radikale nicht einbezieht [Yates 1994]. Yates kommt dabei zu dem Schluß, daß Sauerstoffdefekte die aktiven Zentren für die Photokatalyse sind. An einer intakten $TiO_2(110)$ -Oberfläche konnte keine photokatalysierte Oxidation von Chlormethan beobachtet werden. Nur wenn die Oberfläche durch Tempern im Vakuum Sauerstoffdefekte und Ti^{3+} -Ionen enthält, fand eine photokatalysierte Oxidation des Chlormethans statt. Yates konnte zeigen, daß die Oxidation von Chlormethan in Abwesenheit von Wasser und Oberflächenhydroxylgruppen, nicht jedoch in Abwesenheit von O_2 abläuft. In den Produkten der Oxidation von CH_3Cl konnte Yates durch Isotopenaustauschexperimente auch Gittersauerstoff nachweisen. Diese Beobachtungen sind unvereinbar mit dem in der Mehrheit der Literatur vorgeschlagenen Mechanismus gemäß Gln. (2.2 - 2.8), in dem OH-Radikale die Rolle als Oxidationsmittel zugewiesen wird.

Teichner hat anhand von Isotopenaustauschexperimenten gezeigt, daß bei der photokatalysierten Oxidation von Alkoholen auch Gittersauerstoff als Oxidationsmittel dienen kann [Teichner 1977].

Offenbar besteht bisher keine Klarheit darüber, welche Spezies als Oxidationsmittel einer photokatalysierten Oxidation dienen. Ebenso uneinheitlich sind die veröffentlichten Ergebnisse bezüglich der relevanten Katalysatoreigenschaften. TiO_2 wird als das aktivste Material für die Photokatalyse angesehen (siehe z.B. [De Lasa 2005]). Photokatalyse kann jedoch auch an anderen Metalloxiden beobachtet werden, wie z.B. SnO_2 (siehe z.B. [Finger 2007]). Auch an ZrO_2 , V_2O_5 , ZnO , Sb_2O_4 , CeO_2 und WO_3 konnte eine photokatalytische Oxidation von Propen mit Sauerstoff nachgewiesen werden [Pichat 1979]. Weshalb jedoch TiO_2 die höchste Aktivität für die Photokatalyse aufweist, bleibt bisher unklar. Unter den Modifikationen des TiO_2 wird häufig Anatas als am aktivsten beschrieben (siehe z.B. [De Lasa 2005]). Die Ansicht, daß

Rutil viel weniger photoaktiv sei, als Anatas, wird auch von Herrmann vertreten [Herrmann 1996]. Herrmann führt dies darauf zurück, daß Sauerstoff wesentlich besser an Anatas photoadsorbiert wird, als an Rutil. Der in der Mehrheit der Literatur vertretenen Ansicht, daß Anatas die photokatalytisch aktivere Modifikation sei, stehen Ergebnisse von Lyashenko [Lyashenko 1979] entgegen. Lyashenko konnte zeigen, daß die photokatalytische Aktivität von Rutil und Anatas etwa gleich hoch ist und das sogar röntgenamorphes TiO_2 eine photokatalytische Aktivität in derselben Größenordnung wie Rutil und Anatas aufweist. Allerdings erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation von Isobuten bei Rutil und Anatas nach ca. einer Stunde einen konstanten Wert, während sich bei röntgenamorphem TiO_2 auch nach sieben Stunden noch kein stationärer Zustand eingestellt hat. Wesentlicher als die Modifikation sei für die photokatalytische Aktivität nach Lyashenko die Vorbehandlung der Proben. Lyashenko leitet daraus die Schlußfolgerung ab, daß lokale Wechselwirkungen bei der photokatalytischen Reaktion eine vorherrschende Rolle spielen.

Insgesamt bietet die Literatur ein uneinheitliches Bild der Photokatalyse, dies betrifft auch weitere Einflußgrößen, die nicht in diesem Abschnitt, sondern im Ergebnisteil diskutiert werden. Die in der Literatur lückenhaft und auch widersprüchlich vorhandenen Informationen sollen in der hier vorliegenden Arbeit geprüft und auch erweitert werden.

3 Material und Methoden

3.1 Versuchsaufbau

Zur Durchführung der Experimente wurde ein Synthesegasmeßplatz genutzt, der aus einer Gasversorgung mit Mischkammer, dem Reaktor und der Analytik besteht, siehe Abb. 3.1. Die Gasversorgung erfolgte mit handelsüblichen Druckgasflaschen. Alle Gase wurden von der Firma Linde AG (Leuna) bezogen: Stickstoff 5.0, Sauerstoff (technisch) und synthetische Luft (KW-frei, $C_nH_m \leq 0,1$ ppm). Als Prüfgase wurden 3000 ppm Methan in N_2 , 3000 ppm Propan in N_2 , 3000 ppm Propen in N_2 , 2000 ppm n-Pentan in N_2 und 3000 ppm NO in N_2 bezogen. Auf Nachfrage wurden folgende Prüfgase angefertigt: 1000 ppm Ethanol in N_2 und 3000 ppm NO_2 in N_2 . NO_2 wird von der Firma Linde üblicherweise nur mit Anteilen von Sauerstoff als Prüfgas geliefert, da in Stickstoff eine mögliche Dissoziation des NO_2 zu NO und O_2 die zeitliche Konstanz der Gehalte gefährdet. Eine Auslieferung dieses Gasmisches war jedoch unter der Bezeichnung 3000 ppm NO_x in N_2 möglich. Die regelmäßige Analyse des Flascheninhalts ergab, daß im Verlauf eines Jahres keine meßbare Dissoziation des NO_2 auftrat.

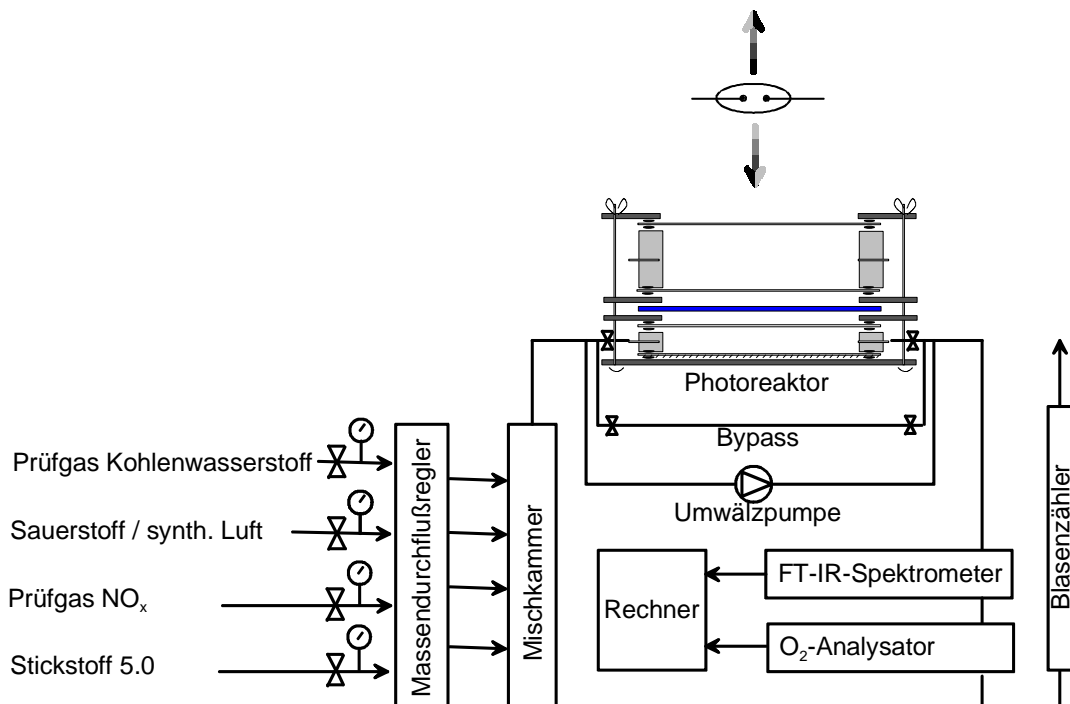
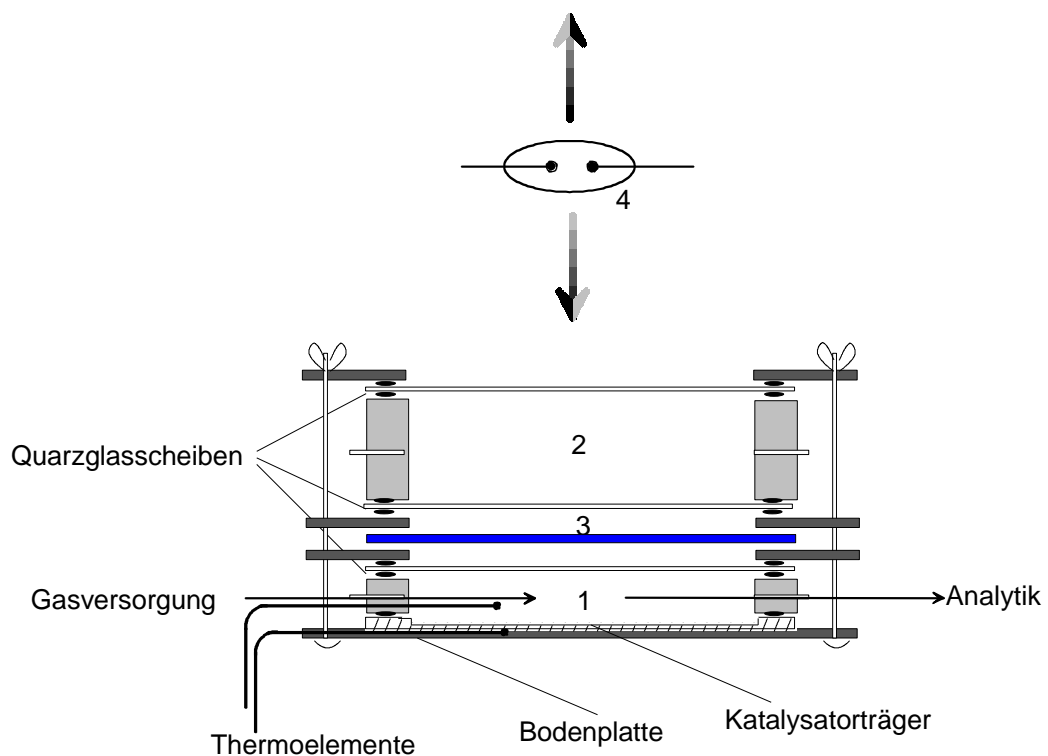


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Synthesegasmeßplatzes

Die Dosierung der Gase erfolgte mit Massendurchflußreglern (Bronkhorst Mättig GmbH, Unna). Der Gesamtvolumenstrom wurde mit einem Blasenähler kontrolliert, welcher der Analytik nachgeschaltet ist. Auf diese Weise konnten etwaige Undichtigkeiten im Synthesegasmeßplatz und Fehler der Massendurchflußregler festgestellt werden. Auch die Teilvolumenströme wurden mit einem Blasenähler stichprobenartig überprüft.

Der Photoreaktor, siehe Abb. 3.2, ist so ausgeführt, daß seine Verweilzeitverteilung einem idealen Durchflußrührkessel entspricht. Dies wird durch das Umpumpen der Gase mit einem Volumenstrom von 10,5 l/min erreicht, vgl. Abb. 3.1. Dafür wurde eine bis 240°C temperaturbeständige Membranpumpe mit isoliertem Pumpenkopf des Typs N012 ST.16E (KNF GmbH, Freiburg) eingesetzt.



1. Reaktionsraum
2. IR-Filter
3. Bandpaßfilter, optional (Durchlaßbereich ~ 10nm)
4. Hg-Hochdrucklampe (frei brennend, höhenverstellbar)

Abb. 3.2: Schematische Darstellung des Photoreaktors

Der Volumenstrom der Reaktionsmischung wurde zwischen 50 ml/min und 1000 ml/min eingestellt und betrug bei den meisten Experimenten 200 ml/min. Daraus ergibt sich ein Umpump/Zulaufverhältnis zwischen 10 und 200, typischerweise von 50. Das Auftreten von Konzentrationsgradienten im Reaktor durch unvollständige Durchmischung konnte daher ausgeschlossen werden. Der runde Katalysatorträger mit 10 cm Durchmesser ist aus Edelstahl gefertigt. In diesen ist eine Vertiefung von ca. 0,5 mm mit einem Durchmesser von 8,3 cm eingefräst, in der die Katalysatorproben fixiert wurden (s.u.). Die belichtete Fläche beträgt $0,0054 \text{ m}^2$ (54 cm^2). Der Katalysatorträger und eine Quarzglasscheibe schließen einen Reaktionsraum mit einem Volumen von 19 cm^3 ein. Die Temperatur wird durch eine Laborheizplatte (Omnilab, Bremen) eingestellt. Die seitlichen Reaktorwände bestehen aus Edelstahlringen mit einem Außendurchmesser von 10 cm. Diese sind beidseitig mit Dichtungen aus Viton[®] (du Pont) versehen. Durch die modulare Bauweise können oberhalb und unterhalb des Reaktionsraums weitere Volumina geschaffen werden. Oberhalb des Reaktionsraumes kann ein mit Wasser durchströmter IR-Filter eingesetzt werden, der durch zwei Quarzglasscheiben abgeschlossen ist. Direkt unter dem Katalysatorträger kann ein von einer Kühlflüssigkeit durchströmter Raum geschaffen werden, der von einem Kryostaten im Kreislauf mit Kühlmittel durchströmt wird (in Abb. 3.2 nicht dargestellt). Der Reaktor wurde für solche Experimente außen teilweise mit Polystyrenschaumstoff isoliert. Die Kontrolle der Temperatur erfolgt im Gasraum und im Reaktorboden durch Thermoelemente. Die Temperaturangaben in dieser Arbeit beziehen sich auf die Temperatur der Bodenplatte des Reaktors sehr nahe am Katalysatorträger, die Temperatur im Gasraum kann davon um bis zu 5 K abweichen. Beim Einsatz des Kryostaten, d.h. für Temperaturen unterhalb 298 K, bezieht sich die Temperaturangabe auf den Gasraum, da sich hier die Bodenplatte nicht direkt unter dem Katalysatorträger befindet.

Der Molenbruch von CO_2 , CO, Methan, Propan, Propen, n-Pentan, NO, N_2O und NO_2 wurde mit einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FT-IR) des Typs IFS-28 (Bruker Optik GmbH, Ettlingen) bei einem Druck von ca. 1 bar (Umgebungsdruck) bestimmt. Eine Multipath-Zelle des Typs mini cell model 6 (Infrared Analysis Inc., Anaheim, CA) wurde als Gaszelle im Spektrometer verwendet. Das FT-IR-Spektrometer ist mit einem MCT-Detektor ausgerüstet, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Die damit erzielbare Auflösung beträgt $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Das FTIR-Spektrometer kann

ca. 140 Einzelmessungen pro Minute durchführen. Um die Datenmenge bei der kontinuierlichen Aufnahme von Meßwerten zu begrenzen und das Signal/Rausch-Verhältnis zu optimieren, wurde eine gewünschte Anzahl von Einzelmessungen, typischerweise zwischen ca. 400 und 4000 Spektren, bereits während der Messung mit der Gerätesoftware zu einem Meßwert gemittelt.

Da O₂ kein Übergangsdipolmoment besitzt und daher nicht IR-aktiv ist, erfolgt die Bestimmung des Sauerstoffgehalts im Spurenbereich mit einem Sauerstoffsensor ROX GT (Fisher-Rosemount GmbH & Co, Hamburg). Das Meßprinzip dieses Sensors beruht auf der paramagnetischen Suszeptibilität von Sauerstoff. Eine festgestellte Querempfindlichkeit zu NO₂ wurde anhand der mit dem FT-IR-Spektrometer gemessenen NO₂-Konzentration korrigiert.

Wenn nicht anders angegeben, wurde als Katalysatormaterial Hombifine N (Sachtleben GmbH, Duisburg) eingesetzt. Dieses Titandioxid besteht laut Herstellerangabe aus Anatas, was durch Röntgenbeugung bestätigt wurde. Es besitzt eine BET-Oberfläche von ca. 300 m²/g. Die mittlere Partikelgröße der Agglomerate beträgt 1 µm. Aus der Verbreiterung von Röntgenlinien wurde eine Kristallgröße von 10 nm bestimmt. Weitere Katalysatorproben wurden durch Kugelmahlen präpariert. Als Ausgangsprodukte hierfür dienten Anatas (99 %, Acros BVBA, Geel, Belgien) mit einer BET-Oberfläche von 7 m²/g und Rutil (99,5 %, Acros BVBA, Geel, Belgien) mit einer BET-Oberfläche von 4 m²/g.

Aus den pulverförmigen Katalysatorproben wurde mit destilliertem Wasser eine Suspension hergestellt, die anschließend in die Vertiefung des Katalysatorträgers gegossen wurde. Die Proben wurden danach bei 433 K auf einer Laborheizplatte vorgetrocknet und anschließend im Reaktor bei 573 K in synthetischer Luft ($\dot{V} = 200$ ml/min) unter Belichtung ($I_{\text{abs}} \sim 180$ W/m²) nachbehandelt. Es wurde sichergestellt, daß eine Temperatur von 573 K nicht zu einem Sinterprozeß der Proben mit einer einhergehenden Verringerung der BET-Oberfläche führt. Wenn nicht anders angegeben, beträgt die Probenmenge 250 mg. Bei einer Reaktorfläche von 54 cm² entspricht dies einer Flächenmasse von 46 g/m². Bei dieser Flächenmasse ist sichergestellt, daß die Transmission von Licht durch die Katalysatorprobe hindurch und dessen Absorption durch den Katalysatorträger nicht auftritt (nicht dargestellt).

Die Charakterisierung der Katalysatorproben erfolgte zunächst durch die Messung der BET-Oberfläche mit Oberflächenmeßgeräten der Typen ASAP 2000 und Gemini 2375 (beide Micromeritics GmbH, Mönchengladbach).

Die diffuse Reflexion (Remission) der Katalysatorproben als Funktion der Lichtwellenlänge wurde zwischen $\lambda=300$ nm und $\lambda=520$ nm mit einem registrierenden Farbmeßgerät DMC 25 (Carl Zeiss, Oberkochen) bestimmt. Das Gerät ist hierfür mit einer Ulbricht-Kugel aus Teflon ausgerüstet. Als Weißstandard dient ein NIST-rückführbarer (NIST: National Institute of Standards and Technology) Teflonstandard (Labsphere Deutschland, Uhdingen). Auf diese Weise wurde die diffuse Reflexion sowohl von Pulverpreßlingen der Katalysatorproben, wie auch von bereits für die Katalyse genutzten Proben bestimmt. Der Katalysatorträger wurde dafür von den Abmessungen so gestaltet, daß er am Meßkopf des Farbmeßgeräts angebracht werden konnte. Die diffuse Transmission von Katalysatorproben wurde als Funktion der Schichtdicke stichprobenartig ermittelt. Dafür wurden Katalysatorproben auf Quarzglas aufgebracht und im Strahlengang vor der Ulbricht-Kugel plaziert. Bei den für die Katalyse genutzten Flächenmassen kann die Transmission vernachlässigt werden, so daß man den Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ aus dem Remissionskoeffizienten $\beta(\lambda)$ gemäß Gl. 3.1 erhält:

$$\alpha(\lambda) = 1 - \beta(\lambda) \quad (3.1)$$

In Abb. 3.3 ist der Absorptionskoeffizient einiger Titandioxid-Proben als Funktion der Lichtwellenlänge beispielhaft dargestellt.

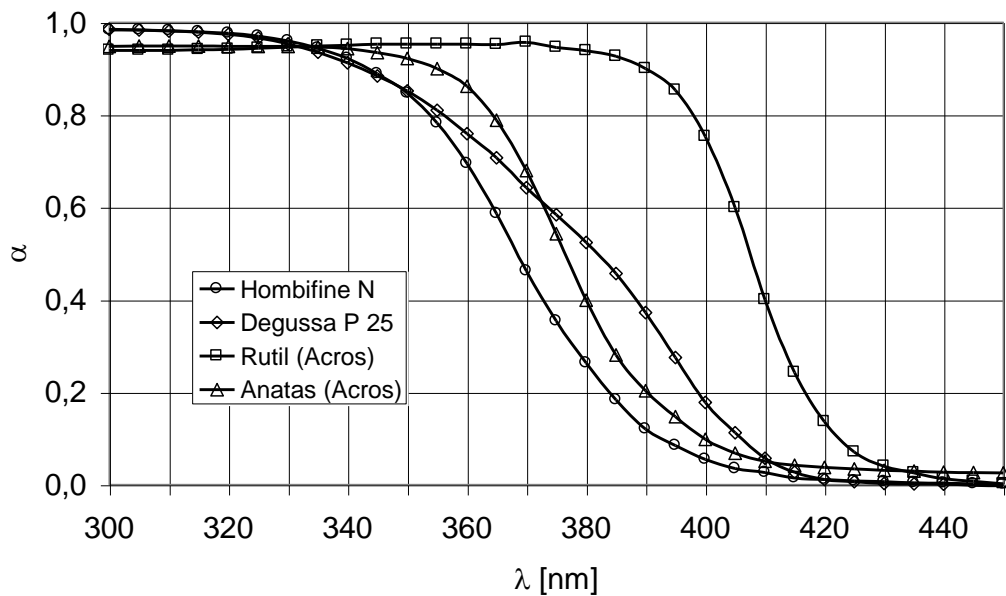


Abb. 3.3: Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ verschiedener Titandioxid-Proben im Intervall zwischen $\lambda = 300$ nm und $\lambda = 450$ nm.

Durch Kugelmahlen hergestellte Katalysatorproben wurden weiterhin durch Elektronenspinresonanz (ESR bzw. EPR), Röntgenbeugung (XRD), Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und Transmissions-Elektronen-Spektroskopie (TEM) charakterisiert. Eine ausführliche Beschreibung dieser Methoden und der damit erzielten Ergebnisse ist in [Indris 2005] dargestellt.

Die Belichtung des Photoreaktors erfolgte, soweit nicht anders angegeben, mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe HPA 1000/20 (Philips). Die Bogenlänge dieser Lampe ist mit 20 mm für diesen Lampentyp vergleichsweise gering. Dies führt zu einer relativ gleichmäßigen Leuchtdichteverteilung, die näherungsweise einem Kugelstrahler entspricht. Eine gute optische Abbildung der Lampe z.B. in Reflektoren ist aufgrund der geringen Bogenlänge ebenfalls möglich. Eine Veränderung der Bestrahlungsstärke wird durch die Variation des Abstandes zwischen Photoreaktor und Lampe erreicht. Die Lampe ist höhenverstellbar, es können Entfernungen zwischen Lampe und Katalysatorträger von ca. 6 cm bis ca. 60 cm realisiert werden. Dadurch kann die Bestrahlungsstärke etwa um einen Faktor von 100 verändert werden. Eine weitere Erhöhung der Bestrahlungsstärke wurde, falls nötig, durch die Nutzung eines Reflektors erreicht.

Eine näherungsweise monochromatische Belichtung wurde durch Bandpaßfilter (Corning) erzielt, die zwischen Lampe und Photoreaktor plaziert werden können. Der Durchlaßbereich dieser Filter beträgt ca. 10 nm (vgl. Kap. 4.9). Für den Wellenlängenbereich unter 315 nm und über 400 nm ist mit der Kombination aus der Lampe Philips HPA 1000/20 mit Bandpaßfiltern keine ausreichend hohe Bestrahlungsstärke realisierbar. Daher kam hierfür eine weitere Beleuchtungseinheit (Photomed GmbH, Seefeld) zum Einsatz, in welcher eine Hg/Xe-Höchstdrucklampe mit 1000 W Leistungsaufnahme (Perkin-Elmer HVS 1000/17) als Lichtquelle genutzt wird. Diese Kurzbogenlampe mit einem Bogenabstand von 2,1 mm wird mittels Reflektor in einen Gittermonochromator abgebildet. Damit ist im Rahmen der spektralen Strahlungsverteilung der Lichtquelle eine freie Durchstimbarkeit der Lichtwellenlänge möglich. Die mit diesem Gerät erzeugte Strahlung eines Wellenlängenintervalls von ca. 10 nm wird durch einen Lichtwellenleiter auf den Reaktor eingekoppelt.

Das auf den Photoreaktor eingestrahlte Licht mit dem Spektrum $I_0(\lambda)$ [$W/(m^2 \cdot nm)$] wurde im Wellenlängenintervall zwischen 200 nm und 800 nm als Funktion der Lichtwellenlänge an der Position des Katalysatorträgers im Photoreaktor mit einem Diodenarrayspektrometer (Dr. Gröbel UV-Elektronik, Ettlingen) ermittelt. Das Diodenarrayspektrometer ist mit einer Ulbricht-Kugel (Teflon) als Strahlungskollektor ausgerüstet. Die Auflösung der Lichtwellenlänge erfolgt mit einer Halbwertsbreite von 1,2 nm. Der untere Teil des modular aufgebauten Photoreaktors (Bodenplatte und Katalysatorträger) wurde für diese Messungen demontiert, während der obere Teil (Quarzglasscheiben, ggf. IR-Filter und/oder Bandpaßfilter) bestehen blieb. Aus fünf Meßpunkten in der Ebene des Katalysatorträgers wurde eine Leuchtdichteverteilung bestimmt, aus deren Mittelwert die auf den Reaktor eingestrahlte Spektrum $I_0(\lambda)$ errechnet wurde. Die Leuchtdichteverteilung in der Ebene des Katalysatorträgers erwies sich dabei als gleichmäßig, Abweichungen vom Mittelwert waren grundsätzlich kleiner als 10%. Angepaßt an die Häufigkeit der Nutzung der Lichtquellen wurde deren spektraler Strahlungsfluß regelmäßig neu ermittelt, da sich der spektrale Strahlungsfluß der Lampen in Folge von Alterungserscheinungen mit der Zeit ändert.

3.2 Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Quantenausbeute

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wird zunächst die angestrebte Zusammensetzung der Reaktionsmischung aus Teilvolumenströmen hergestellt und die Reaktionsmischung am Reaktor vorbei direkt der Analytik zugeführt ("Bypass"). Die Zusammensetzung der Reaktionsmischung wird mit der Analytik in regelmäßigen Zeitintervallen bestimmt. Anschließend wird die Reaktionsmischung über den unbelichteten Reaktor geleitet, um zu prüfen, ob ohne Licht aktivierte Reaktionen ablaufen. Dann erfolgt die Belichtung der Proben. Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wird der stationäre Zustand abgewartet. Dieser ist typischerweise nach ca. vier Stunden eingestellt, jedoch treten vereinzelt auch wesentlich längere Einstellzeiten auf. Nach Beendigung der Reaktion wird die Zusammensetzung der Reaktionsmischung wie vor der Reaktion kontrolliert. Ein typischer Konzentrations-Zeitverlauf mit einer vergleichsweise schnellen Einstellung eines stationären Zustandes ist am Beispiel der Totaloxidation von Propan in Abb. 3.4 dargestellt.

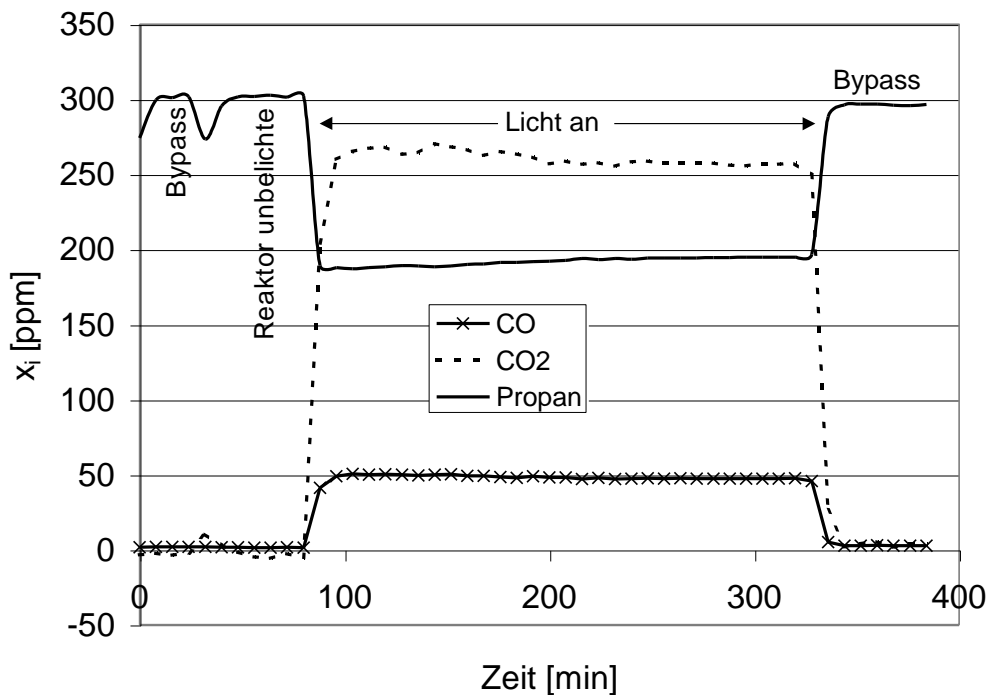


Abb. 3.4: Konzentrations-Zeit-Verlauf von Propan, CO und CO₂ am Beispiel der Totaloxidation von Propan mit Sauerstoff. T = 473 K.

Der Photoreaktor kann als idealer Durchflußrührkessel angesehen werden. Für die stationäre Stoffbilanzgleichung eines idealen Durchflußrührkessels gilt Gl. (3.2):

$$0 = \dot{V}(c_i^0 - c_i^E) + \nu_i \cdot r_V \cdot V_R \quad \text{bzw.} \quad \dot{V}(c_i^0 - c_i^E) = -\nu_i \cdot r_V \cdot V_R \quad (3.2)$$

Hierbei ist r_V die volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit [mol/(l*s)], ν_i der stöchiometrische Koeffizient der Komponente i , \dot{V} der Volumenstrom [l/s], V_R das Reaktorvolumen [l] und c_i^0 bzw. c_i^E [mol/l] sind die Konzentrationen der Komponente i im Zulauf und im Ablauf. Die Reaktionsgeschwindigkeit r [mol/s] ist nach Gl. (3.3) definiert:

$$\dot{V}(c_i^0 - c_i^E) = -\nu_i \cdot r \quad \text{mit} \quad r = r_V \cdot V_R \quad [\text{mol/s}] \quad (3.3)$$

Meßgröße ist der Molenbruch x der Reaktionsteilnehmer in der Gasphase. Es gilt Gl. (3.4), wobei c_g die Gesamtkonzentration aller Reaktionsgase ist und x_i^0 bzw. x_i^E den Molenbruch der Komponente i im Zulauf und im Ablauf bezeichnen.

$$\dot{V} \cdot c_g (x_i^0 - x_i^E) = -\nu_i \cdot r \quad [\text{mol/s}] \quad (3.4)$$

Die Gesamtkonzentration aller Reaktionsgase c_g wird aus dem idealen Gasgesetz gemäß Gl. (3.5) errechnet, wobei R die allgemeine Gaskonstante bezeichnet.

$$c_g = \frac{P}{RT} \quad [\text{mol/l}] \quad (3.5)$$

Der Druck p ist dabei der Druck (1 bar) und die Temperatur T die Temperatur (293 K) in der Gaszelle des FT-IR-Spektrometers.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente i wird nach Gl. (3.6) als der Betrag aus dem Produkt aus dem stöchiometrischen Koeffizienten ν_i der Komponenten i und der Reaktionsgeschwindigkeit r definiert.

$$r_i = |\nu_i \cdot r| \quad (3.6)$$

Für Reaktionen an thermisch aktivierten Katalysatoren ist es zweckmäßig, eine auf die Katalysatormasse m_{Kat} bezogene Reaktionsgeschwindigkeit r_m gemäß Gl. (3.7) zu definieren.

$$\frac{\dot{V}(c_i^0 - c_i^E)}{m_{\text{Kat}}} = -\nu_i \cdot r_m \quad [\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{g})] \quad (3.7)$$

Die auf die Katalysatormasse bezogene Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente i ($r_{i,m}$) wird nach Gl. (3.8) als der Betrag aus dem Produkt aus dem stöchiometrischen Koeffizienten ν_i der Komponenten i und der Reaktionsgeschwindigkeit r_m definiert.

$$r_{i,m} = |\nu_i \cdot r_m| \quad [\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{g})] \quad (3.8)$$

Für die Photokatalyse an einer mit dem Katalysator beschichteten Platte ist dies jedoch nicht zweckmäßig, da die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer hinreichenden Schichtdicke des Katalysators nicht von der Katalysatormasse abhängt, sondern von der belichteten Fläche. Um die Effizienz eines photokatalysierten Prozesses zu bestimmen, erscheint es sinnvoll, die Reaktionsgeschwindigkeit in Relation zur vom Katalysator absorbierten Lichtenergie zu setzen. In der Literatur sind verschiedene Ansätze hierzu beschrieben, die oft auf den jeweils verwendeten Reaktortyp Bezug nehmen. Einige Autoren beziehen die Anzahl an umgesetzten Molekülen auf die Anzahl Photonen, die in den Reaktor eintreten (siehe z.B. [Fox 1993] [Nimlos 1993]). Eine solche Kenngröße wird von den Autoren als "global quantum yield" oder auch "apparent quantum yield" bezeichnet. Diese Kenngröße wird bei Reaktortypen angewendet, bei denen die Anzahl der absorbierten Photonen pro Zeiteinheit nicht sicher bestimmt werden kann, da durch den Reaktor hindurchtretende oder aus dem Reaktor gestreute Photonen nicht detektiert werden konnten. Dies betrifft z.B. Rührkesselreaktoren, die eine wässrige Suspension von TiO_2 enthalten. Da die Konzentration der Eduktmoleküle in Satzreaktoren zeitlich nicht konstant ist, ergeben sich für Satzreaktoren zusätzliche Probleme bei der Berechnung von Quantenausbeuten. Es wurden teils kurios anmutende Kenngrößen entwickelt, wie die "average relative quantum efficiency" [Hoffmann 1995]. Dabei wird die Anzahl der im Reaktor innerhalb eines Zeitraums umgesetzten Moleküle in Relation zu der Zahl der innerhalb dieses Zeitraums in den Reaktor eingestrahelten Photonen gesetzt. Eine so definierte Kenngröße vermag nicht zufriedenzustellen.

Bei dem für die vorliegenden Untersuchungen verwendeten Plattenreaktor mit der Verweilzeitverteilung eines Durchflußrührkessels ist es hingegen möglich, eine Kenngröße zu bilden, in welcher die Reaktionsgeschwindigkeit in Relation zur Absorptiongeschwindigkeit der Photonen durch den Katalysator gesetzt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird im stationären Zustand ermittelt. Die Absorptiongeschwindigkeit der Photonen läßt sich ebenfalls im stationären Zustand bestimmen. Hierzu ist die Kenntnis des Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ des Katalysatormaterials erforderlich. Bei einer Katalysatorschichtdicke bei der keine Transmission vorliegt, kann der Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ gemäß Gl. (3.1) aus dem Remissionskoeffizienten $\beta(\lambda)$ ermittelt werden. $\beta(\lambda)$ ist aus der Messung der diffusen Reflexion einer Katalysatorschicht als Funktion der Lichtwellenlänge zugänglich. Zur Bestimmung der Absorptiongeschwindigkeit der Photonen einer Katalysatorprobe [mol/s] ist weiterhin die Kenntnis der spektralen Strahlungsverteilung der Lichtquelle erforderlich. In Abb. 3.5 ist das Spektrum der Bestrahlungsstärke $I_0(\lambda)$ [W/(m²*nm)] für die Lampe Philips HPA 1000/20 im Wellenlängenintervall zwischen 300 nm und 520 nm bei einem Abstand von 40 cm aufgetragen. Durch Multiplikation von $I_0(\lambda)$ mit dem Absorptionskoeffizienten des Katalysators $\alpha(\lambda)$ erhält man daraus das Spektrum der vom Katalysator absorbierten Bestrahlungsstärke $I_a(\lambda)$ [W/(m²*nm)]. Dies ist in Abb. 3.5 am Beispiel von Hombifine N dargestellt. Durch Integration über die Wellenlänge wird daraus schließlich die vom Katalysator absorbierte Bestrahlungsstärke I_{abs} [W/m²] erhalten, siehe Gl. (3.9). Als Integrationsgrenzen wurden dabei $\lambda = 300$ nm und $\lambda = 420$ nm gewählt, da eine Lichtabsorption durch den Katalysator außerhalb dieser Grenzen vernachlässigbar gering ist, vgl. Abb. 3.5.

$$I_{abs} = \int_{\lambda=300nm}^{\lambda=420nm} \alpha(\lambda) \cdot I_0(\lambda) d\lambda \quad (3.9)$$

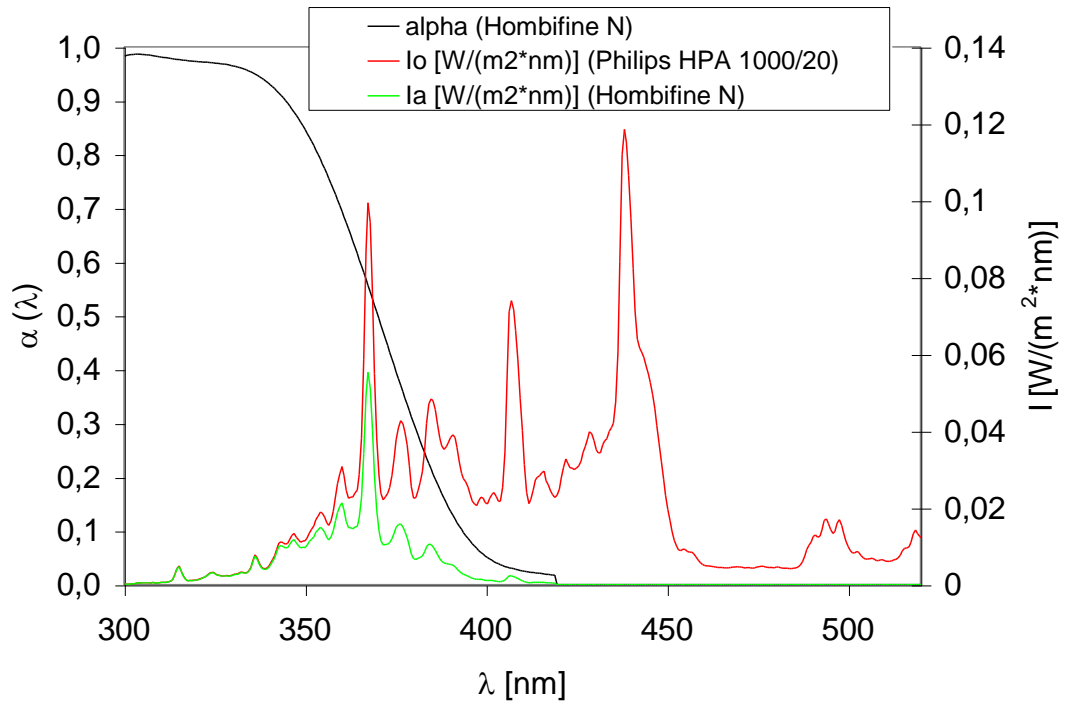


Abb. 3.5: Spektrum der auf den Reaktor eingestrahelten Bestrahlungsstärke $I_0(\lambda)$. Lampe: Philips HPA 1000/20, Abstand zum Meßkopf 40 cm. Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ von Hombifine N. Spektrum der von Hombifine N unter diesen Bedingungen absorbierten Bestrahlungsstärke $I_a(\lambda)$.

Die Energie eines Photons hängt gemäß Gl. (3.10) von der Lichtwellenlänge ab:

$$E_{\text{phot}} = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (3.10)$$

Dividiert man $I_a(\lambda)$ durch die Energie der Photonen $E_{\text{phot}}(\lambda)$ [J], so erhält man die Anzahl der pro Zeiteinheit pro m^2 absorbierten Photonen. Durch Integration über die Wellenlänge im Intervall zwischen 300 nm und 420 nm wird die Photonen-Absorptionsgeschwindigkeit I_p [$\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$] gemäß Gl. (3.11) erhalten.

$$I_p = \int_{\lambda=300\text{nm}}^{\lambda=420\text{nm}} \frac{I_a(\lambda)}{E_{\text{phot}}(\lambda)} d\lambda \quad [\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (3.11)$$

Die Division von I_P durch die Loschmidt-Zahl und Multiplikation mit der Katalysatorfläche $[m^2]$ ergibt schließlich die Photonen-Absorptionsgeschwindigkeit der Katalysatorprobe w_{Phot}^m mit der Einheit $[mol/s]$, siehe Gl. (3.12).

$$w_{Phot}^m = \frac{I_P \cdot A_R}{N_L} \quad [mol/s] \quad (3.12)$$

Bei näherungsweise monochromatischer Belichtung (Verwendung von Bandpaßfiltern oder Monochromatoren) erfolgt die Berechnung von w_{Phot}^m in derselben Weise, wobei ggf. die Integrationsgrenzen angepaßt wurden.

Aus der Reaktionsgeschwindigkeit einer Komponente i , r_i $[mol/s]$, siehe Gl. 3.6 und der Photonen-Absorptionsgeschwindigkeit der Katalysatorprobe w_{Phot}^m $[mol/s]$ wird gemäß Gl. (3.13) eine dimensionslose Kenngröße ermittelt, die als Quantenausbeute der Komponente i , Q_i , wie folgt definiert wird.

$$Q_i = \frac{r_i}{w_{Phot}^m} \cdot 100 \quad [\%] \quad (3.13)$$

Diese Kenngröße weist jedoch drei Problemstellen auf: Erstens gilt Q_i bei einer polychromatischen Belichtung der Katalysatorproben strenggenommen nur für die spektrale Strahlungsverteilung der verwendeten Lichtquelle, sofern die Reaktionsgeschwindigkeit von der Lichtwellenlänge abhängt. Bei Untersuchungen zur Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lichtwellenlänge hat sich tatsächlich herausgestellt, daß diese nicht unabhängig von der Lichtwellenlänge ist, sondern ein Maximum in einem auf eng begrenzten Wellenlängenintervall um $\lambda = 390$ nm erreicht. Für Wellenlängen im Intervall zwischen ca. 340 nm und 380 nm, die bei der vorhandenen Kombination aus Lichtquelle und Katalysator den weit überwiegenden Anteil des vom Katalysator absorbierten Lichts ausmachen, ist r_i jedoch weitgehend unabhängig von der Wellenlänge (vgl. Kap. 4.9). Zweitens ist unbekannt, wie hoch der Anteil an nicht mit Licht aktivierten Folgereaktionen z.B. an der Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation eines Kohlenwasserstoffs ist. Da ohne Belichtung des TiO_2 jedoch keine Reaktion beobachtet werden kann und die ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit in der Regel unabhängig von der Katalysatormasse ist, erscheint eine globale Bilanz sinnvoll. Falls in Ausnahmefällen, insbes. bei hoher

Temperatur, am unbelichteten Katalysator thermisch aktivierte Reaktionen parallel zur Photokatalyse beobachtet wurden, wurde deren Anteil bei der Bestimmung der Quantenausbeute nicht herangezogen. Drittens hat sich herausgestellt, daß $\alpha(\lambda)$ der Katalysatorproben unter Reaktionsbedingungen von $\alpha(\lambda)$ im frischen Zustand abweichen kann (siehe z.B. Kap. 4.3). Es kann unter bestimmten Reaktionsbedingungen zu einer zusätzlichen Lichtabsorption, u. a. im Bereich sichtbarer Lichtwellenlängen kommen. Da sich jedoch herausgestellt hat, daß das dabei absorbierte Licht nicht zur Photokatalyse beiträgt, kann diese Lichtabsorption vernachlässigt werden. Die Quantenausbeute wird daher grundsätzlich auf der Basis von $\alpha(\lambda)$ einer frischen Katalysatorprobe berechnet.

Wesentliche Vorteile einer Quantenausbeute, wie sie hier definiert wird, bestehen in der direkten Erkennbarkeit des Wirkungsgrades des absorbierten Lichts, sowie einer einfachen Berechnung der erforderlichen Strahlungsleistung z.B. für technische Anwendungen. Für die Experimente, die mit Hombifine N und der Lampe Philips HPA 1000/20 durchgeführt werden, kann r_i [mol/s] aus Q_i durch Multiplikation von Q_i mit einem Faktor von $1,28 \cdot 10^{-9}$ errechnet werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Kinetik photokatalysierter Reaktionen

Zur Beschreibung der Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen werden drei Modellvorstellungen häufig diskutiert: Der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, der Eley-Rideal-Mechanismus und der Mars-van Krevelen-Mechanismus. Der Eley-Rideal-Mechanismus basiert auf der Annahme, daß ein Edukt adsorbiert wird, während das andere vom Gasraum her reagiert. Für diesen Mechanismus ist bisher nur ein Beispiel in der heterogenen Katalyse bekannt, die Oxidation von Ethen an Silber [Arpe 2007]. Daher wird hier nicht genauer auf diesen Mechanismus eingegangen.

Der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus basiert auf der Annahme, daß beide Edukte auf der Katalysatoroberfläche an gleichen Platzsorten adsorbiert sind und dort miteinander reagieren. Das Adsorptionsgleichgewicht wird nach dem Langmuir-Modell beschrieben. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird nach Gl. (4.1) angesetzt.

$$r = k \cdot \Theta_A \cdot \Theta_B \quad (4.1)$$

Die Bedeckung der Oberfläche mit den Edukten A und B, Θ_A und Θ_B , ist durch Gl. (4.2) gegeben, worin b_i die Adsorptionskoeffizienten sind.

$$\Theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}, \quad \Theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad (4.2)$$

Mithin gilt:

$$r = k \cdot \Theta_A \cdot \Theta_B = k \frac{b_A p_A \cdot b_B p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)^2} \quad (4.3)$$

Das Reaktionsschema nach Mars und van Krevelen [Mars 1954] basiert auf der Annahme, daß das Edukt mit Gittersauerstoff oxidiert wird, siehe Gl. (4.4).

$$r = k_1 \cdot p_{HC} \cdot (1 - \Theta) \quad (4.4)$$

Die Reoxidation des Katalysators erfolgt mit Sauerstoff aus der Gasphase, siehe Gl. (4.5), β bezeichnet in Gl. (4.5) die Anzahl der Mole des zur Oxidation eines Mols Edukt benötigten Sauerstoffs.

$$r = \frac{k_2}{\beta} \cdot p_{O_2}^n \cdot \Theta \quad (4.5)$$

Unter der Voraussetzung eines stationären Zustands können die Gln. (4.4) und (4.5) gleichgesetzt werden. Durch Gleichsetzen Auflösen nach Θ erhält man daraus Gl. (4.6)

$$\Theta = \frac{k_2 \cdot p_{O_2}^n}{\beta \cdot k_1 \cdot p_{HC} + k_2 \cdot p_{O_2}^n} \quad (4.6)$$

Einsetzen von Gl. (4.6) in Gl. (4.4) liefert das Geschwindigkeitsgesetz gemäß Gl. (4.7)

$$r = \frac{1}{\frac{1}{k_1 p_A} + \frac{\beta}{k_2 p_{O_2}}} \quad (4.7)$$

Für photokatalysierte Reaktionen wird in der Literatur üblicherweise eine Kinetik nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus postuliert, siehe z.B. [Herrmann 2005]. Herrmann beschreibt in seinem Übersichtsartikel ein Geschwindigkeitsgesetz gemäß Gl. (4.8) als charakteristisch für heterogen photokatalysierte Reaktionen:

$$r = k \cdot \Theta = k \frac{kc}{1 + kc} \quad (4.8)$$

Dieses Geschwindigkeitsgesetz bezieht sich offenbar nur auf eine Komponente. Mit einem Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion, die nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus abläuft, hat Gl. (4.8) nichts zu tun. Da die zweite Komponente fehlt,

wirkt die Anwendung dieses Geschwindigkeitsgesetzes auf eine bimolekulare Reaktion unsinnig.

Formal könnte Gl. (4.8) ein Geschwindigkeitsgesetz für eine monomolekulare Reaktion beschreiben. Ein Beispiel für eine solche monomolekulare Reaktion könnte der Zerfall von Ameisensäure, z.B. an Metalloxiden, zu CO und H₂O sein. Trägt man die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Partialdruckes p_A bei konstantem Partialdruck p_B auf, so erhält man für die verschiedenen kinetischen Modellvorstellungen einen Zusammenhang gemäß Abb. 4.1:

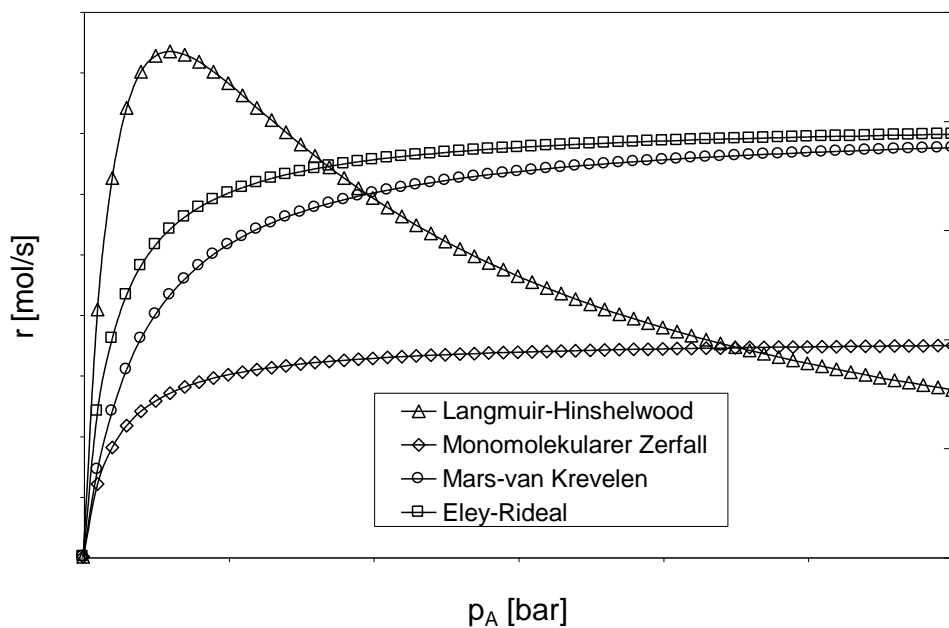


Abb. 4.1: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Partialdruck der Komponente A (p_A) bei konstantem p_B für verschiedene kinetische Modellvorstellungen. $k_i = 1$ und $b_i = 1$.

Für die photokatalysierte Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff hat Kleinschmidt [Kleinschmidt 2001] unter der Annahme einer kooperativen Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff an *einem* Platz das in Gl. (4.9) dargestellte Geschwindigkeitsgesetz genutzt, wobei k und b Konstanten sind und N für die Zahl der Plätze steht.

$$r_{KW} = N \cdot k \frac{c_{KW} \cdot c_{O_2}}{(1 + b \cdot c_{KW} \cdot c_{O_2})} \quad (4.9)$$

Zur Bestimmung der Kinetik photokatalysierter Reaktionen wurde zunächst die Totaloxidation von Propan und Propen mit Sauerstoff untersucht. In Abb. 4.2 ist die Quantenausbeute der Totaloxidation von Propan und Propen bei 303 K als Funktion des Kohlenwasserstoffgehalts für Sauerstoffgehalte von 1,5%, 10% und 50% aufgetragen.

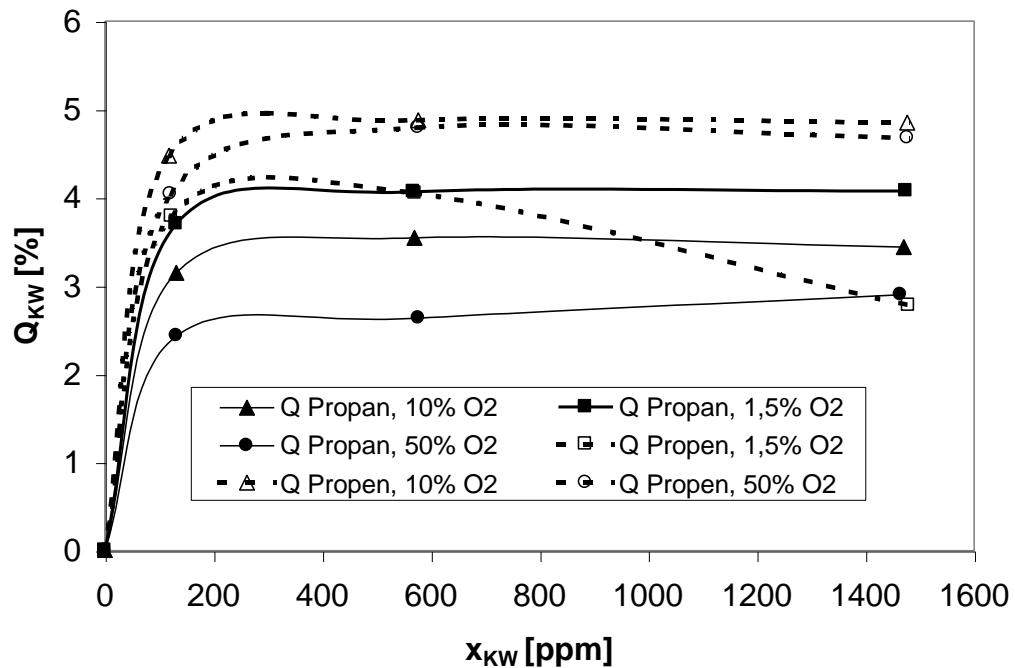


Abb. 4.2: Q_{KW} für Propan und Propen als Funktion des Molenbruchs des Kohlenwasserstoffs. $T = 303 \text{ K}$, $I_{abs} = 13 \text{ W/m}^2$, $x_{O_2} = 5 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (50%), $x_{O_2} = 1 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (10%), $x_{O_2} = 1,5 \cdot 10^4 \text{ ppm}$ (1,5%).

Für Kohlenwasserstoff-Molenbrüche im Intervall zwischen ca. 100 ppm und 1500 ppm ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom Molenbruch des Kohlenwasserstoffs. Eine Ausnahme bildet die Totaloxidation von Propen beim geringsten Sauerstoffgehalt von 1,5%. In diesem Fall kann eine Katalysator-Desaktivierung bei hohen Propengehalten beobachtet werden, die mit einer Lichtabsorption des Katalysators im sichtbaren Wellenlängenbereich einhergeht (vgl. Kap. 4.3). Die Abhängigkeit von Q_{KW} vom Sauerstoffpartialdruck ist schwach. Die Reaktionsgeschwindigkeit läuft für alle in Abb. 4.2 dargestellten Zusammensetzungen bereits bei ungewöhnlich geringen Molenbrüchen des Kohlenwasserstoffs gegen einen Grenzwert.

Die Schlußfolgerung von Herrmann [Herrmann 2005], daß photokatalysierte Reaktionen einem Geschwindigkeitsgesetz nach dem Langmuir-Hinshelwood-

Mechanismus folgen, ist mit dem Ergebnis gemäß Abb. 4.2 nicht in Übereinstimmung zu bringen. Das Modell einer kooperativen Reaktion des Kohlenwasserstoffs mit Sauerstoff an *einem* aktiven Zentrum von Kleinschmidt [Kleinschmidt 2001], stellt dagegen einen brauchbaren Ansatz dar.

Wird eine Temperatur von 433 K eingestellt, ändert sich die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Konzentration des Kohlenwasserstoffs im Vergleich zu einer Temperatur von 303 K, siehe Abb. 4.3.

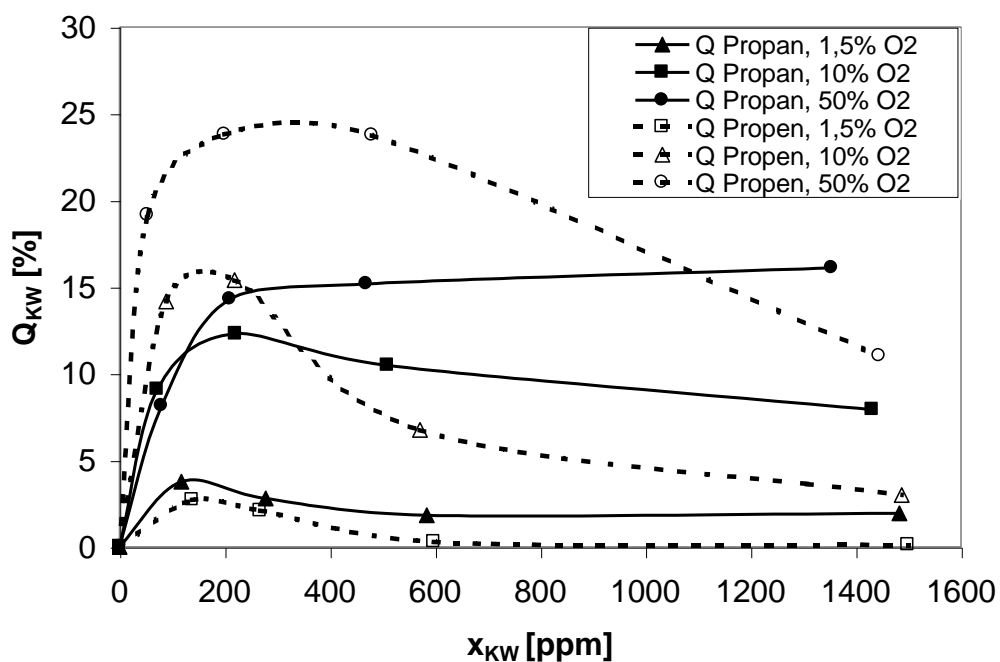


Abb. 4.3: Q_{KW} für Propan und Propen als Funktion des Molenbruchs des Kohlenwasserstoffs. $T = 433 \text{ K}$, $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$, $x_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ ppm}$ (50%), $x_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ ppm}$ (10%), $x_{O_2} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ ppm}$ (1,5%).

Auch unter diesen Bedingungen wird die maximale Reaktionsgeschwindigkeit bereits bei geringen Kohlenwasserstoff-Molenbrüchen unter 200 ppm erreicht. Jedoch strebt Q_{KW} für die meisten Modellsysteme nicht gegen einen Grenzwert, sondern durchläuft ein Maximum. Weiterhin ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck wesentlich größer, als bei 303 K. Dies könnte als Hinweis auf das Vorliegen eines Reaktionsverlaufs nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus gedeutet werden. Es ist daher zu prüfen, ob Kohlenwasserstoffe oder partiell oxidierte Kohlenwasserstoffe Adsorptionsplätze für den Sauerstoff blockieren

oder ob es andere Ursachen für die Ausbildung dieses Maximums gibt. Einen Hinweis liefert die Färbung des Katalysators: Wenn Q_{KW} mit steigendem Kohlenwasserstoffanteil sinkt, geht damit eine Lichtabsorption des Katalysators bei sichtbaren Wellenlängen einher (nicht dargestellt). Beträgt der Sauerstoffgehalt nur 1,5 %, absorbieren die Katalysatorproben bei allen untersuchten Kohlenwasserstoff-Molenbrüchen sichtbares Licht (nicht dargestellt). Diese Beobachtung ist ein Hinweis auf eine Desaktivierung des Katalysators durch Reduktion (siehe Kap. 4.3). Um dies zu prüfen, wurde bei der Totaloxidation von Propen mit 10% Sauerstoff in der Gasphase zusätzlich 300 ppm NO_2 in den Zulauf gegeben. Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, daß NO_2 die Katalysator-desaktivierung durch Reduktion vermeidet, da Sauerstoffdefekte mit NO_2 besonders leicht ausgeheilt werden. Tatsächlich bildet Q_{Propan} als Funktion von x_{Propan} bei der Zugabe von 300 ppm NO_2 kein Maximum aus, sondern läuft wieder gegen einen Grenzwert, wie dies auch bei 303 K beobachtet werden kann, siehe Abb. 4.4. Nach Ergebnissen dieser Arbeit wird NO_2 stark an TiO_2 adsorbiert (siehe Kap. 4.4), so daß dieses Experiment keinen eindeutigen Hinweis darauf liefert, ob das mit steigendem Propan-Molenbruch einhergehende Sinken der Reaktionsgeschwindigkeit auf einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus oder eine Desaktivierung durch Reduktion zurückgeht. Um dies zu prüfen, wurde dem Modellsystem aus Propan in einer Atmosphäre von 10% Sauerstoff 300 ppm NO zugegeben. NO wird wesentlich schwächer an TiO_2 adsorbiert, als NO_2 . Zudem ist NO im Gegensatz zu NO_2 ein sehr schwaches Oxidationsmittel für die photokatalysierte Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen. Eine photokatalysierte Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit NO ist über einen längeren Zeitraum nicht zu beobachten. Schließlich konnte gezeigt werden, daß TiO_2 -Proben die unter reduktiven Reaktionsbedingungen desaktiviert wurden und sichtbares Licht absorbieren, sich beim Überleiten von NO -haltigen Gasatmosphären nur sehr langsam entfärben, verglichen mit Gasatmosphären, die NO_2 und O_2 enthalten. Daraus kann die Schlußfolgerung abgeleitet werden, daß NO Sauerstoffdefekte im TiO_2 -Gitter nur sehr langsam ausheilt, (vgl. Kap. 4.3). Es konnte aber auch gezeigt werden, daß NO an belichtetem TiO_2 mit Sauerstoff aus der Gasphase gemäß Gln. (4.10) und (4.11) leicht zu $NO_{2,ads}$ und/oder $NO_{3,ads}$ oxidiert wird (siehe Kap. 4.5).



Dieses auf der TiO_2 -Oberfläche gebildete $\text{NO}_{x,\text{ads}}$ verhält sich in der Reaktion wie NO_2 , welches aus der Gasphase stammt und am TiO_2 adsorbiert wurde, (siehe Kap. 4.6.4).

Die Zugabe von 300 ppm NO wirkt sich auf die Totaloxidation von Propan in einer Atmosphäre mit 10% Sauerstoffgehalt qualitativ so aus, wie die Zugabe von 300 ppm NO_2 , siehe Abb. 4.4. Mit zunehmendem Propangehalt in der Atmosphäre läuft die Reaktionsgeschwindigkeit gegen einen Grenzwert. Daraus läßt sich die Schlußfolgerung ableiten, daß keine Blockierung der Sauerstoff-Adsorption durch Propan oder partiell oxidierte Zwischenprodukte für die Ausbildung eines Maximums verantwortlich ist, wie es für den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus anzunehmen wäre. Vielmehr handelt es sich um eine Desaktivierung des TiO_2 durch Reduktion. Daraus resultiert eine komplexe Kinetik, bei der die Zahl der verfügbaren aktiven Zentren nicht konstant ist.

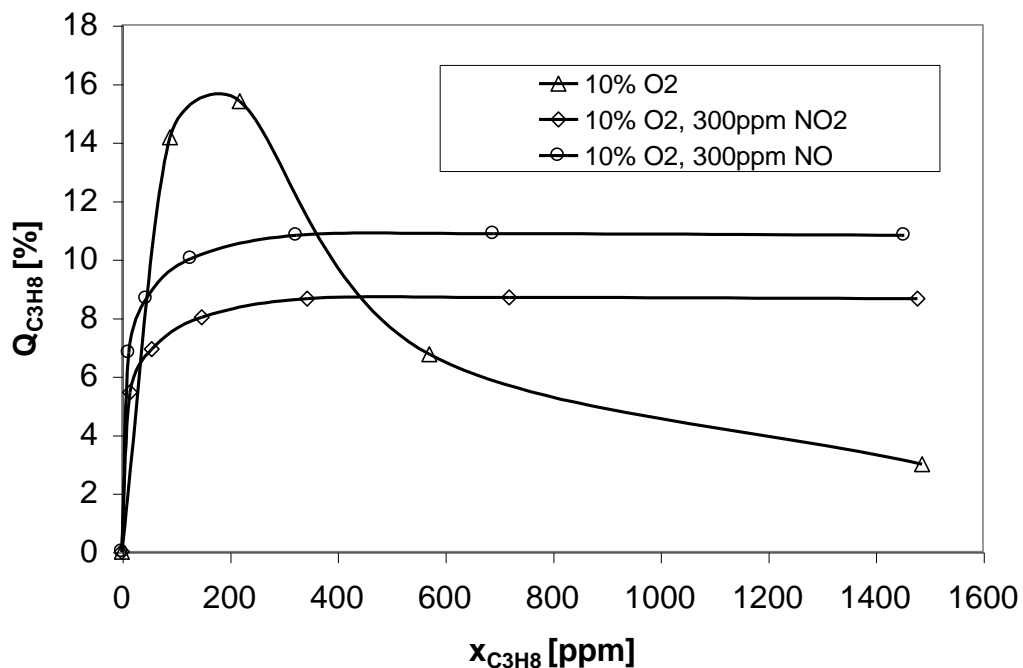


Abb. 4.4: $Q_{\text{C}_3\text{H}_8}$ als Funktion des Molenbruchs von Propan. $T = 433 \text{ K}$,
 $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$, $x_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (10%), $x_{\text{NO}} = 300 \text{ ppm}$,
 $x_{\text{NO}_2} = 300 \text{ ppm}$

Diese Desaktivierung nimmt mit steigendem Propangehalt und sinkendem Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre zu, siehe Abb. 4.3. Weiterhin tritt sie bei 303 K bei der Totaloxidation von Propan nicht auf, jedoch bei der Totaloxidation von Propen, siehe

Abb. 4.2. Bei 433 K wird die Desaktivierung durch Reduktion sowohl für Propan, wie auch Propen gefunden, sie ist jedoch bei Propen stärker ausgeprägt. Aus diesen Beobachtungen lassen sich weitere Schlußfolgerungen ableiten. Bei 303 K wird an belichtetem TiO_2 Gittersauerstoff zur Oxidation von Propen genutzt, nicht jedoch zur Oxidation von Propan. Bei 433 K kann die Reduktion des TiO_2 durch eine thermische Reaktion zwischen partiell oxidierten Zwischenprodukten wie z.B. Carbonsäuren und der Unterlage eintreten. Henderson konnte eine solche Reaktion von an TiO_2 adsorbierter Ameisensäure mit Gittersauerstoff bei Temperaturen oberhalb 350 K nachweisen, wobei Sauerstoffdefekte im TiO_2 -Gitter gebildet werden [Henderson 1997]. Ein reduzierter Zustand des TiO_2 ist für die Photokatalyse ungünstig, da die elektrische Leitfähigkeit des TiO_{2-x} stark von der Stöchiometrie abhängt [z.B. Gmelin]. Reduziertes TiO_2 wird elektrisch leitend und ist damit kein Photokatalysator mehr. Zusammenfassend müssen folgende Prozesse bei der Aufstellung eines kinetischen Modells der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff berücksichtigt werden:

- Die Bildung von Sauerstoffdefekten im TiO_2 -Gitter durch Belichtung
- Die "kooperative" Adsorption von Sauerstoff und Kohlenwasserstoff
- Die Reaktion von Sauerstoff und Kohlenwasserstoff
- Die Bildung von Sauerstoffdefekten durch Reaktion von partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen mit der Unterlage
- Die Ausheilung von Sauerstoffdefekten

Auf der Basis dieser Prozesse wurden kinetische Modelle und ein katalytischer Kreis sowohl für die Totaloxidation von Alkanen als auch Alkenen entwickelt, diese sind in [Hesse 2004a], [Hesse 2004b] und [Hesse 2005] ausführlich dargestellt.

Die bisher dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf Sauerstoff als Oxidationsmittel. In einer weiteren Serie von Experimenten wurde die Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit NO_2 als Oxidationsmittel untersucht. Der Einfluß des Kohlenwasserstoff-Molenbruchs auf die Geschwindigkeit der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit NO_2 ist in Abb. 4.5 dargestellt.

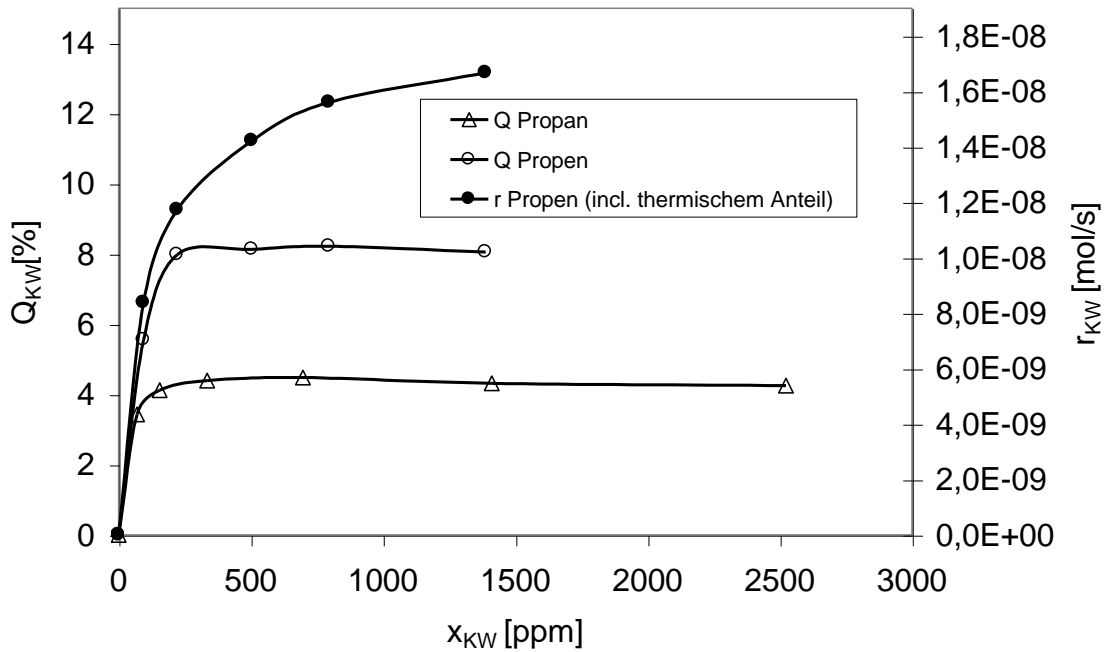


Abb. 4.5: Q_{KW} und r_{KW} als Funktion des Molenbruchs der Kohlenwasserstoffe. $T = 433$ K, $x_{NO_2} = 1500$ ppm. $I_{abs} = 13$ W/m², $A = 0,0054$ m². Die Skalierung der beiden Ordinaten wurde so gewählt, daß sich r_{KW} und Q_{KW} entsprechen.

Weiterhin wurde der Einfluß des NO_2 -Molenbruchs auf die Geschwindigkeit der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit NO_2 untersucht, siehe Abb. 4.6.

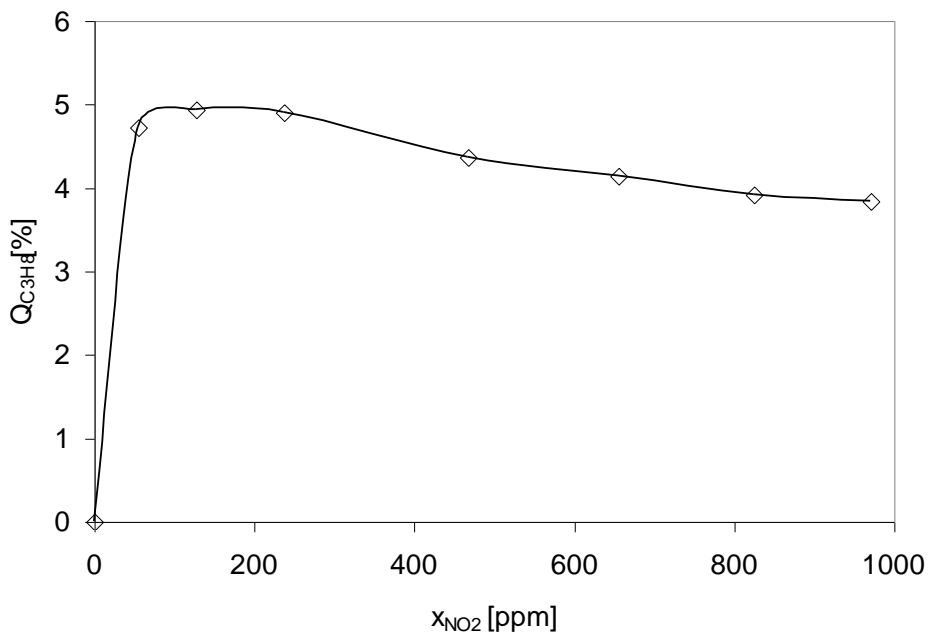


Abb. 4.6: $Q_{C_3H_8}$ als Funktion des Molenbruchs von NO_2 . $T = 433$ K, $I_{abs} = 13$ W/m², $x_{C_3H_8} = 600$ ppm

Eine Besonderheit besteht darin, daß Propen mit NO_2 bei 433 K an TiO_2 bereits einer thermisch aktivierten Totaloxidation unterliegt (vgl. Kap. 4.2). Dieser Anteil wurde von Q subtrahiert, siehe Abb. 4.5. Qualitativ findet man für die Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit NO_2 dieselbe Abhängigkeit wie für die Totaloxidation mit Sauerstoff. Die Reaktionsgeschwindigkeit erreicht bereits bei geringen NO_2 - und Kohlenwasserstoff-Molenbrüchen einen Grenzwert. Eine Katalysatordesaktivierung durch Reduktion tritt nicht auf, auch wenn nur geringe Mengen NO_2 in der Gasphase vorhanden sind. Mit zunehmendem NO_2 -Molenbruch nimmt $Q_{\text{C}_3\text{H}_8}$ zwar ab, aber diese Abhängigkeit ist sehr schwach. NO_2 wird zwar gut an TiO_2 adsorbiert und könnte daher Adsorptionsplätze für Kohlenwasserstoffe blockieren. Jedoch konnte gezeigt werden, daß die Bedeckung mit partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit von NO_2 kaum geringer ist, verglichen mit O_2 als Oxidationsmittel (siehe Kap. 4.4). Weiterhin wird NO_2 an TiO_2 stark chemisorbiert (siehe Kap. 4.5), die Bedeckung hängt daher nur schwach vom NO_2 -Partialdruck in der Gasphase ab. Bei der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit NO_2 entstehen NO , N_2O und N_2 als Produkte der Reduktion des NO_2 . Deren Produktverteilung hängt ebenfalls nicht vom Molenbruch des NO_2 oder des Kohlenwasserstoffs in der Gasphase ab (nicht dargestellt.). Aufgrund des großen Intervalls, in dem die photokatalysierte Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit NO_2 als Reaktion 0. Ordnung sowohl in NO_2 , wie auch im Kohlenwasserstoff verläuft, konnten zur Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten bei diesen Modellsystemen ebenfalls Umsätze zugelassen werden, die die Kriterien eines differentiellen Umsatzes nicht erfüllen.

Für die technische Anwendung, beispielsweise die Abgasreinigung, ist der beobachtete Zusammenhang zwischen der Konzentration der Edukte und der Reaktionsgeschwindigkeit als günstig einzustufen. Ein wirtschaftlicher Einsatz der Photokatalyse erscheint insbesondere bei geringen Eduktkonzentrationen möglich, da nicht der gesamte Massenstrom auf die Anspringtemperatur eines thermisch aktivierten Katalysators aufgeheizt werden muß. In diesem Zusammenhang ist es vorteilhaft, daß der Grenzwert der Reaktionsgeschwindigkeit bereits bei sehr geringen Molenbrüchen erreicht wird.

4.2 Reaktionen an thermisch aktiviertem TiO₂

Allen Experimenten zur photokatalysierten Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen folgte vor und/oder nach der Belichtung eine unbelichtete Phase. Damit wurde geprüft, ob parallel zur Photokatalyse thermisch aktivierte Reaktionen ablaufen. Insbesondere für Temperaturen oberhalb 450 K war dies tatsächlich der Fall. Beispielhaft wird dies für die Totaloxidation von Propan und Propen in Abb. 4.7 dargestellt. Zur Berechnung der Quantenausbeuten photokatalysierter Reaktionen wurde der parallel zur Photokatalyse ablaufende thermisch aktivierte Anteil der Totaloxidation grundsätzlich subtrahiert.

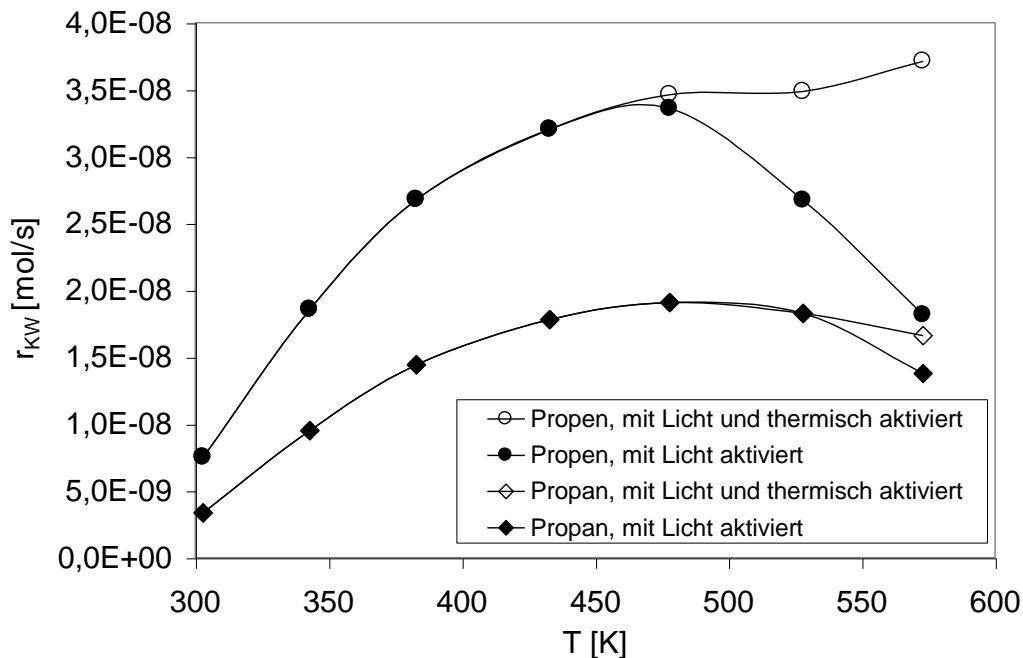


Abb 4.7: Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation von Propen und Propan als Funktion der Temperatur, $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$, $m_{\text{Kat}} = 250 \text{ mg}$, $A = 0,0054 \text{ m}^2$, $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{\text{O}_2}^0 = 8 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (80%); $x_{\text{C}_3\text{H}_6}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{\text{O}_2}^0 = 8 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (80%), Rest N₂

Die in Abb. 4.7 dargestellten Anteile gelten nur unter den dort vorliegenden Reaktionsbedingungen. Die Geschwindigkeit photokatalysierter Reaktionen hängt von der belichteten Katalysatorfläche, nicht von der Katalysatormasse ab. Aus Vorversuchen mit Katalysatormassen zwischen 100 mg und 1000 mg hat sich dagegen herausgestellt, daß die Geschwindigkeit der thermisch aktivierten Reaktionen erwartungsgemäß direkt proportional zur Katalysatormasse ist (nicht dargestellt). Bei den nachfolgend dargestellten Ergebnissen zu ausschließlich

thermisch aktivierten Reaktionen am TiO_2 wird die gemäß Gl. (3.8) definierte auf die Katalysatormasse bezogene Reaktionsgeschwindigkeit $r_{i,m}$ [$\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{g})$] verwendet. Es wurde derselbe Versuchsaufbau genutzt, wie für die Experimente zur Photokatalyse.

In einer ersten Versuchsreihe wurde die Geschwindigkeit der thermisch aktivierten Totaloxidation der Kohlenwasserstoffe Methan, Propan, Propen und Pentan sowie von Ethanol als Modellsubstanz für ein partiell oxidiertes Zwischenprodukt bei einem Sauerstoffgehalt von 80% in der Gasatmosphäre untersucht, siehe Abb. 4.8.

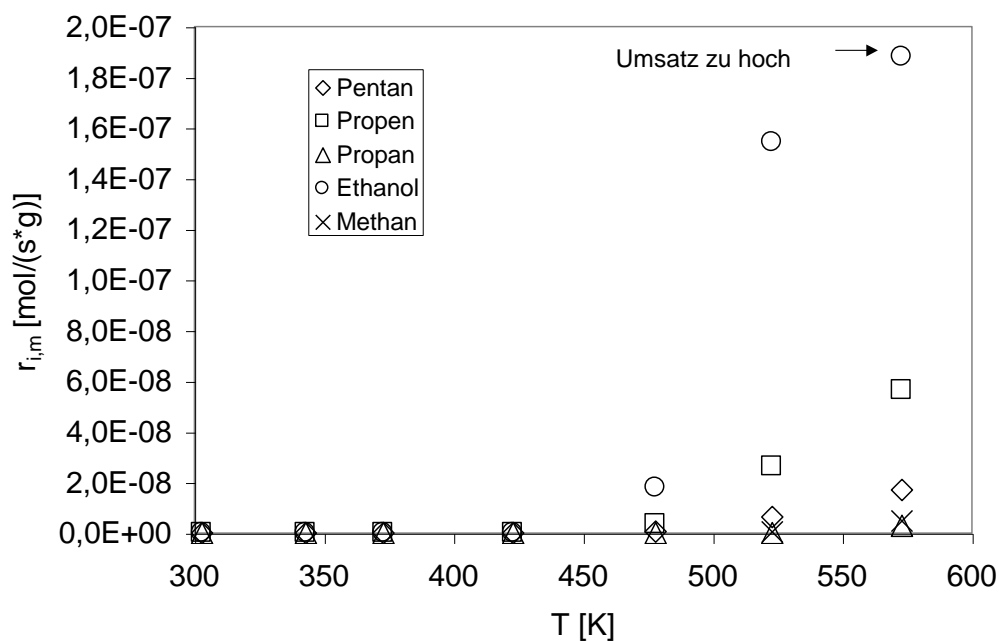


Abb 4.8: Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation von Methan, Propen, Propan, Pentan und Ethanol als Funktion der Temperatur, $m_{\text{Kat}} = 250 \text{ mg}$,
 $x_{\text{CH}_4}^E = 250 \text{ ppm}$, $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^E = 250 \text{ ppm}$, $x_{\text{C}_3\text{H}_6}^E = 250 \text{ ppm}$, $x_{\text{C}_5\text{H}_{12}}^E = 250 \text{ ppm}$,
 $x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^E = 250 \text{ ppm}$, $x_{\text{O}_2}^E = 8 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (80%), Rest N_2

Mit der vorhandenen Analytik kann für alle untersuchten Moleküle eine thermisch aktivierte Reaktion erst bei einer Katalysatortemperatur von 473 K beobachtet werden. Die Geschwindigkeit der Totaloxidation von Ethanol ist etwa eine Zehnerpotenz höher, als die der am schnellsten reagierenden Kohlenwasserstoffe. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß Ethanol als polares Molekül wesentlich stärker am TiO_2 adsorbiert wird als Kohlenwasserstoffe. Die starke Adsorption von Ethanol an TiO_2 kann anhand von Durchbruchkurven bestätigt werden. Bei Raumtemperatur wird dabei eine Bedeckung von Hombifine N in der Größenordnung von 1 mmol/g erreicht (nicht dargestellt).

Für eine Temperatur von 573 K war die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation von Ethanol so hoch, daß ein nahezu quantitativer Umsatz nicht vermieden werden konnte. Daher kann für diese Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit nicht zuverlässig angegeben werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit von Propen ist wesentlich höher, als die aller untersuchten Alkane (siehe Abb. 4.8). Daraus kann gefolgert werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation von Alkenen allgemein höher ist, als die von Alkanen. Ob dies an einer stärkeren Adsorption der Alkene oder einer leichteren Oxidation der Doppelbindung liegt, kann mit den vorliegenden Experimenten nicht geklärt werden. Die Geschwindigkeit der Oxidation verschiedener Alkane ist jedoch schwierig zu deuten. Für die Totaloxidation von Methan und Propan werden ähnliche Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet, während die Geschwindigkeit der Oxidation von Pentan fast eine Zehnerpotenz höher ist. Bei der photokatalysierten Totaloxidation erreichen dagegen Propan und Pentan ähnliche Reaktionsgeschwindigkeiten, während r_{Methan} im Vergleich dazu ca. eine Zehnerpotenz geringer ist (vgl. Kap. 4.6.1). Dies kann als Hinweis gewertet werden, daß die thermisch aktivierte Totaloxidation nach einem anderen Reaktionsweg verläuft, als die photokatalysierte Totaloxidation.

Aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur konnte aus einer Arrhenius-Auftragung (nicht dargestellt) die Aktivierungsenergie für einige der Reaktionen ermittelt werden. Sie beträgt für die Totaloxidation von Propen ca. 67 kJ/mol, für Pentan ca. 77 kJ/mol und für Ethanol ca. 100 kJ/mol. Für die Totaloxidation von Propan ist eine Aktivierungsenergie nicht ermittelbar, da nur ein Meßpunkt vorliegt. Für Methan konnte mit der Zweipunktmethode eine Aktivierungsenergie von ca. 123 kJ/mol ermittelt werden.

Als einzige Produkte der thermisch aktivierten Oxidation der in Abb. 4.8 gezeigten Moleküle wurden CO und CO₂ nachgewiesen. In Abb. 4.9 ist die Selektivität der Bildung von CO als Funktion der Temperatur gemäß Gl. (4.12) für diese Reaktionen dargestellt:

$$S_{(CO)} = \frac{r_{CO}}{r_{CO} + r_{CO_2}} \quad (4.12)$$

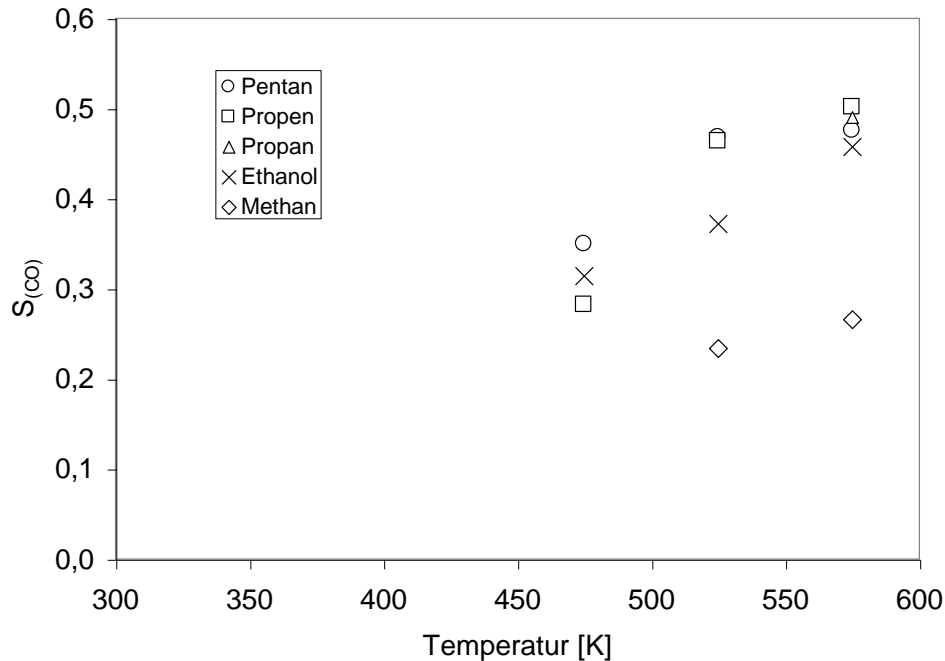


Abb 4.9: $S_{(\text{CO})}$ bei der Totaloxidation von Methan, Propen, Propan, Pentan und Ethanol als Funktion der Temperatur, $m_{\text{Kat}} = 250 \text{ mg}$, $x_{\text{CH}_4}^E = 250 \text{ ppm}$, $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^E = 250 \text{ ppm}$, $x_{\text{C}_3\text{H}_6}^E = 250 \text{ ppm}$, $x_{\text{C}_5\text{H}_{12}}^E = 250 \text{ ppm}$, $x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^E = 250 \text{ ppm}$, $x_{\text{O}_2}^E = 8 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (80%), Rest N_2

Verglichen mit der photokatalysierten Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff (siehe Kap. 4.6.1) ist $S_{(\text{CO})}$ bei der thermisch aktivierten Totaloxidation wesentlich höher. $S_{(\text{CO})}$ nimmt für alle Eduktmoleküle ähnliche Werte an, mit Ausnahme von Methan, bei dessen Oxidation anteilig weniger CO entsteht, als bei den andere Molekülen.

Bei der photokatalysierten Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff ist $S_{(\text{CO})}$ weitgehend unabhängig vom Sauerstoffgehalt und nimmt mit steigender Temperatur zu (vgl. Kap. 4.6.1). Dies könnte auf einen mit steigender Temperatur zunehmenden thermisch aktivierten Anteil der Weiteroxidation von partiell oxidierten Zwischenprodukten zurückgeführt werden. Durch Temperature Programmend Oxidation (TPO) kann diese Hypothese gestützt werden. Hierzu wurde die photokatalysierte Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen bei $T = 303 \text{ K}$ im stationären Zustand beendet, wobei der Katalysator mit partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen in der Größenordnung von ca. 1 mmol/g C_1 bedeckt ist. Ein Aufheizen von $T = 303 \text{ K}$ auf $T = 573 \text{ K}$ im Sauerstoffstrom führt zu einer thermisch aktivierten Totaloxidation aller am TiO_2 adsorbierten partiell oxidierten Kohlenwasserstoffe. Die Produkte sind

dabei ausschließlich CO und CO₂, wobei S_(CO) einen Wert von ca. 0,5 erreicht. Dieser vergleichsweise hohe Wert von S_(CO) könnte auf eine thermische Zersetzung von Ameisensäure am TiO₂ gemäß Gl. (4.13) zurückzuführen sein (vgl. [Henderson 1997]).



Ameisensäure wurde jedoch nicht in relevanten Mengen als am TiO₂ adsorbiertes Intermediat bei der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen nachgewiesen [Morwinski 2003]. Dies kann aber daran liegen, daß sie sich an TiO₂ leicht gemäß Gl. (4.13) zersetzt.

Am Beispiel der thermisch aktivierten Totaloxidation von Propen mit Sauerstoff bei 573 K wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration von Propen und Sauerstoff untersucht, siehe Abb. 4. 10.

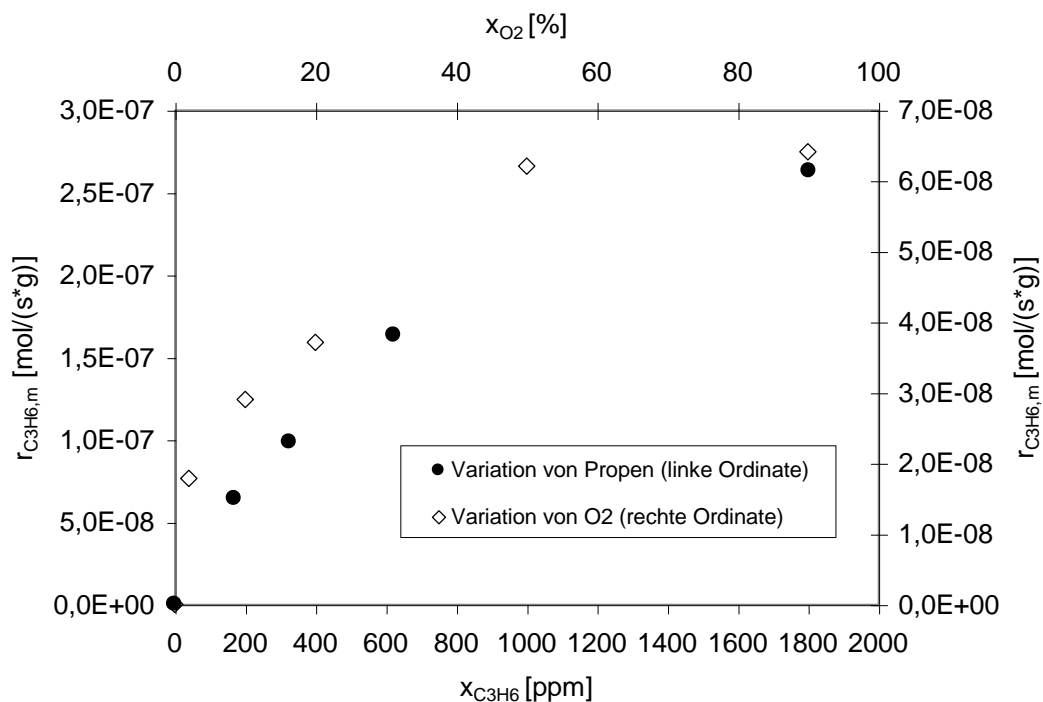


Abb. 4.10: Geschwindigkeit der Totaloxidation von Propen mit Sauerstoff als Funktion des Sauerstoff- und Propan-Molenbruchs. $T = 573 \text{ K}$, $x_{\text{C}_3\text{H}_6}^E$ variabel, $x_{\text{O}_2}^E = 8 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (80%), Rest N₂ (Punkte), $x_{\text{O}_2}^E$ variabel, $x_{\text{C}_3\text{H}_6}^E = 250 \text{ ppm}$, Rest N₂ (Rauten)

Aus Abb. 4.10 geht hervor, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der thermisch aktivierten Totaloxidation von Propen mit Sauerstoff an TiO_2 in anderer Weise vom Molenbruch der Edukte in der Gasphase abhängt, als dies bei der Photokatalyse der Fall ist (vergleiche hierzu Abb. 4.2). Bei der Photokatalyse liegt die Bedeckung des TiO_2 mit partiell oxidierten Zwischenprodukten nach Erreichen eines stationären Zustandes im Temperaturintervall zwischen ca. 303 K und 433 K in der Größenordnung einer Monoschichtkapazität. Diese Bedeckung ist weitgehend unabhängig vom Molenbruch des Kohlenwasserstoffs in der Gasphase (siehe Kap. 4.4). Dies dürfte ein Grund dafür sein, daß die photokatalysierte Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen bereits bei Molenbrüchen oberhalb ca. 100 ppm 0. Ordnung im Kohlenwasserstoff ist. Bei der thermisch aktivierten Totaloxidation konnte eine nennenswerte Bedeckung des Katalysators mit partiell oxidierten Zwischenprodukten dagegen nicht aus der Kohlenstoffbilanz ermittelt werden.

Neben der Totaloxidation mit Sauerstoff wurde auch NO_2 als Oxidationsmittel untersucht. Mit Propan konnte im untersuchten Temperaturintervall zwischen 303 K und 573 K keine Reaktion festgestellt werden, jedoch mit Propen, siehe Abb. 4.11:

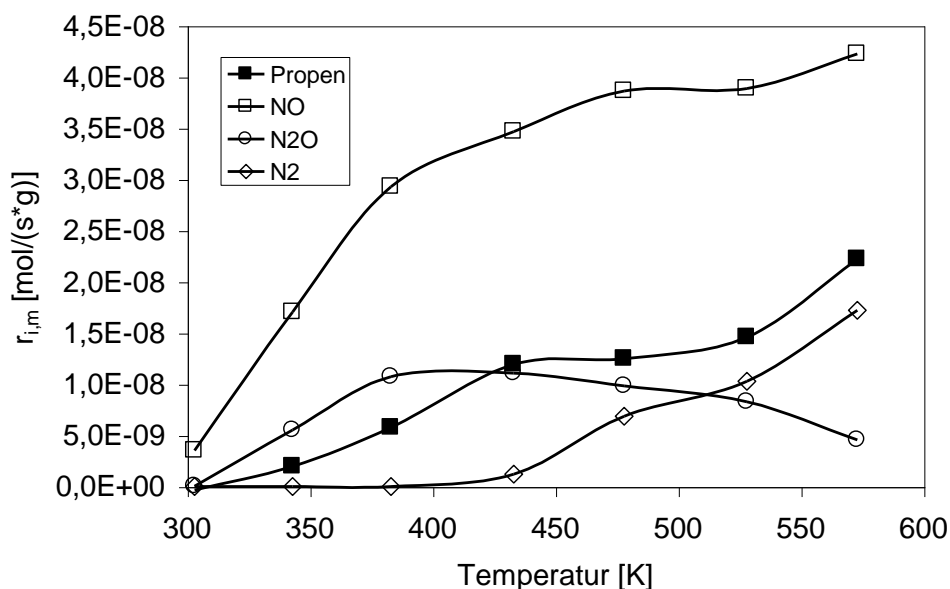


Abb. 4.11: Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation von Propen mit NO_2 als Funktion der Temperatur, $x_{\text{C}_3\text{H}_6}^E = 250$ ppm, $x_{\text{NO}_2}^E = 200$ ppm

Bei dieser Reaktion durchläuft Propen eine Totaloxidation zu CO und CO₂, die bereits bei 343 K beobachtet werden kann. NO₂ wird dabei zu NO, N₂O und N₂ reduziert. Im Gegensatz zur Photokatalyse, wo NO₂ als Oxidationsmittel zu einem sehr geringen Anteil von CO an den Produkten führt, ist S_(CO) bei der thermisch aktivierten Totaloxidation von Propen mit NO₂ ebenso hoch, wie mit O₂ als Oxidationsmittel (nicht dargestellt). Im gesamten Temperaturintervall überwiegt NO als Produkt der NO₂-Reduktion. Mit steigender Temperatur werden auch geringe Mengen N₂O und N₂ gebildet.

Die Totaloxidation von Ethanol mit NO₂ gelang ebenfalls an unbelichtetem TiO₂. Diese Reaktion kann bereits bei 303 K beobachtet werden und erreicht im Intervall zwischen 473 K und 573 K eine Geschwindigkeit vergleichbar der Oxidation von Ethanol mit O₂ (nicht dargestellt). In einem sehr eng begrenzten Temperaturintervall um 473 K wurde dabei neben CO₂ und CO auch Acetonitril als Produkt nachgewiesen. Über die Ausbeute kann keine Angabe gemacht werden, da das IR-Spektrometer nicht auf diese Verbindung kalibriert war. Aus der Kohlenstoffbilanz läßt sich der Anteil von Acetonitril an den Produkten jedoch auf ca. 20 % abschätzen.

Der Versuch einer selektiven katalytischen Reduktion von NO mit Propen in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre gelang im Temperaturintervall zwischen 303 K und 573 K nicht an thermisch aktiviertem TiO₂. Der Grund hierfür dürfte sein, daß die Oxidation von NO mit Sauerstoff gemäß Gl. (4.14) nur photokatalysiert mit genügend hoher Geschwindigkeit abläuft.



Dieser Reaktionsschritt ist für die selektive photokatalysierte NO-Reduktion mit Kohlenwasserstoffen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre essentiell. Hierdurch kann eine hohe Bedeckung des TiO₂ mit NO_{x,ads} erreicht werden, auch wenn in der Gasatmosphäre der Sauerstoffpartialdruck den NO-Partialdruck um viele Zehnerpotenzen übersteigt.

4.3 Katalysatordeaktivierung

TiO₂ wird unter anderem als Weißpigment eingesetzt, weil es für Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich totalreflektierend ist. Auch Katalysatorproben erscheinen im frischen Zustand reinweiß. Im praktischen Umgang mit Katalysatorproben fällt jedoch auf, daß die Proben unter bestimmten Reaktionsbedingungen Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich absorbieren. Der Katalysator nimmt dabei eine graue oder auch gelbliche bis braune Färbung an. Wird eine gefärbte Katalysatorprobe einige Tage bei Raumtemperatur an der Luft belassen, ist eine Aufhellung deutlich erkennbar. In der Literatur wird die Färbung des Katalysators meist mit Adsorbaten in Verbindung gebracht, siehe z.B. [Freihaut 2000]. Es ist jedoch auch bekannt, daß TiO₂ bereits bei Raumtemperatur unter Einwirkung von Sonnenlicht [Renz 1921] oder Licht einer UV-Lampe [Jacobsen 1949] photoreduziert wird, wenn es mit Reduktionsmitteln bzw. wäßrigen Lösungen von Reduktionsmitteln wie z.B. Glycerin, Traubenzucker, Weinsäure, Zitronensäure, Mandelsäure, Xylol oder Benzaldehyd überschichtet wird. Dabei werden dunkel gefärbte niedere Oxide des Titans gebildet. Jacobsen [Jacobsen 1949] konnte durch Röntgenbeugung eine Photoreduktion von TiO₂ mit einer wäßrigen Lösung von Mandelsäure bis zum α -Ti₂O₃ nachweisen. In Anwesenheit eines Oxidationsmittels, z.B. an der Luft, kommt es nach Beobachtung beider Autoren zu einer Aufhellung durch Wiederoxidation. Es ist daher die Frage zu klären, ob die in der vorliegenden Untersuchung beobachtete Färbung von Katalysatorproben unter bestimmten Reaktionsbedingungen auf Adsorbate zurückgeht, oder ob eine Reduktion bzw. Photoreduktion des TiO₂ die Ursache ist.

Zur Charakterisierung der Lichtabsorption der Katalysatorproben wurde die diffuse Reflexion als Funktion der Lichtwellenlänge im Intervall zwischen 300 nm und 520 nm mit dem Spektrometer Zeiss DMC 25 aufgenommen. Das Spektrometer ist für diesen Zweck mit einer Ulbrichtkugel aus Teflon ausgerüstet. Als Referenz wurde eine NIST-rückführbarer Weißstandard aus Teflon (Spektral[®], Labsphere) eingesetzt (NIST: National Institute of Standards and Technology). Die Katalysatorproben wurden nach Beendigung der Reaktion sofort aus dem Reaktor entnommen und auf der Trägerplatte, auf der sie im Reaktor fixiert waren, direkt an der Meßöffnung des Spektrometers positioniert. Zur Charakterisierung der Lichtabsorption im

sichtbaren Wellenlängenbereich wird der Absorptionskoeffizient des Materials bei 520 nm, $\alpha_{\text{TiO}_2}^{520\text{nm}}$, herangezogen.

In dieser Arbeit wird gezeigt, daß die Geschwindigkeit der photokatalysierten Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit O_2 ein Maximum als Funktion der Temperatur durchläuft. Je höher der Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase ist, desto höher ist die Temperatur maximaler Quantenausbeute $T_{Q^{\text{max}}}$ (vgl. Kap. 4.6.1). Die zu hohen Temperaturen sinkende Quantenausbeute geht mit einer Lichtabsorption des TiO_2 im sichtbaren Wellenlängenbereich einher. In den Abb. 4.12 bis 4.14 ist die Quantenausbeute der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen sowie der zugehörige Wert von $\alpha_{\text{TiO}_2}^{520\text{nm}}$ als Funktion der Temperatur aufgetragen. Der steigende Wert von $\alpha_{\text{TiO}_2}^{520\text{nm}}$ kann in Verbindung mit dem sinkenden Q-Wert als ein Hinweis auf eine Katalysator-Desaktivierung gewertet werden.

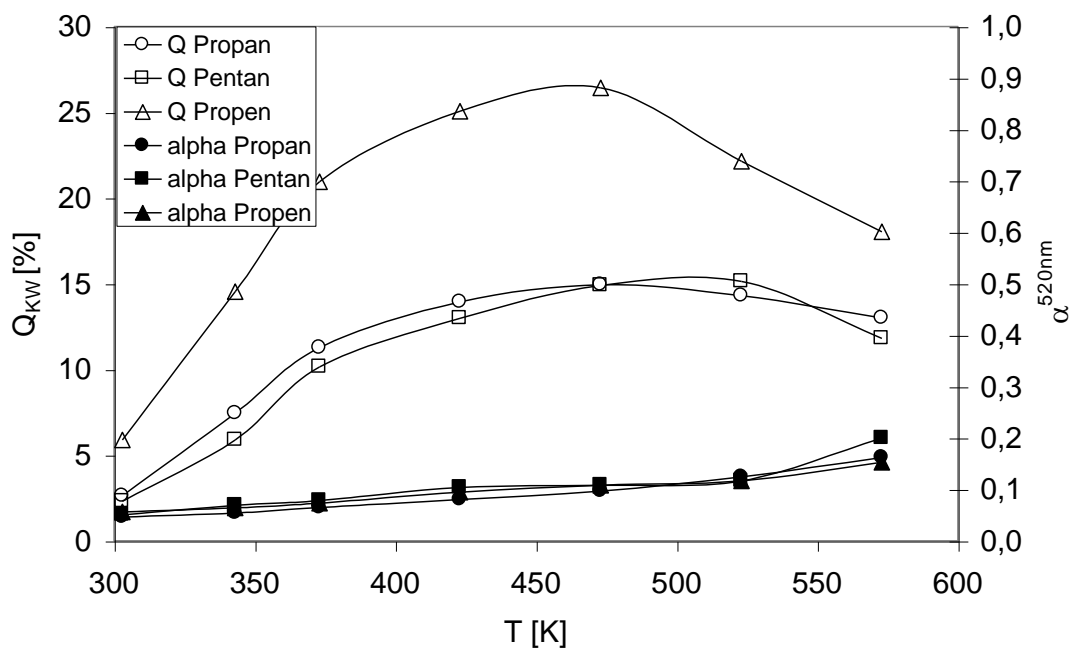


Abb. 4.12: Q_{KW} und $\alpha_{\text{TiO}_2}^{520\text{nm}}$ als Funktion der Temperatur, $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$,
 $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{\text{O}_2}^0 = 8 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (80%), Rest: Stickstoff.

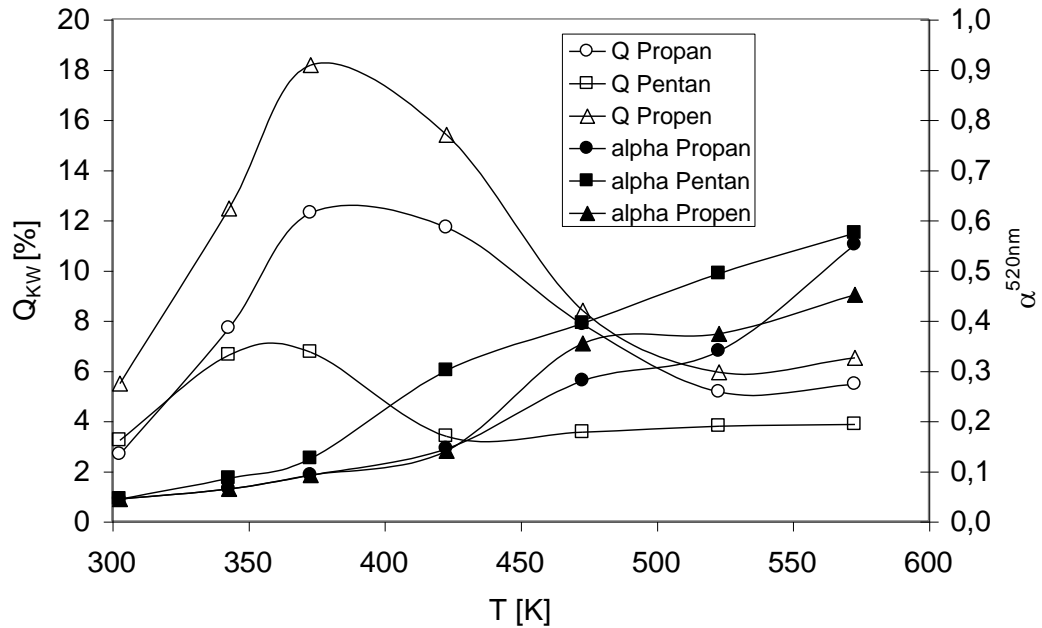


Abb. 4.13: Q_{KW} und $\alpha_{TiO_2}^{520nm}$ als Funktion der Temperatur, $I_{abs} = 13 \text{ W/m}^2$,
 $x_{C_3H_8}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{O_2}^0 = 1 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (10%), Rest: Stickstoff.

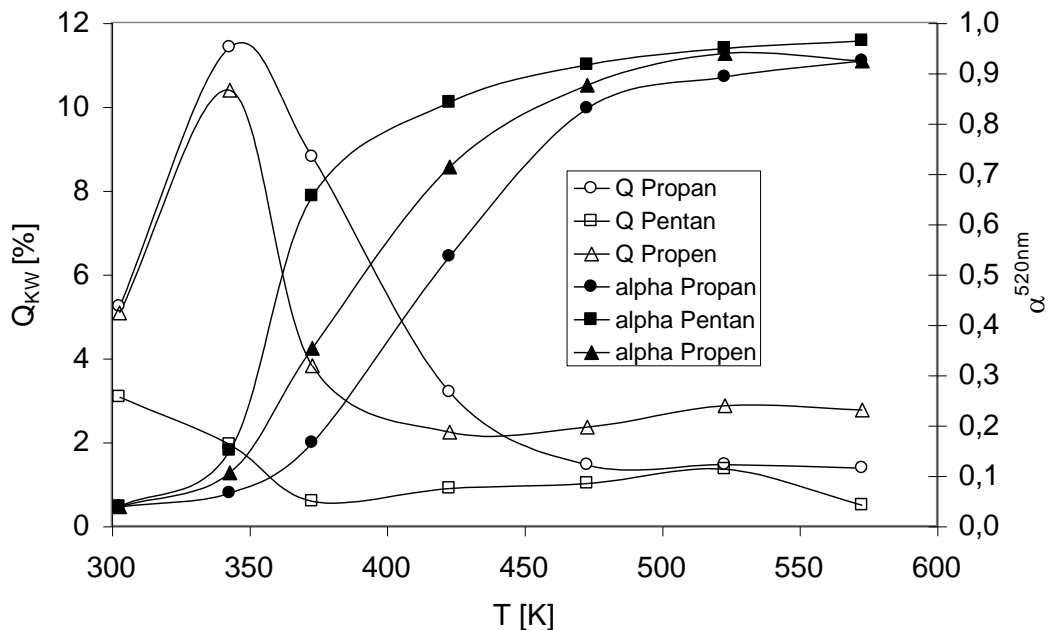


Abb. 4.14: Q_{KW} und $\alpha_{TiO_2}^{520nm}$ als Funktion der Temperatur, $I_{abs} = 13 \text{ W/m}^2$,
 $x_{C_3H_8}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{O_2}^0 = 2 \cdot 10^4 \text{ ppm}$ (2%), Rest: Stickstoff.

Aus diesen Abbildungen wird deutlich, daß die Katalysatordesaktivierung um so stärker ist, je geringer der Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre und je höher die Temperatur ist. Es ist zunächst zu prüfen, ob eine Blockierung durch Zwischen-

produkte die Ursache für die beobachtete Desaktivierung sein kann. In Kap. 4.4 dieser Arbeit wird gezeigt, daß die Bedeckung mit Zwischenprodukten von der Temperatur abhängt. Bei Raumtemperatur liegt die Bedeckung von Hombifine N mit C₁-Komponenten im stationären Zustand während der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen in der Größenordnung von knapp 1 mmol/g. Mit steigender Temperatur sinkt die Bedeckung mit partiell oxidierten Zwischenprodukten, um bei 573 K eine Größenordnung von 0,05 mmol/g zu erreichen. Es besteht daher offenbar kein direkter Zusammenhang zwischen dem Bedeckungsgrad des Katalysators mit partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen und der Desaktivierung. Ist der Bedeckungsgrad hoch, z.B. bei Raumtemperatur, wird eine Desaktivierung nicht beobachtet. Diese tritt v.a. bei hoher Temperatur auf, wo die Bedeckung des TiO₂ mit Adsorbaten gering ist. Bei diesen Adsorbaten handelt es sich um partiell oxidierte Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge von C₂ bis C₅, wobei C₂-Moleküle dominieren [Morwinski 2003]. Solche Moleküle wie z.B. Ethanol absorbieren selbst kein sichtbares Licht und kommen daher als Ursache für die Färbung wahrscheinlich nicht in Frage.

Es ist jedoch auch denkbar, daß bei einem Mangel an Oxidationsmittel in der Gasphase eine Reduktion der Kohlenwasserstoffe bis zum Kohlenstoff stattfindet. Kohlenstoff, wie z.B. Coke oder Ruß, absorbiert Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich und könnte daher die Färbung des TiO₂ verursachen. Um dies zu prüfen, wurde eine wäßrige Suspension aus 250 mg Hombifine N und 50 mg Flammruß 101 (Degussa) hergestellt und im Ultraschallbad homogenisiert. Diese Suspension wurde auf den Träger aufgebracht und durch Trocknung fixiert. Die Hälfte der Katalysatorplatte wurde bei den Experimenten abgedeckt, während die andere Hälfte mit $I_{\text{abs}} = 180 \text{ W/m}^2$ belichtet wurde. Als Oxidationsmittel dienten 100% Sauerstoff sowie eine Mischung aus 90% Sauerstoff und 300 ppm NO₂, Rest: Stickstoff. Zunächst wurde versucht, die photokatalysierte Oxidation von Ruß bei 303 K durchzuführen. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von CO und CO₂ sehr gering ist. Eine Aufhellung konnte auch nach einer Reaktionsdauer von 24 h nicht beobachtet werden. Eine photokatalytische Oxidation des Rußes konnte jedoch bei 573 K nachgewiesen werden (siehe Abb. 4.15).

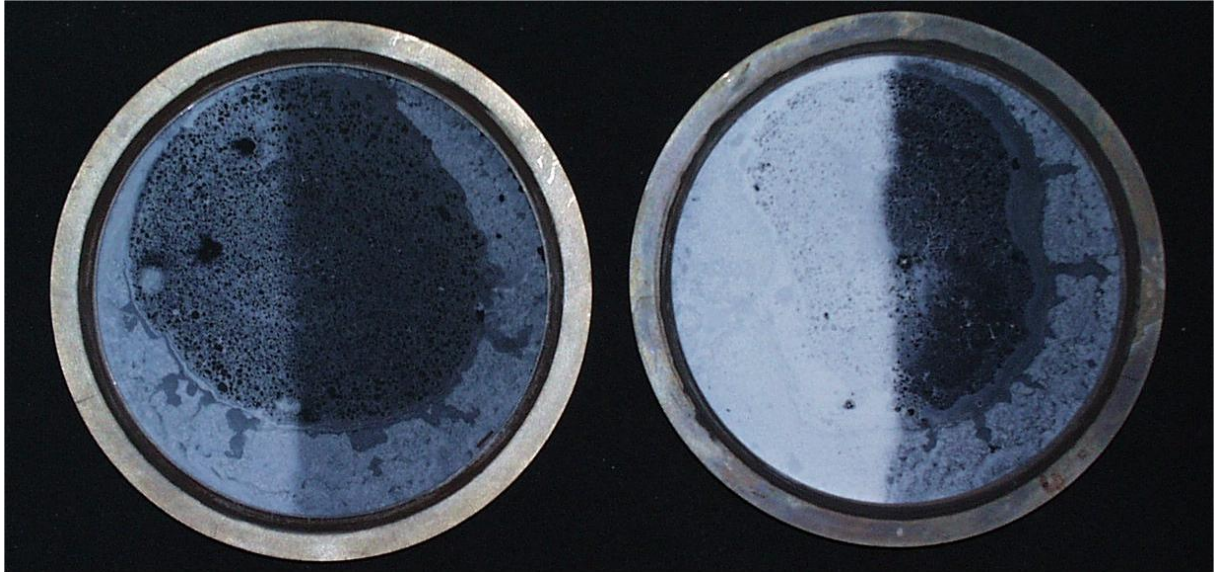


Abb. 4.15: Photokatalysierte Oxidation von Flammruß. Linke Hälfte der Proben belichtet, rechte Hälfte unbelichtet, Reaktionszeit 12 h, $T = 573 \text{ K}$.

Linkes Bild: $x_{\text{O}_2}^0 = 9 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (90%)

Rechtes Bild: $x_{\text{O}_2}^0 = 9 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (90%), $x_{\text{NO}_2}^0 = 300 \text{ ppm}$

Zur Berechnung der Quantenausbeute wurde die zusätzliche Lichtabsorption des Kohlenstoffs nicht herangezogen. Der so ermittelte Wert für Q_{CO_x} beträgt für das Modellsystem mit 90% O_2 und 300 ppm NO_2 im Zulauf $Q_{\text{CO}_x} = 1,4 \%$ und die Selektivität der Bildung von CO $S_{(\text{CO})}$ beträgt 0,18. Grundsätzlich ist eine photokatalytische Oxidation von Ruß offenbar möglich, jedoch läuft diese Oxidation nur sehr langsam ab. In der Literatur wird über Versuche berichtet, TiO_2 durch Dotierung mit Kohlenstoff für Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich absorbierend zu machen (siehe z.B. [Kisch 2007b]) um einen größeren Anteil des Sonnenlichts für die Photokatalyse zu nutzen. Für solche Materialien sind nach den hier vorliegenden Ergebnissen Probleme bezüglich der Standzeit nicht auszuschließen.

Die Deutung der in den Abb. 4.12 bis 4.14 dargestellten Lichtabsorption des TiO_2 im sichtbaren Wellenlängenbereich gelingt nicht zufriedenstellend mit der Hypothese, daß während der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen Kohlenstoff gebildet wurde, wenn der Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase zu gering ist. Insbesondere die Beobachtung, daß an der Luft und ohne Belichtung eine Entfärbung des TiO_2 eintritt, steht dem entgegen. Ruß als Modellsubstanz für Kohlenstoff benötigt für eine sichtbare Oxidation hohe Temperaturen und hohe Bestrahlungsstärken. Ohne Belichtung und bei Raumtemperatur kommt es auch nach mehreren Jahren zu keiner

Entfärbung. Die in Abb. 4.15 gezeigten Proben stehen seit ca. 4 Jahren an der Luft und haben dabei ihre optischen Eigenschaften nicht verändert.

Im Gegensatz hierzu erfolgt die Entfärbung von Licht absorbierenden Katalysatorproben in Anwesenheit verschiedener Oxidationsmittel bereits bei Raumtemperatur und ohne Belichtung. Um dies genauer zu charakterisieren, wurden Katalysatorproben bei einem Sauerstoffgehalt von 10% und einer Temperatur von 523 K bei der Totaloxidation von Propan (300 ppm) desaktiviert. Die sichtbares Licht absorbierenden Proben wurden anschließend im Photoreaktor für 24 Stunden ohne Belichtung mit Gasgemischen folgender Zusammensetzung überströmt:

- 100 % Sauerstoff
- 300 ppm NO, Rest Stickstoff
- 300 ppm N₂O, Rest Stickstoff
- 300 ppm NO₂, Rest Stickstoff

Der Volumenstrom betrug jeweils 200 ml/min, die Temperatur 303 K. In Abb. 4.16 ist der Absorptionskoeffizient der verschiedenen Proben als Funktion der Lichtwellenlänge dargestellt.

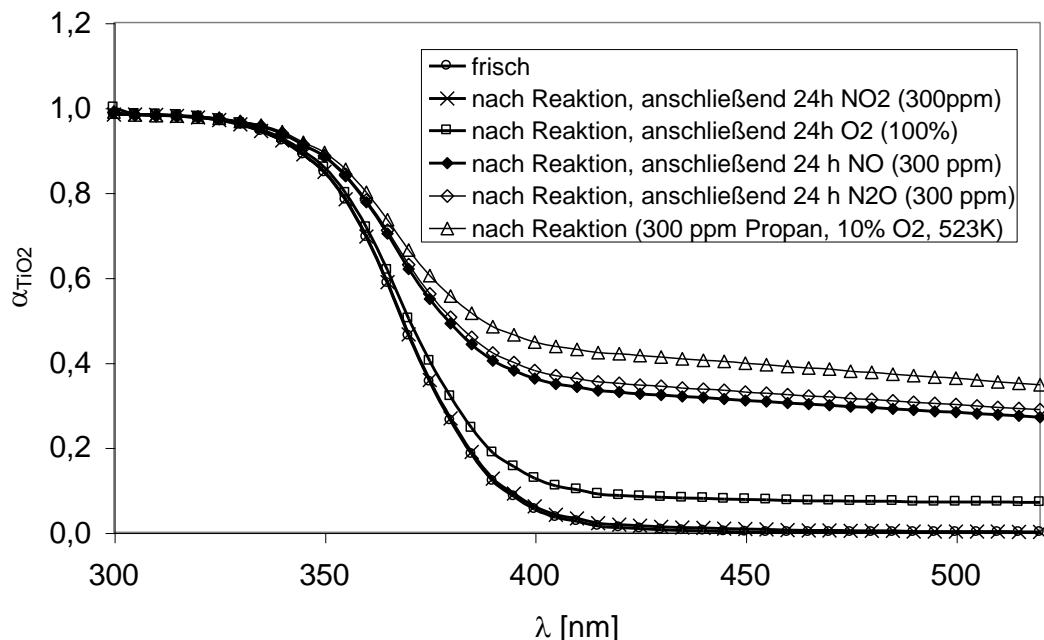


Abb. 4.16: Absorptionskoeffizient von Hombifine N als Funktion der Lichtwellenlänge.

Es wird deutlich, daß alle Oxidationsmittel zu einer Aufhellung der Proben führen. 300 ppm NO_2 in N_2 erweisen sich dabei als am wirksamsten. Nach 24 h in dieser Atmosphäre erreicht die Probe wieder den Absorptionskoeffizienten eines frischen Katalysators. Dies geschieht näherungsweise auch in einer reinen Sauerstoffatmosphäre. 300 ppm NO bzw. N_2O in Stickstoff führen dagegen nur zu einer geringfügigen Aufhellung der Proben. Ein Experiment mit 300 ppm O_2 (Rest Stickstoff) wurde nicht durchgeführt, da eine solche Gaszusammensetzung für eine photokatalysierte Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen, etwa zu Abgasreinigung, in der Praxis unbedeutend ist. Da eine Entfärbung der Proben bei Raumtemperatur zu beobachten ist, liegt es nahe, daß Sauerstoffdefekte im TiO_2 -Gitter die Ursache für die Lichtabsorption sind. Diese können an der Luft [Renz 1921] [Jacobsen 1949] und auch mit NO_2 [Rodriguez 2001] ausgeheilt werden. Formenti und Teichner [Teichner 1972] haben eine Ausheilung von Sauerstoffdefekten an vorreduzierten TiO_2 -Proben auch mit N_2O beobachtet. Da diese Autoren eine photokatalysierte Oxidation von Isobutan mit N_2O an TiO_2 nicht beobachten konnten, haben sie einen Reaktionsweg für die Photokatalyse ausgeschlossen, bei dem Gittersauerstoff als Oxidationsmittel dient und die Sauerstoffdefekte anschließend durch ein Oxidationsmittel aus der Gasphase ausgeheilt werden. Offenbar sind NO und N_2O keine guten Quellen für atomaren Sauerstoff, verglichen mit NO_2 und O_2 . Daher werden mit NO und N_2O als Oxidationsmittel nur äußerst geringe Quantenausbeuten für die Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen beobachtet. In Anwesenheit von O_2 wird NO photokatalysiert zu NO_2 oxidiert, welches ein starkes Oxidationsmittel ist. N_2O wird unter denselben Bedingungen dagegen nicht mit O_2 oxidiert und nimmt daher am Reaktionsgeschehen kaum teil, wenn es bei der Reaktion gebildet wurde oder sich im Zulauf des Reaktors befindet. Sofern NO_2 in der Gasphase vorhanden ist, kann eine Katalysatordeaktivierung bei der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen nicht beobachtet werden (siehe Kap. 4.6.2). Eine Lichtabsorption des TiO_2 im sichtbaren Bereich tritt ebenfalls nicht auf.

Um die Vorgänge bei der Entfärbung der Proben genauer zu charakterisieren, wurde die Zusammensetzung der Gasphase beim Überleiten von 180 ppm NO_2 (Rest N_2) über eine während der photokatalytischen Totaloxidation von Propan mit Sauerstoff ($x_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 300$ ppm, $x_{\text{O}_2}^0 = 10^5$ ppm (10%), Rest N_2 , $T = 523$ K) desaktivierte Katalysatorprobe analysiert. Der Volumenstrom betrug bei diesem Experiment

200 ml/min und die Temperatur 343 K, die Probe wurde zunächst nicht belichtet. Nach ca. 12 Stunden ist die anfangs stark gefärbte Probe vollständig entfärbt. Im Anschluß wurde die Probe belichtet ($I_{\text{abs}} = 180 \text{ W/m}^2$), um ggf. noch verbliebene Adsorbate zu oxidieren. Die Zusammensetzung der Gasphase am Reaktorausgang als Funktion der Zeit ist in Abb. 4.17 dargestellt.

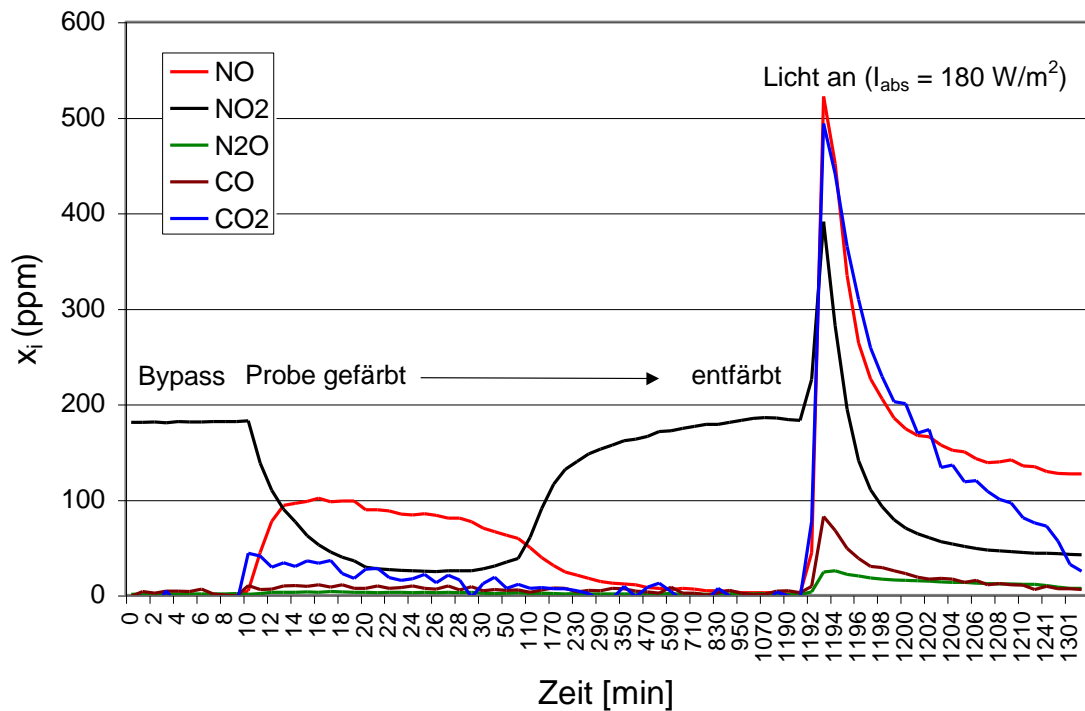


Abb. 4.17: Zusammensetzung der Gasphase am Reaktorausgang als Funktion der Zeit beim Überleiten von 180 ppm NO_2 (Rest N_2) über eine desaktivierte TiO_2 -Probe. $T = 343 \text{ K}$. Die Skalierung der Abszisse wurde teilweise gestaucht, um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

Es wird deutlich, daß beim Überleiten von NO_2 über die unbelichtete Probe NO_2 verbraucht wird und NO sowie auch CO_2 als Hauptprodukte entstehen. Das CO_2 stammt offenbar aus der Oxidation von kohlenstoffhaltigen Adsorbaten (vgl. Kap. 4.4). N_2O und CO können als Spuren bis zu 5 ppm nachgewiesen werden. Im Vergleich zur Adsorption von NO_2 an einer frischen Katalysatorprobe (siehe Kap. 4.5, Abb. 4.23) ist sofort nach Beginn des Überleitens von NO_2 über die Probe NO in der Gasphase nachweisbar.

Zur genaueren Analyse wurde eine Sauerstoffbilanz über den Zeitraum von 10 min bis 1100 min aufgestellt. Innerhalb dieses Zeitraums kam es zu einer vollständigen Entfärbung des Materials. Unter Zuhilfenahme einer Sauerstoffbilanz gemäß Gl. (4.15) kann die Stoffmenge des Sauerstoffs $n_{TiO_2}^O$ berechnet werden, die vermutlich zur Ausheilung von Sauerstoffdefekten in der desaktivierten Probe gedient hat.

$$n_{TiO_2}^O = 2 \cdot n_{NO_2} - (3 \cdot n_{NO_{3,ads}} + n_{NO} + n_{N_2O} + n_{CO} + 2 \cdot n_{CO_2}) \quad (4.15)$$

Für die Gültigkeit dieser Bilanz müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein:

- Es wird kein N_2 gebildet. In der Bilanz fehlendes N liegt nur als $NO_{x,ads}$ vor.
- Adsorbiertes $NO_{x,ads}$ liegt nur als $NO_{3,ads}$ vor, es gilt folgende Stickstoffbilanz:

$$n_{NO_{3,ads}} = n_{NO_2} - (n_{NO} + 2 \cdot n_{N_2O})$$

Es ist nicht sicher, daß diese Voraussetzungen wirklich erfüllt sind. Wenn sie nicht erfüllt sind, ist der Anteil des Sauerstoffs, der zur Ausheilung von Sauerstoffdefekten im Gitter genutzt wurde, entsprechend höher. Die Stoffmengen der Sauerstoffatome in den Edukten und Produkten des bilanzierten Systems betragen:

$$2 \cdot n_{NO_2} = 0,44 \text{ mmol} \quad (n_O \text{ in der Stoffmenge des } NO_2, \text{ die während der Adsorption verbraucht wurde})$$

$$2 \cdot n_{CO_2} + n_{CO} = 0,04 \text{ mmol} \quad (n_O \text{ in den während der Adsorption gebildeten Stoffmengen von CO und } CO_2)$$

$$n_{NO} + n_{N_2O} = 0,05 \text{ mmol} \quad (n_O \text{ in den während der Adsorption gebildeten Stoffmengen von NO und } N_2O)$$

$$3 \cdot n_{NO_{3,ads}} = 0,17 \text{ mmol} \quad (n_O \text{ in der gespeicherten Stoffmenge } NO_{3,ads})$$

Aus der Sauerstoffbilanz gemäß Gl. (4.15) erhält man $n_{TiO_2}^O = 0,18 \text{ mmol}$. Daraus kann man schließen, daß eine Stoffmenge von 0,18 mmol in das Gitter des TiO_2 eingebaut wurde. Die Probenmenge des Katalysators betrug 250 mg, es wurden also 0,72 mmol/g Sauerstoffatome in das Gitter eingebaut. Mit $m_{TiO_2} = 79,9 \text{ g/mol}$ ergibt sich daraus eine Stöchiometrie der Bulkphase des desaktivierten TiO_{2-x} von $TiO_{1,94}$.

Wird die bereits entfärbte Probe anschließend belichtet (siehe Abb. 4.17 ab 1192 min), können erhebliche Mengen CO_2 und CO in der Gasphase nachgewiesen werden. Aus der Kohlenstoffbilanz (nicht dargestellt) errechnet sich, daß erst während dieser Belichtungsphase der überwiegende Teil (ca. 84 %) der vorhandenen kohlenstoffhaltigen Adsorbate oxidiert wird.

Die Zusammensetzung des Zulaufs (180 ppm NO_2 , Rest N_2) wurde während des gesamten Experiments nicht verändert. Die hohe Konzentration von NO_2 in der Gasphase nach Beginn der Belichtung ist auf eine Photodesorption von $\text{NO}_{3,\text{ads}}$ zurückzuführen (vgl. dazu Kap. 4.5, Abb. 4.25).

Betrachtet man das Verhältnis aus NO_2 und NO am Ende dieses Experiments, stellt man fest, daß ein erheblicher Anteil des NO_2 zu NO umgesetzt wird. Die Ursache hierfür ist eine homogene Photoreaktion in der Gasphase gemäß Gl. (4.16) [vgl. Troe 2000]



Dieses Artefakt ließe sich durch eine Erhöhung des Volumenstroms verringern, da damit die Verweilzeit der Moleküle in der Gasphase verkürzt wird. Jedoch würde damit auch der Molenbruch von CO und CO_2 am Reaktorausgang verringert, was den Fehler bei der Bestimmung von deren Molenbrüchen vergrößern würde.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die beobachtete Katalysatordeaktivierung unter reduktiven Bedingungen, die mit einer Lichtabsorption des TiO_2 im sichtbaren Wellenlängenbereich einhergeht, am besten mit einer Reduktion bzw. Photoreduktion des TiO_2 zu erklären ist.

Bei den Adsorbaten, die sich im stationären Zustand während der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen nachweislich auf der Oberfläche befinden, handelt es sich um partiell oxidierte Kohlenwasserstoffe mit geringer Kettenlänge (z.B. Ethanol), die nicht farbig sind [Morwinski 2003]. Kohlenstoff in Form von Coke oder Ruß würde zwar zu einer Lichtabsorption bei sichtbaren Wellenlängen führen. Kohlenstoff läßt sich jedoch nicht an unbelichtetem TiO_2 z.B. bei Raumtemperatur an der Luft oxidieren. Die Aufhellung der Proben an der Luft oder in Anwesenheit von Spuren von NO_2 , NO oder N_2O wäre so nicht erklärbar. Nach Arbeiten von Henderson [Henderson 1997] kommt es zwischen an TiO_2 adsorbierter Ameisensäure und der Unterlage bereits bei 350 K zu einer Reaktion, wobei Sauerstoffdefekte im TiO_2 -Gitter gebildet werden. Bei

Einwirkung von UV-Licht wurde eine Photoreduktion des TiO_2 bereits bei Umgebungstemperatur beobachtet [Renz 1921] [Jacobsen 1949]. Die elektrische Leitfähigkeit von TiO_2 ist sehr empfindlich gegen die Stöchiometrie [Gmelin]. Reduziertes TiO_{2-x} ist kein Halbleiter mehr, es wird elektrisch leitend. Die Voraussetzungen für eine Photokatalyse sind daher nicht mehr gegeben.

Die Beobachtung, daß TiO_2 unter bestimmten Reaktionsbedingungen eine Lichtabsorption im sichtbaren Bereich zeigt, die wahrscheinlich auf die Bildung von Sauerstoffdefekten zurückzuführen ist, kann für die Aktivierung mit Licht einer Energie kleiner ΔE_{TiO_2} , d.h. Wellenlängen größer als ca. 390 nm, von Interesse sein. Für viele Anwendungen der Photokatalyse wird aufgrund der geringen Kosten eine Aktivierung mit Sonnenlicht angestrebt. Das Spektrum des Sonnenlichtes auf der Erdoberfläche besitzt jedoch nur einen geringen Anteil Licht einer Wellenlänge kleiner als ca. 400 nm, wie es zur Aktivierung von TiO_2 erforderlich ist. Ein Ziel der Katalysatorentwicklung ist daher, die Lichtabsorption von TiO_2 für Wellenlängen größer 400 nm zu erhöhen. Serpone [Serpone 2007] beschreibt in einem Übersichtsartikel frühe Experimente, bei denen organische Farbstoffe am TiO_2 adsorbiert wurden, um TiO_2 mit Lichtwellenlängen > 400 nm zu aktivieren. Unglücklicherweise wurden die Moleküle nach kurzer Zeit zerstört. Die Zerstörung organischer Farbstoffmoleküle an belichtetem TiO_2 kann letztlich nicht überraschen, da Kohlenwasserstoffe einer Totaloxidation an belichtetem TiO_2 unterliegen. Weitere Versuche zur Aktivierung des TiO_2 mit Wellenlängen größer 400 nm fanden durch Dotierung mit Kationen statt. Diese dienen nach Ansicht von Serpone häufig als Rekombinationszentren für die durch Lichtabsorption erzeugten Elektronen und Defektelektronen und führen daher nicht grundsätzlich zu einer Förderung von Redoxreaktionen am TiO_2 . Ergebnisse von Scheller [Scheller 2001] zur Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen an mit verschiedenen Kationen dotierten TiO_2 -Proben führten ebenfalls zu keiner signifikanten Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei vielen Proben war die Reaktionsgeschwindigkeit an dotierten Proben sogar geringer, als an reinem TiO_2 . Die neuesten Versuche zur Aktivierung von TiO_2 mit Wellenlängen größer 400 nm basieren auf der Dotierung von TiO_2 mit Anionen, wie N^{x-} , C^{x-} oder S^{x-} . Für Materialien wie z.B. $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ ($x = 0, 0,005, 0,011, 0,019$) kann gemäß Serpone [Serpone 2007] eine Lichtabsorption im sichtbaren Bereich gemessen werden. Auch mit bloßem Auge ist diese Absorption zu erkennen. Es ist bisher umstritten, ob diese Lichtab-

sorption im sichtbaren Bereich auf einer Verringerung der Bandlücke basiert oder ob Farbzentren vom F-Typ (ein Elektron am Ort einer Anionenlücke) und/oder Ti^{3+} -Ionen die Ursache sind. Anhand der Entfärbung von belichteten $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ -Proben als Funktion der Zeit unter verschiedenen Atmosphären konnte Serpone zeigen, daß ausschließlich Defekte die Ursache der Lichtabsorption von $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ im sichtbaren Bereich sein können: In einer Sauerstoffatmosphäre verringert sich der Lichtabsorptionskoeffizient im sichtbaren Bereich und die Proben entfärben sich. Im Vakuum wird dagegen keine Entfärbung beobachtet. Eine Verringerung der Bandlücke konnte daher als Ursache der Lichtabsorption von $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ im sichtbaren Wellenlängenbereich des Lichts ausgeschlossen werden [Serpone 2007].

Ob der Weg einer Dotierung von TiO_2 mit Anionen zum gewünschten Ziel einer dauerhaften Aktivierung mit Sonnenlicht führt, erscheint in Anbetracht der Tatsache unsicher, daß es sich bei den sichtbares Licht absorbierenden Zentren um Defekte handelt. In dieser Arbeit kann gezeigt werden, daß die Konzentration von Sauerstoffdefekten in belichtetem TiO_2 anscheinend von der Konzentration der Oxidations- und Reduktionsmittel in der Gasphase und deren Wechselwirkung mit der TiO_2 -Oberfläche abhängt. Im stationären Zustand stellt sich unter Reaktionsbedingungen eine Gleichgewichtskonzentration von Sauerstoffdefekten ein, die primär von den Reaktionsbedingungen abhängt und weniger vom Ausgangszustand des Katalysators. Für $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ und vergleichbare mit Anionen dotierte Materialien, deren Absorption im Bereich sichtbarer Wellenlängen offenbar durch Defekte hervorgerufen wird, sind daher Probleme bezüglich der Standzeit möglich.

4.4 Verhalten bis zum Erreichen des stationären Zustands, Bedeckung des Katalysators mit partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen

Der stationäre Zustand stellt sich bei photokatalysierten Reaktionen oft erst nach Stunden ein, siehe z.B. [Kleinschmidt 2001]. Es stellte sich heraus, daß die Dauer dieser Einstellzeit u.a. von der Temperatur abhängt. Es erscheint daher lohnend, diesen Vorgang anhand einer Kohlenstoffbilanz genauer zu untersuchen, um Rückschlüsse auf Reaktionswege und den möglichen Mechanismus photokatalysierter Reaktionen zu ziehen.

Die Quantenausbeute der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen hängt von der Temperatur und vom Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase ab (siehe Kap. 4.6.1). Diese Ergebnisse weichen von in der Literatur [z.B. Pichat 1979] beschriebenen Zusammenhängen ab. Ausgehend von niederen Temperaturen steigt die Quantenausbeute zunächst mit der Temperatur an. Um dies zu deuten, ist die Quantenausbeute der Oxidation von Propan mit Sauerstoff als Funktion der Reaktionsdauer für eine geringe und eine optimale Temperatur in Abb. 4.18 dargestellt.

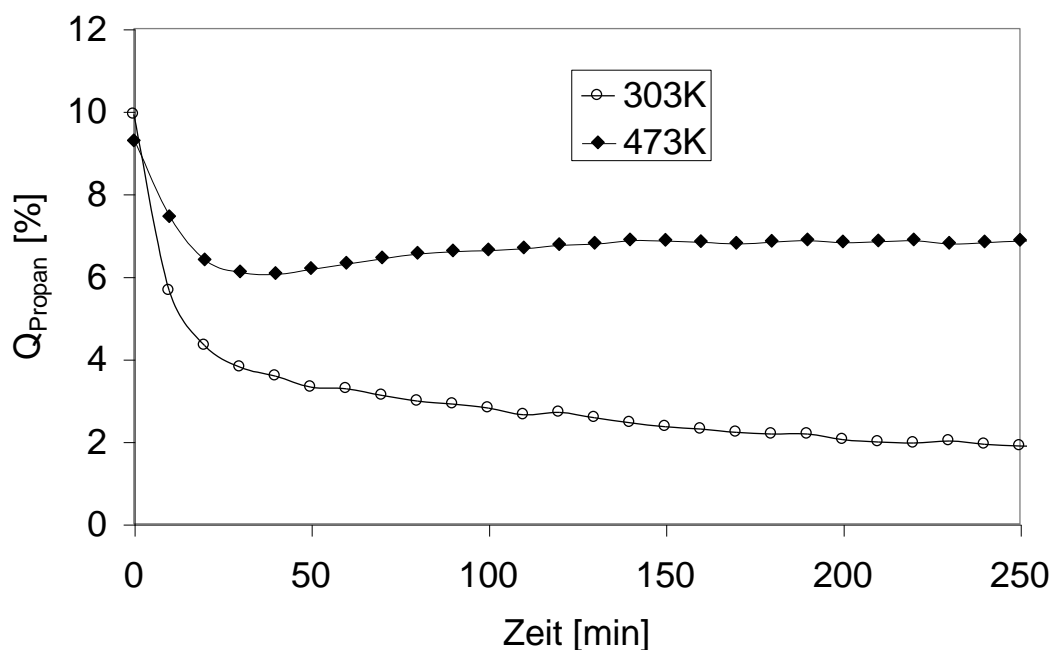


Abb 4.18: Q_{Propan} als Funktion der Zeit, $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$, $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 300 \text{ ppm}$,
 $x_{\text{O}_2}^0 = 10^5 \text{ ppm}$ (10%), Rest N_2

Es zeigt sich, daß die Quantenausbeute dieser Modellreaktion zu Beginn unabhängig von der Temperatur einen Wert von ca. 10% erreicht. Der stationäre Zustand stellt sich erst nach Stunden ein. Zur Charakterisierung der Produktverteilung ist es zweckmäßig, die Kohlenstoffbilanz zu betrachten und die Selektivität S einzuführen, siehe Gl. (4.17).

$$S_{(CO_x)} = \frac{r_{CO_x}}{3 \cdot r_{C_3H_8}} \quad (4.17)$$

Die Selektivität der Bildung von Kohlenstoffoxiden ($CO_x = CO + CO_2$) steigt innerhalb von Stunden auf einen Wert von Eins im stationären Zustand. In Abb. 4.19 ist dies am Beispiel der Totaloxidation von Propan dargestellt. Dies gilt jedoch qualitativ ebenso für die anderen untersuchten Kohlenwasserstoffe (nicht dargestellt).

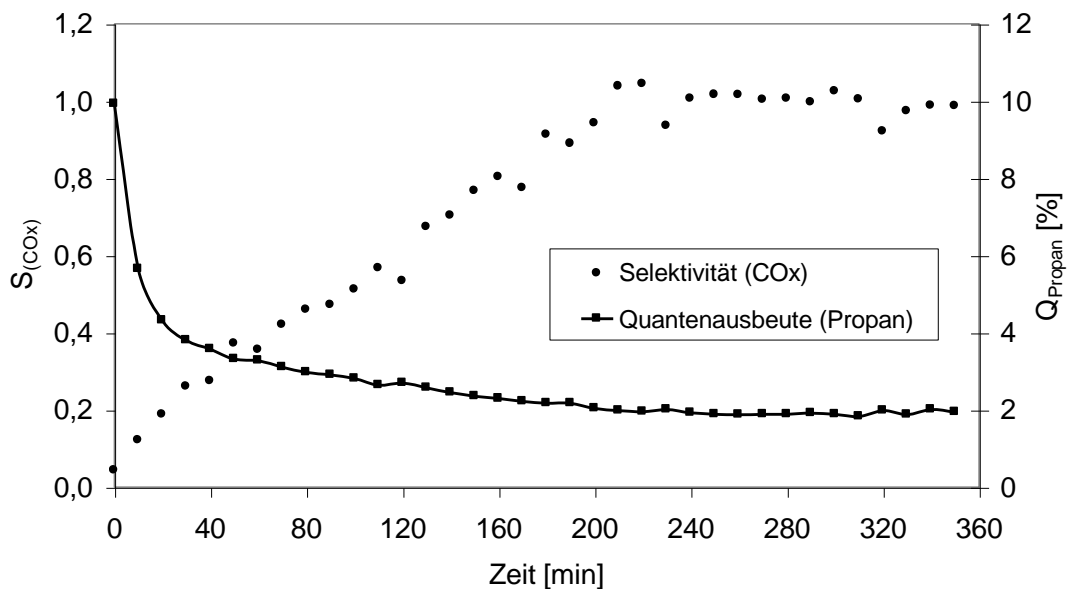


Abb. 4.19: Q_{Propan} und $S_{(CO_x)}$ als Funktion der Reaktionsdauer für die Totaloxidation von Propan, $T = 303 \text{ K}$, $I = 13 \text{ W/m}^2$, $x_{C_3H_8}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{O_2}^0 = 10^5 \text{ ppm}$ (10%), Rest N_2

Während im stationären Zustand CO_2 und CO die einzigen Produkte sind, müssen zu Beginn der Reaktion weitere Produkte gebildet worden sein. Da in der Gasphase keine weiteren Verbindungen gefunden wurden, liegt es nahe, daß es sich um Adsorbate handelt. Um diese Hypothese zu prüfen, wurde die photokatalysierte Totaloxidation nach Erreichen des stationären Zustands beendet. Durch eine anschließende Temperature Programmed Desorption (TPD) in einer inerten

Atmosphäre sollten Art und Menge der Zwischenprodukte festgestellt werden. Die Temperatur der Katalysatorprobe wurde dabei von 303 K auf 570 K gesteigert und der Reaktor mit einem Stickstoff-Volumenstrom von 50 ml/min durchströmt. Die einzigen Produkte dieser TPD waren CO und CO₂. Funktionalisierte Kohlenwasserstoffe konnten nicht nachgewiesen werden. Eine Quantifizierung ergab, daß zumindest bei Temperaturen bis 570 K nicht die gesamte Menge an Kohlenstoffverbindungen freigesetzt wurde, die in der Kohlenstoffbilanz fehlt. Weiterhin zeigte sich, daß die Katalysatorproben nach dem Aufheizvorgang sichtbares Licht absorbierten. Dies wurde als Hinweis auf eine Reaktion von Adsorbaten mit der Unterlage gewertet, bei der die Adsorbate mit Sauerstoff aus der Unterlage oxidiert werden (s. u.). Daher wurde die Menge an Adsorbat durch thermische Oxidation in einer Sauerstoffatmosphäre bestimmt. Die Temperatur wurde wiederum von 303 K auf 570 K gesteigert. Der Reaktor wurde mit einem Sauerstoff-Volumenstrom von 50 ml/min durchströmt. Bei dieser Temperature Programmed Oxidation (TPO) waren wiederum CO₂ und CO die einzigen nachweisbaren Produkte. Die Katalysatorproben blieben dabei farblos. Eine Quantifizierung der Kohlenstoffoxide ergab, daß die gesamte Menge an Kohlenstoffverbindungen, die bis zum Erreichen des stationären Zustands nicht zu CO und CO₂ reagiert ist, tatsächlich als Adsorbat auf der Katalysatoroberfläche vorliegt. Dasselbe Resultat ergab eine photokatalysierte Oxidation der Zwischenprodukte in einer Sauerstoffatmosphäre mit einer absorbierten Bestrahlungsstärke von 180 W/m².

Um festzustellen, um welche Verbindungen es sich handelt, wurden die Adsorbate mit Lösungsmitteln verschiedener Polarität extrahiert und mittels einer GC-MS-Kopplung analysiert [Morwinski 2003]. Es stellt sich heraus, daß es sich um partiell oxidierte Kohlenwasserstoffe wie Carbonsäuren, Aldehyde, Ketone und Alkohole handelt. Alle identifizierten Substanzen sind polar und werden daher an der TiO₂-Oberfläche stark adsorbiert. Aus diesem Grund sind sie nicht in der Gasphase über dem Katalysator nachweisbar. Die Produktverteilung der Zwischenprodukte auf dem Katalysator bei der Totaloxidation von C₁- bis C₅-Kohlenwasserstoffen legt einen schrittweisen Abbau der Moleküle nahe, da Zwischenprodukte mit Kohlenstoffkettenlängen C_{n-1}, C_{n-2} usw. durchgängig bis hin zu C₁ auf dem Katalysator nachgewiesen werden konnten. Die Verteilung der Zwischenprodukte weist darauf hin, daß die Kohlenwasserstoffe schrittweise bis zur Carbonsäure oxidiert werden und dann einer Decarboxylierung unterliegen [Morwinski 2003].

Die Bildung solcher Adsorbate ist in der Katalyse nichts ungewöhnliches und wurde auch für die Photokatalyse in der Literatur beschrieben, siehe z.B. [Freihaut 2000]. Die Bedeckung bezogen auf C_1 liegt bei Raumtemperatur in einer Größenordnung von bis zu 1 mmol/g. Beim verwendeten Katalysator handelt es sich dabei etwa um die Größenordnung einer Monoschicht, wenn ein Flächenbedarf von ca. 50 \AA^2 für ein CO_2 -Äquivalent zugrundegelegt wird. In Abb. 4.20 ist die Bedeckung im stationären Zustand als Funktion der Temperatur für die Totaloxidation von Propan, Propan, Propen und Methan bei einem Sauerstoffgehalt von 80% dargestellt.

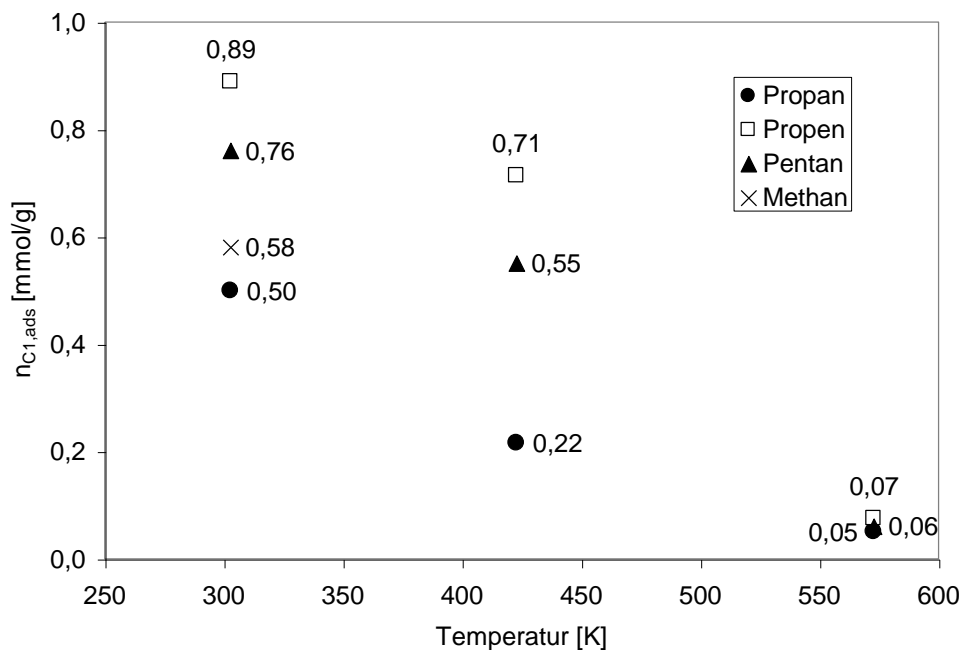


Abb. 4.20: Bedeckung der Katalysatoroberfläche im stationären Zustand mit C_1 als Funktion der Temperatur. Totaloxidation von Propan und Propen, $I = 13 \text{ W/m}^2$, $x_{KW}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{O_2}^0 = 8 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (80%), Rest Stickstoff, $p = 1 \text{ bar}$.

Die Bedeckung nimmt zwischen 303 K und 570 K um mehr als eine Zehnerpotenz ab. Experimente mit Sauerstoffgehalten zwischen 1,5% und 80% ergaben, daß die Bedeckung mit Zwischenprodukten bei 303 K weitgehend unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase ist (nicht dargestellt). Bei dieser Temperatur wird immer eine Bedeckung in der Größenordnung einer Monoschicht erreicht. Auch der Einfluß der Bestrahlungsstärke auf die Bedeckung bei 303 K wurde bei absorbierten Bestrahlungsstärken zwischen 13 W/m^2 und 180 W/m^2 für Sauerstoffgehalte von 2% und 80% untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die Bedeckung nicht von der absorbierten Bestrahlungsstärke abhängt. Für Propan ist $n_{C_1,ad} = 0,5$

mmol/g bei $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$ und $n_{\text{c1,ad}} = 0,52 \text{ mmol/g}$ bei $I_{\text{abs}} = 180 \text{ W/m}^2$. Allerdings wird der stationäre Zustand bei hohen Bestrahlungsstärken schneller erreicht.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation von Propan bei Raumtemperatur ist zu Beginn der Reaktion ebenso hoch, wie bei einer optimalen Temperatur von 473 K, siehe Abb. 4.18. Dies legt den Schluß nahe, daß der erste Schritt der photokatalysierten Reaktionen tatsächlich nur durch Licht aktiviert und seine Geschwindigkeit weitgehend temperaturunabhängig ist. Durch die Bedeckung der Oberfläche mit partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen mit zunehmender Reaktionszeit wird die Reaktionsgeschwindigkeit verringert, da freie Reaktionsplätze mehr und mehr von partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen blockiert werden. Partiiell oxidierte Zwischenprodukte sind photokatalytisch bei Raumtemperatur offenbar nur schwer zugänglich, wie Experimente mit Ethanol als Modellsubstanz zeigen [Bünger 2002]. Diese Moleküle lassen sich erst bei Temperaturen oberhalb ca. 370 K mit hohen Quantenausbeuten photokatalytisch oxidieren. Oberhalb ca. 470 K konnte auch eine rein thermisch aktivierte Verbrennung von Ethanol nachgewiesen werden (siehe Kap. 4.2). Dies weicht von Beschreibungen in der Literatur [Freihaut 2000] ab, wonach an TiO_2 adsorbierte Zwischenprodukte bei einer TPO erst oberhalb ca. 700 K oxidiert werden. Eine Ursache für diese Abweichung dürfte darin liegen, daß für jene Untersuchungen aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol als Edukt verwendet wurden. Nach Untersuchungen von Kleinschmidt [Kleinschmidt 2001] unterliegen aromatische Kohlenwasserstoffe überhaupt keiner photokatalysierten Totaloxidation an TiO_2 .

Die photokatalysierte Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen muß offenbar thermisch aktivierte Schritte beinhalten. Bei ausreichend hohen Temperaturen tritt zusätzlich eine rein thermisch aktivierte Reaktion auf. Um dies zu veranschaulichen, ist in Abb. 4.21 die Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation von Propan dargestellt, getrennt in einen photokatalysierten und thermischen Anteil. Diese Darstellung gilt nur qualitativ, da die Geschwindigkeit der Photokatalyse von der absorbierten Bestrahlungsstärke abhängt (siehe Kap. 4.8), während die Geschwindigkeit der thermisch aktivierten Reaktion proportional zur Katalysatormasse ist (siehe Kap. 4.2).

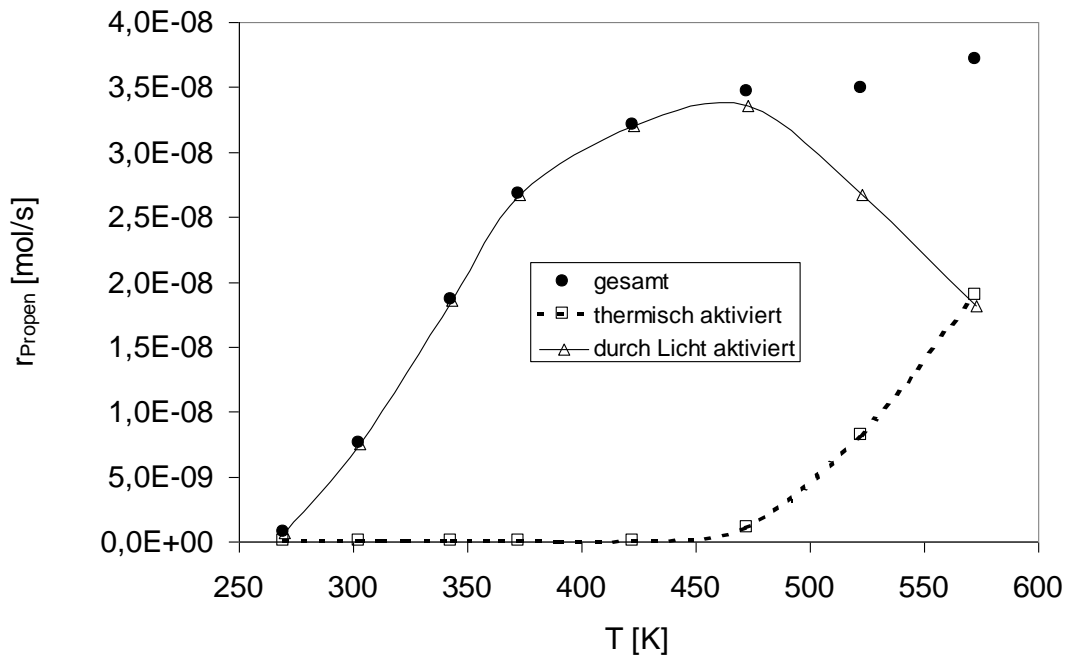


Abb 4.21: Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation von Propen als Funktion der Temperatur, $I = 13\text{W/m}^2$, $m_{\text{Kat}} = 250\text{mg}$, $A = 0,0054\text{ m}^2$, $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 300\text{ ppm}$, $x_{\text{O}_2}^0 = 8 \cdot 10^5\text{ ppm}$ (80%), Rest N_2

Bei Temperaturen oberhalb ca. 450 K kommt es auch ohne Licht zu einer Oxidation von Propen an TiO_2 . Dies gilt auch für die anderen untersuchten Kohlenwasserstoffe (nicht dargestellt). Die Geschwindigkeit der photokatalysierten Reaktion durchläuft dabei ein Maximum. Diese optimale Temperatur für die photokatalytische Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen ist abhängig vom Sauerstoffgehalt in der Gasphase. Qualitativ wurde dieser Zusammenhang für alle Modellreaktionen gefunden (siehe Kap. 4.6.1): Je höher der Sauerstoffpartialdruck ist, desto höher ist die Temperatur, bei der die Quantenausbeute ihr Maximum erreicht. Einen Hinweis auf die mögliche Ursache der Temperaturabhängigkeit liefert die Färbung des Katalysatormaterials, welches unter reduzierenden Reaktionsbedingungen, also bei geringem Sauerstoffpartialdruck und hoher Temperatur, Licht im sichtbaren Bereich absorbiert, siehe Kap. 4.3. Diese Absorption im sichtbaren Bereich wird nicht zur Berechnung der Quantenausbeuten herangezogen, denn Photonen mit einer Energie kleiner der Bandlücke haben sich als nicht effektiv für die Photokatalyse erwiesen (siehe Kap. 4.9). Die Verfärbung des Katalysators wird in der Literatur [Freihaut 2000] oft mit Adsorbaten in Verbindung gebracht. Es stellt sich jedoch heraus, daß sichtbares Licht absorbierende Katalysatorproben vergleichsweise gering mit partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen bedeckt sind, siehe Abb. 4.22. In Abb. 4.22 ist der

Absorptionskoeffizient des Katalysatormaterials bei 520 nm Wellenlänge ($\alpha_{\text{TiO}_2}^{520\text{nm}}$) als Funktion von Temperatur und Sauerstoffgehalt bei der photokatalysierten Totaloxidation von Propan dargestellt. Für die anderen untersuchten Kohlenwasserstoffe (nicht dargestellt) gilt qualitativ derselbe Zusammenhang.

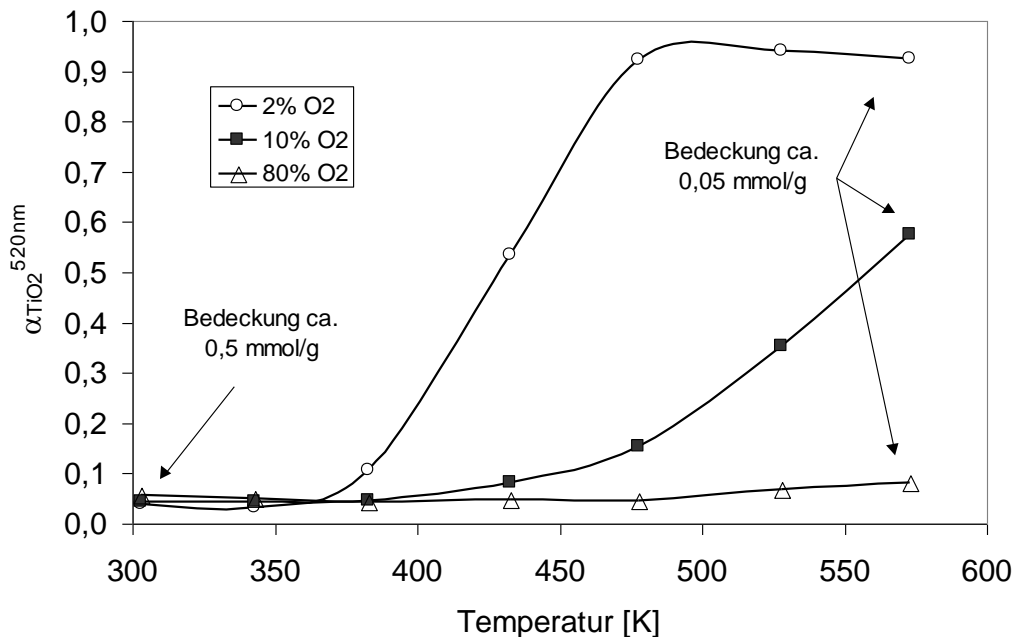


Abb. 4.22: Absorptionskoeffizient bei $\lambda = 520 \text{ nm}$ des Katalysators bei der Totaloxidation von Propan als Funktion von Temperatur und Sauerstoffgehalt, $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 300 \text{ ppm}$, $I = 13 \text{ W/m}^2$

Die aktiven Zentren sollten daher nur zu einem geringen Teil durch Adsorbate blockiert sein. Umgekehrt kann ein Katalysator ohne meßbare Färbung mit partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen in der Größenordnung einer Monoschichtkapazität bedeckt sein, etwa wenn die Reaktion bei Raumtemperatur stattfindet.

Aus der Literatur ist bekannt, daß TiO_2 als Sensor für reduzierende Agentien wie CO genutzt werden kann (siehe z.B. [Dutta 1999]). Die Meßgröße ist dabei meist der elektrische Widerstand. Der Temperaturbereich dieser Gas-Feststoffreaktion liegt mit ca. 600 K bis 800 K zwar oberhalb des in dieser Arbeit für die Photokatalyse genutzten Temperaturintervalls, CO ist aber ein schwächeres Reduktionsmittel, als partiell oxidierte Kohlenwasserstoffe. Desweiteren ist die Adsorption und die Photoadsorption von CO an TiO_2 deutlich geringer [Bredemeyer 2001], als von Kohlenwasserstoffen.

Henderson [Henderson 1997] hat am Beispiel des Zerfalls von Ameisensäure an TiO_2 durch Isotopenaustauschexperimente gezeigt, daß bereits bei Temperaturen ab 350 K (77 °C) eine Reaktion zwischen Adsorbat und Unterlage einsetzt. Dabei werden Sauerstoffdefekte in der Unterlage gebildet. Einige partiell oxidierte Kohlenwasserstoffe reagieren offenbar thermisch aktiviert mit der Unterlage, sie werden dabei oxidiert, die Unterlage reduziert. Dies ist ein wesentlicher Teilschritt des Mars-van-Krevelen-Mechanismus [Mars 1954].

Die sinkende Bedeckung des Katalysators mit Zwischenprodukten bei steigender Temperatur kann auf diese Weise gedeutet werden. Die Geschwindigkeit der Bildung von Zwischenprodukten hängt von der absorbierten Bestrahlungsstärke, nicht aber von der Temperatur ab. Der erste Schritt der photokatalysierten Totaloxidation erfolgt bevorzugt mit Licht aktiviert. Die Geschwindigkeit des Zerfalls der Zwischenprodukte steigt dagegen mit der Temperatur. Sie können sowohl thermisch, wie auch mit Licht aktiviert weiterreagieren. Mit zunehmender Temperatur werden weniger Reaktionsplätze durch partiell oxidierte Zwischenprodukte blockiert, was eine steigende Quantenausbeute zur Folge hat. Neben dieser thermisch aktivierten Reduktion wird in der Literatur auch über eine Photoreduktion von TiO_2 bei Einwirkung von Sonnenlicht und Reduktionsmitteln wie Mandelsäure berichtet [Renz 1921]. Am Beispiel verschiedener Reduktionsmittel wie Propen und Ethanol konnte diese Gas-Feststoffreaktion in einer Stickstoffatmosphäre ebenfalls nachgewiesen werden. Die absorbierte Bestrahlungsstärke betrug bei diesen Experimenten ca. 1000 W/m^2 , die Temperatur 303 K. Diese Gas-Feststoffreaktion kommt erst nach über 20 Stunden zum Erliegen (nicht dargestellt).

Die Bildung von Sauerstoffdefekten ist für die Photokatalyse relevant, da Defekte als Adsorptionszentren für Sauerstoffmoleküle dienen [Yates 1995]. An Defekten kann Sauerstoff als Peroxid-Anion (O_2^{2-}) adsorbiert werden [Krause 2001]. Peroxid-Anionen sind aufgrund der Dissoziationsenergie von 126 kJ/mol wesentlich stärkere Oxidationsmittel als Hyperoxidanionen (O_2^-), deren Dissoziationsenergie 398 kJ/mol beträgt. Letzteren wird für die Photokatalyse bisher eine wesentliche Bedeutung als Oxidationsmittel beigemessen, siehe z.B. [Teichner 1972]. Hyperoxidanionen sind paramagnetisch und daher durch EPR (ESR) spektroskopisch leicht nachzuweisen, Superoxid-Anionen sind dagegen nicht paramagnetisch. Die zahlreichen Untersuchungen zur Bildung von O_2^- an belichtetem TiO_2 sind möglicherweise eher in der

leichten Nachweisbarkeit begründet als in der tatsächlichen Bedeutung für die Katalyse (vgl. Kap. 4.9).

Die Wirkung von Sauerstoffdefekten auf die Geschwindigkeit photokatalysierter Reaktionen ist jedoch ambivalent. Sind die Reaktionsbedingungen der photokatalysierten Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen zu reduktiv, d.h. ist die Temperatur hoch, der Sauerstoffpartialdruck gering und ein starkes Reduktionsmittel vorhanden, kommt es zu einer Katalysatordeaktivierung durch Reduktion (siehe Kap. 4.3). Erkennbar ist dies an einer Lichtabsorption der Katalysatorprobe im sichtbaren Wellenlängenereich, die in der Literatur oft mit Zwischenprodukten in Verbindung gebracht wird [Freihaut 2000]. Dies konnte in dieser Untersuchung nicht bestätigt werden. Es ist bekannt, daß reduziertes TiO_2 kein Halbleiter mehr ist, sondern elektrisch leitend wird [Gmelin]. Somit sind die Voraussetzungen für die Photokatalyse nicht mehr gegeben, eine lokale Energiebündelung kann nicht erfolgen, aktive Zentren können durch Belichtung nicht gebildet werden. Die Deaktivierung durch Reduktion ist reversibel, in einer Atmosphäre die Oxidationsmittel wie Sauerstoff oder NO_2 enthält, entfärbt sich der Katalysator langsam und erreicht wieder die Aktivität des Neuzustandes (siehe Kap. 4.3).

4.5 Adsorption, Photoadsorption und Reaktion von Stickstoffoxiden am TiO_2

Neben der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff wurden auch Modellsysteme untersucht, bei denen Stickstoffoxide oder Mischungen aus Stickstoffoxiden und Sauerstoff als Oxidationsmittel eingesetzt wurden. Ein besonderes Merkmal dieser Reaktionen ist die Reduktion von Stickstoffoxiden zu Stickstoff, auch in einer Atmosphäre mit hohem Sauerstoffpartialdruck, wie z.B. Luft (siehe Kap. 4.6.3, vgl. auch [Bredemeyer 2001], [Kösters 1999] und [Scheller 2001]). Es soll geprüft werden, welche Rolle Adsorbate bei dieser selektiven katalytischen Reduktion spielen.

In der Literatur wird über die photokatalysierte Oxidation von Ethanol mit NO berichtet [Pichat 1981], wobei N_2O und N_2 als Produkte der NO-Reduktion beobachtet wurden. Auch wird über eine photokatalysierten Oxidation von CO mit NO berichtet, bei der CO_2 und N_2 als Produkte entstehen sollen [Herrmann 2001]. Vorversuche zur photokatalysierten Oxidation verschiedener Kohlenwasserstoffe mit NO verliefen jedoch nicht erfolgreich. Eine Reduktion von NO zu N_2 ist bei diesem Modellsystem kaum nachweisbar, das Hauptprodukt der NO-Reduktion ist N_2O (nicht dargestellt). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist zwei bis drei Zehnerpotenzen geringer, als bei Modellsystemen, in denen NO und Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet werden (vgl. Kap. 4.6.3). Nach wenigen Minuten tritt zudem eine Katalysator-desaktivierung ein und die Reaktion kommt ganz zum Erliegen. Bisher ist unklar, warum NO nur bei Sauerstoffgehalten im Prozentbereich mit Quantenausbeuten bis zu 100% einer selektiven katalytischen Reduktion zu N_2 unterliegt.

Einen ersten Hinweis zur Klärung dieses Sachverhalts lieferte ein Experiment mit NO_2 in einer Stickstoffatmosphäre als Oxidationsmittel für die photokatalysierte Totaloxidation von Propan. Im Gegensatz zum Oxidationsmittel NO konnten mit NO_2 Quantenausbeuten im zweistelligen Prozentbereich ermittelt werden. Dabei wird in einem geeigneten Temperaturintervall um 450 K NO_2 überwiegend zu N_2 reduziert. Weitere Produkte dieser NO_x -Reduktion sind NO und N_2O (siehe Kap. 4.6.3). Eine Katalysator-desaktivierung konnte bei diesem Modellsystem nicht festgestellt werden, sofern die zur Verbrennung stöchiometrisch erforderliche Menge NO_2 vorhanden ist.

Eine Erklärung für die sehr unterschiedlichen Eigenschaften von NO und NO₂ als Oxidationsmittel für die Photokatalyse ist möglicherweise in Unterschieden von NO und NO₂ bei der Adsorption an der Unterlage zu suchen. Eine Photoadsorption von NO und Sauerstoff an TiO₂ wurde bereits von Bredemeyer [Bredemeyer 2001] nachgewiesen. Variable war bei diesen Experimenten jedoch der Druck, so daß chemische Reaktionen nicht erfaßt werden konnten. Um die Adsorption von Stickstoffoxiden an TiO₂ zu charakterisieren, wurden daher Durchbruchkurven aufgenommen. Der Versuchsaufbau mußte hierfür nicht modifiziert werden. Die Katalysatorproben wurden bei 573 K zunächst drei Stunden in synthetischer Luft vorbehandelt und anschließend auf 298 K abgekühlt. Danach wurden die Proben mehrere Stunden mit einem Volumenstrom von 200 ml/min N₂ gespült. Der Volumenstrom für die Adsorptionsexperimente betrug 200 ml/min, die Katalysatormasse 250 mg. Der Molenbruch von NO und NO₂ im Zulauf betrug 300 ppm, die Temperatur 298 K. Aus Durchbruchkurven kann mit Hilfe der Stickstoffbilanz die Bedeckung des Katalysators mit NO_{x,ads}-Komponenten errechnet werden. Da die chemische Natur des Adsorbates nicht genau bekannt ist, ist eine Quantifizierung als NO_{x,ads} zweckmäßig.

Zunächst werden die Ergebnisse für das **System NO₂/TiO₂** dargestellt. In Abb. 4.23 ist eine solche Durchbruchkurve für die Adsorption von NO₂ gezeigt:

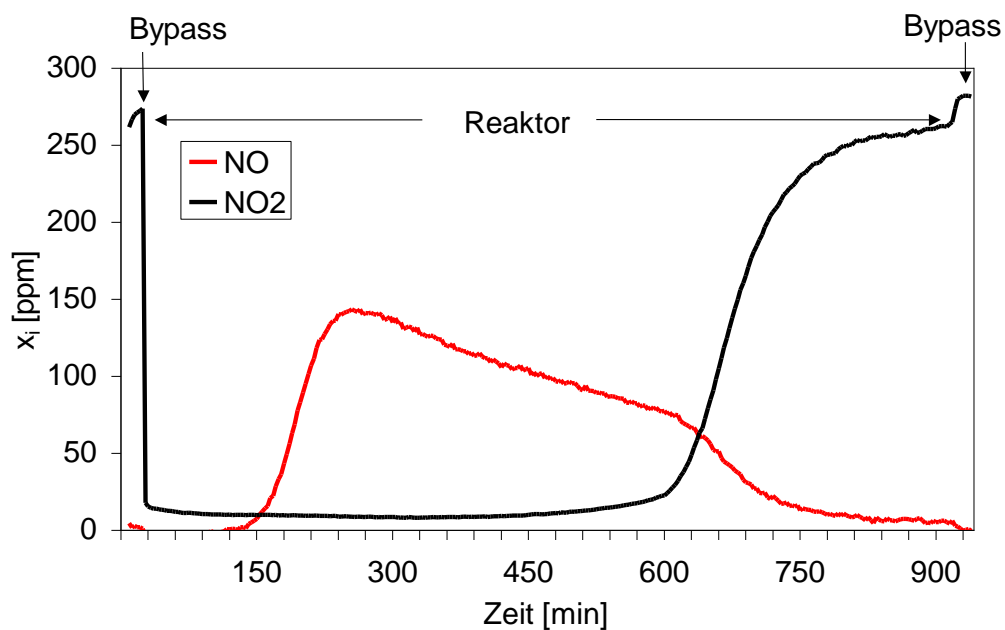
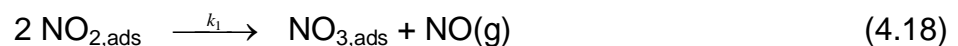


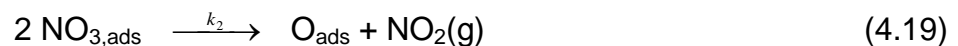
Abb. 4.23: Durchbruchkurve der NO₂-Adsorption an Hombifine N im kontinuierlich betriebenen Reaktor. $T = 303$ K, $\dot{V} = 200$ ml/min, $m_{\text{Kat}} = 250$ mg, $x_{\text{NO}_2}^0 = 280$ ppm, Rest Stickstoff.

Während des Adsorptionsvorganges konnte NO in der Gasphase nachgewiesen werden. Weitere Produkte wie z.B. Sauerstoff wurden nicht gefunden. Die Wechselwirkung zwischen NO₂ und TiO₂ ist offenbar stark. Aus der Stickstoffbilanz wurde eine Bedeckung mit NO_{x,ads}-Komponenten von 0,92 mmol/g errechnet. Unter der Annahme, daß ein adsorbiertes NO_x-Molekül einen Flächenbedarf von ca. 50 Å² besitzt, liegt dies für den verwendeten Katalysator in der Größenordnung einer Monoschichtkapazität. An 1kg Hombifine N können 40 g NO₂ adsorbiert werden.

Es wurden während des Adsorptionsvorgangs 0,475 mmol/g NO frei, dies entspricht etwa einem Drittel des Gesamtstickstoffs in der Stickstoffbilanz. Zur Deutung dieses Sachverhaltes kann eine Beobachtung von Rodriguez herangezogen werden [Rodriguez 2001]. Dieser Autor konnten bei der Adsorption von NO₂ an einer TiO₂(110)-Oberfläche neben einer geringen Menge chemisorbiertem NO_{2,ads} hauptsächlich ein "Oberflächen-Nitrat" NO_{3,ads} nachweisen. Nach der Adsorption von NO₂ bei 100 K bildet sich diese Spezies beim Erwärmen auf 200 K und ist bis 600 K nachweisbar. Photoemissionsspektren und Dichtefunktionalrechnungen ergeben, daß die Bildung dieses "Oberflächen-Nitrats" durch eine Disproportionierung von NO₂ gemäß Gl. 4.18 an Ti-Zentren erfolgt und nicht durch eine Adsorption von NO₂ an Sauerstoffzentren des TiO₂ [Rodriguez 2001]:



Rodriguez errechnete eine Adsorptionenthalpie von 171 kJ/mol. Dieser Wert ist typisch für eine Chemisorption und erklärt die recht hohen Temperaturen um 600 K, bei denen sich NO_{3,ads} gemäß Gl. 4.19 zersetzt. Zum Vergleich: Die experimentell bestimmte Adsorptionenthalpie von NO an TiO₂ beträgt 35 kJ/mol [Yates 2000]. Diese wesentlich geringere Enthalpie ist typisch für eine Physisorption.



Die Disproportionierung während des Adsorptionsvorgangs konnte in dieser Arbeit qualitativ an allen untersuchten Pulverproben beobachtet werden, sowohl an Hombifine N, wie auch an einer weiteren Anatas-Probe (Acros) und auch an Rutil (Acros) (beides nicht dargestellt). Die Disproportionierung setzt grundsätzlich erst ein, nachdem eine gewisse Bedeckung mit NO_{2,ads} erreicht ist (siehe Abb. 4.23). Es ist anzunehmen, daß erst ab dieser Bedeckung genügend Moleküle dicht benachbart sind, um eine Disproportionierung zu durchlaufen.

Die Bedeckung des Katalysators bei Raumtemperatur hängt in einem Intervall zwischen 30 ppm und 1000 ppm NO_2 im Zulauf nicht vom NO_2 -Molenbruch in der Gasphase ab (nicht dargestellt). Es wird in allen Experimenten eine Bedeckung von ca. 0,92 mmol/g erreicht. Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine starke Chemisorption. Aus den Durchbruchkurven wurde mit Hilfe der Stickstoffbilanz die Bedeckung mit $\text{NO}_{x,\text{ads}}$ als Funktion der Temperatur in einer Stickstoff- und einer Sauerstoffatmosphäre errechnet (siehe Abb. 4.24). Im Temperaturintervall zwischen 298 K und 423 K ist die Bedeckung unabhängig von der Temperatur. Zu höheren Temperaturen hin nimmt die Bedeckung ab, erreicht jedoch auch bei 573 K mit 0,15 mmol/g noch ca. 15 % einer Monoschichtkapazität.

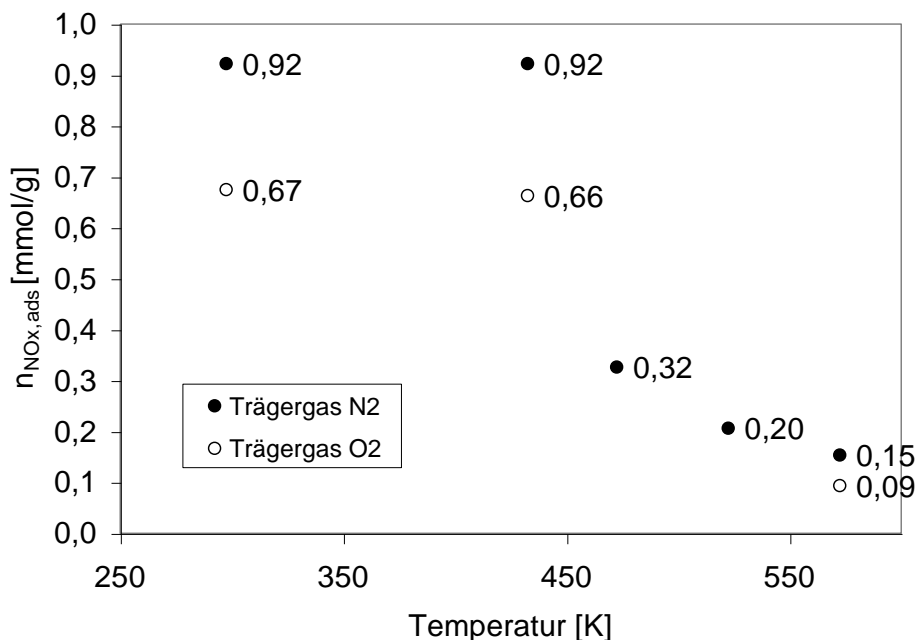


Abb. 4.24: Bedeckung der Katalysatoroberfläche im stationären Zustand mit $\text{NO}_{x,\text{ads}}$ als Funktion der Temperatur, $x_{\text{NO}_2}^0 = 300$ ppm, Rest Sauerstoff bzw. Stickstoff, $p = 1$ bar.

Aus Abb. 4.24 geht weiterhin hervor, daß eine Sauerstoffatmosphäre zu einer geringeren Bedeckung des TiO_2 mit $\text{NO}_{x,\text{ads}}$ führt, verglichen mit einer Stickstoffatmosphäre. Es liegt die Vermutung nahe, daß Sauerstoffmoleküle Adsorptionsplätze besetzen, die für adsorbierte $\text{NO}_{x,\text{ads}}$ -Spezies dann nicht mehr zur Verfügung stehen. Um die Sauerstoffadsorption zu untersuchen, wurden Katalysatorproben bei 573 K in einem Sauerstoff- und einem Stickstoffvolumenstrom von 200 ml/min vorbehandelt und anschließend in einem Stickstoffstrom auf 298 K abgekühlt. Das Adsorptionsexperiment selbst fand mit 300 ppm O_2 im Zulauf (Rest: Stickstoff) bei 298 K statt. Es

wurde versucht, Durchbruchkurven für O_2 aufzunehmen und aus der Sauerstoffbilanz die Bedeckung zu errechnen. Eine Sauerstoffadsorption konnte unter diesen Bedingungen nicht nachgewiesen werden. In der Literatur [Diebold 1992] wird ebenfalls berichtet, daß eine Sauerstoffadsorption an einer intakten TiO_2 (110)-Oberfläche nicht beobachtet werden konnte. Nur in Anwesenheit von Sauerstoff-Fehlstellen war eine Adsorption von O_2 an TiO_2 (110) nachweisbar. Unter Belichtung ($I_{\text{abs}} = 180 \text{ W/m}^2$) ist die Bedeckung mit $O_{2,ads}^-$ aufgrund einer Photoadsorption gemäß den Gln. (4.20) und (4.21) höher (vgl. [Bredemeyer 2001]).



Dennoch bleibt auch unter Belichtung die Bedeckung mit Sauerstoff wesentlich geringer, verglichen mit $NO_{x,ads}$. Eine Konkurrenz um Adsorptionsplätze zwischen $O_{2,ads}$ und $NO_{2,ads}$ oder $NO_{3,ads}$ ist daher nicht wahrscheinlich. Diese Beobachtung liefert einen Hinweis für den Mechanismus der selektiven Reduktion von NO_2 mit Kohlenwasserstoffen in einer Sauerstoffatmosphäre. Die Bedeckung des Katalysators mit $NO_{x,ads}$ ist um Größenordnungen höher als mit $O_{2,ads}$, auch wenn der Partialdruck von O_2 in der Gasphase wesentlich höher ist als der von NO_2 .

Die ca. 30% geringere Bedeckung des TiO_2 mit $NO_{x,ads}$ in einer Sauerstoffatmosphäre im Vergleich zu einer Stickstoffatmosphäre hat vermutlich eine andere Ursache, als die Konkurrenz zwischen $NO_{x,ads}$ und $O_{2,ads}$ um freie Plätze. Einen Hinweis liefert die Stickstoffbilanz, in der die Bildung von NO durch Disproportionierung gemäß Gl. (4.18) einen Anteil von nur 8% ausmacht, sofern Sauerstoff das Trägergas ist. Durch Experimente wurde sichergestellt, daß eine Oxidation von NO zu NO_2 in der Gasphase nicht die Ursache ist. Möglicherweise bildet sich das Oberflächen-Nitrat $NO_{3,ads}$ auch aus NO_2 und Sauerstoff. Mit den zur Verfügung stehenden Meßmethoden kann dies jedoch nicht überprüft werden.

Abschließend wurde geprüft, ob durch Belichtung des Katalysators eine Veränderung der Bedeckung (z.B. Photoadsorption von NO_2) zu beobachten ist. Bei 298 K ist dies nicht der Fall. Bei Temperaturen oberhalb ca. 343 K stellt sich heraus, daß die Bedeckung unter Belichtung ($I_{\text{abs}} = 180 \text{ W/m}^2$) geringer ist als ohne Belichtung (nicht dargestellt). Dies kann auf eine Photodesorption von $NO_{x,ads}$ zurückgeführt werden (s. u.). Um die chemische Natur des Adsorbates genauer zu prüfen, wurden im Anschluß an die Adsorption von NO_2 TPD-Experimente durchgeführt. Hierfür wurden

die Proben in einem Stickstoffvolumenstrom von 200 ml/min von 298 K auf 573 K erhitzt. IR-spektroskopisch konnte als einziges Produkt NO_2 in der Gasphase nachgewiesen werden. Aus der Stickstoffbilanz ergibt sich, daß nur ca. 30% des adsorbierten $\text{NO}_{x,\text{ads}}$ bei Temperaturen bis 573 K als NO_2 desorbieren. Die $\text{NO}_{x,\text{ads}}$ -Spezies sind offenbar stark an die Unterlage gebunden. Weitere Stickstoffoxide wie NO oder N_2O konnten nicht nachgewiesen werden. Um zu prüfen, ob bei Temperaturen bis 573 K noch ein Teil des $\text{NO}_{x,\text{ads}}$ adsorbiert bleibt, wurden die Proben zusätzlich mit einer absorbierten Bestrahlungsstärke von 180 W/m^2 belichtet. Es setzt dabei umgekehrt eine Photodesorption von NO_2 ein. Der Volumenstrom betrug für dieses Experiment 1000 ml/min, um die Verweilzeit und den Molenbruch von NO_2 in der Gasphase gering zu halten. So ist sichergestellt, daß die homogene Photoreaktion nach Gl. 4.16 und eine Rückadsorption vernachlässigt werden können. Die homogene Reaktion in der Gasphase wird bei Wellenlängen kleiner als 400 nm beobachtet (siehe z.B. [Troe 2000]). Dies ist genau der Wellenlängenbereich, in dem auch TiO_2 durch Licht aktiviert wird. Daher kann diese homogene Photoreaktion nicht durch die Auswahl einer geeigneten Lichtwellenlänge vermieden werden. Durch eine Kombination aus Aufheizen (423 K) und Belichtung ($I_{\text{abs}} = 180 \text{ W/m}^2$) war es in einem praktikablen Zeitraum möglich, 98 % des adsorbierten $\text{NO}_{x,\text{ads}}$ zu desorbieren. Ein solches TPD-Experiment an einer mit $\text{NO}_{x,\text{ads}}$ beladenen Katalysatorprobe mit anschließender Photodesorption ist beispielhaft in Abb. 4.25 dargestellt.

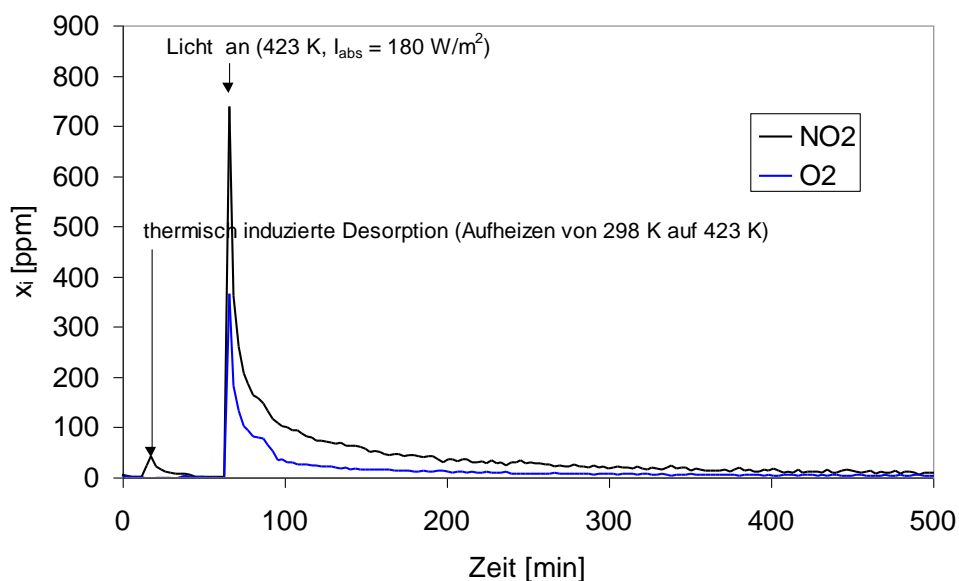


Abb 4.25: NO_2 - und Sauerstoffgehalt in der Gasphase als Funktion der Zeit während eines Desorptionsexperiments. $\dot{V}_{\text{N}_2} = 1000 \text{ ml/min}$, $T = 303 \text{ K}$ auf 423 K steigend, $p = 1 \text{ bar}$.

Aus Abb. 4.25 geht weiterhin hervor, daß während der Photodesorption von NO_2 Sauerstoff nachgewiesen werden kann. Diese Beobachtung weist darauf hin, daß bei der Adsorption von NO_2 tatsächlich ein Oberflächen-Nitrat $\text{NO}_{3,\text{ads}}$ gebildet wird, welches bei der Photodesorption gemäß Gl. (4.22) zerfällt:



Diese Reaktion folgt einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung. Die Auftragung von $1/x_{\text{NO}_2}$ als Funktion der Zeit ergibt eine Gerade (siehe Abb. 4.26). Die Photodesorption erweist sich im untersuchten Temperaturbereich zwischen 303 K und 573 K zusätzlich als thermisch aktiviert. Mit der Zweipunktmethode gemäß Gl. (4.23) wurde aus den Meßdaten für $T_1 = 433$ K und $T_2 = 573$ K und dem Verhältnis $k_1/k_2 = 5,56 \cdot 10^{-3}$ sowie $R = 8,314$ J/(K* mol) eine Aktivierungsenergie von 76,5 kJ/mol berechnet.

$$E_A = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{(T_1 - T_2)} \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (4.23)$$

Dieser Wert ist deutlich geringer, als der von Rodriguez bestimmte Wert für die thermisch aktivierte Desorption [Rodriguez 2001]. Es handelt sich hier jedoch um eine zusätzlich durch Licht aktivierte Photodesorption. Auch die Produktverteilung ist eine andere als bei der thermischen Desorption, da bei der Photodesorption $\text{O}_{2,\text{g}}$ frei wird, während bei der thermisch aktivierten Desorption $\text{O}_{1,\text{ads}}$ entsteht (vgl. Gln. (4.19) und (4.20)).

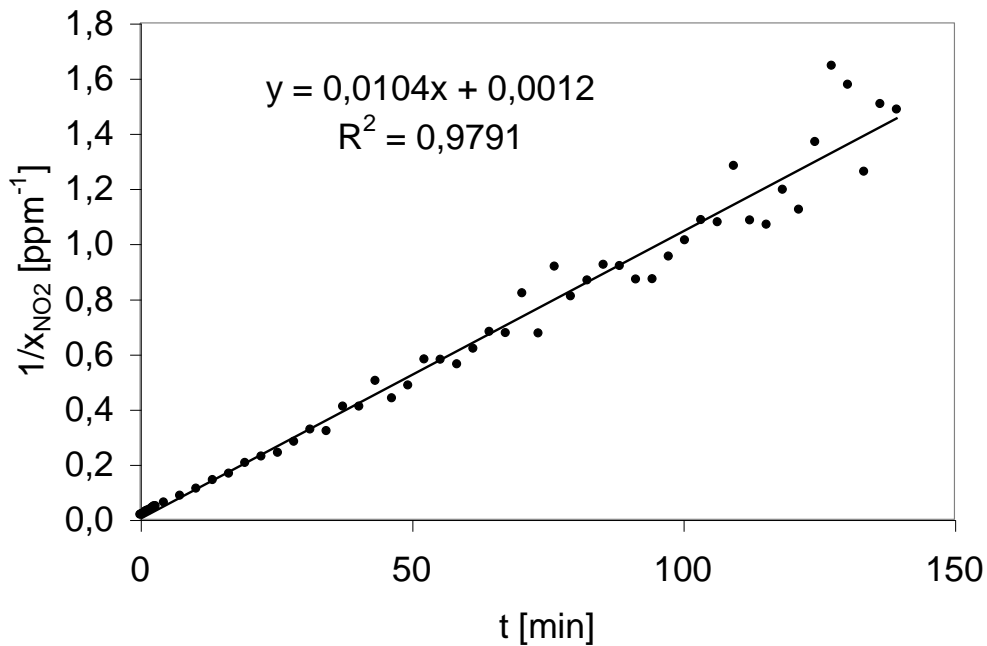


Abb. 4.26: Auswertung der Photodesorption von $\text{NO}_{3,\text{ads}}$ zur Bestimmung der Reaktionsordnung. $T = 423 \text{ K}$, $\dot{V}_{\text{N}_2} = 1000 \text{ ml/min}$, $p = 1 \text{ bar}$.

Um die Reaktionswege bei der selektiven photokatalytischen Reduktion von Stickstoffoxiden in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre aufzuklären, wurde neben der Adsorption und Desorption beim System TiO_2/NO_2 die **Systeme TiO_2/NO und $\text{TiO}_2/\text{NO}/\text{O}_2$** untersucht. Dafür wurden zunächst analog zum System TiO_2/NO_2 Durchbruchkurven mit 300 ppm NO im Zulauf und einem Volumenstrom von 200 ml/min unter folgenden Bedingungen aufgenommen: Stickstoffatmosphäre ohne Licht, Stickstoffatmosphäre belichtet, sauerstoffhaltige (10% O_2) Atmosphäre ohne Licht und sauerstoffhaltige (10% O_2) Atmosphäre belichtet ($I_{\text{abs}} = 180 \text{ W/m}^2$). Aus der Stickstoffbilanz wurde wiederum die Bedeckung errechnet. Einige Durchbruchkurven sind in Abb. 4.27 dargestellt. Es wird deutlich, daß NO im Gegensatz zu NO_2 unter Normalbedingungen in einer Stickstoffatmosphäre kaum meßbar an TiO_2 adsorbiert wird. Der Bedeckungsgrad mit $\text{NO}_{x,\text{ads}}$ ist kleiner als 0,001 mmol/g. Die Adsorptionenthalpie von NO an TiO_2 ist mit ca. 35 kJ/mol [Yates 2000] wesentlich geringer, als für die Bildung eines Oberflächen-Nitrats $\text{NO}_{3,\text{ads}}$ aus NO_2 mit 171 kJ/mol [Rodriguez 2001]. Bei einer absorbierten Bestrahlungsstärke von 180 W/m^2 erreicht die Bedeckung von TiO_2 mit $\text{NO}_{x,\text{ads}}$ einen wesentlich höheren Wert von 0,085 mmol/g. Offenbar kommt es zu einer Photoadsorption von NO an TiO_2 , wie sie auch von Bredemeyer gefunden wurde [Bredemeyer 2001].

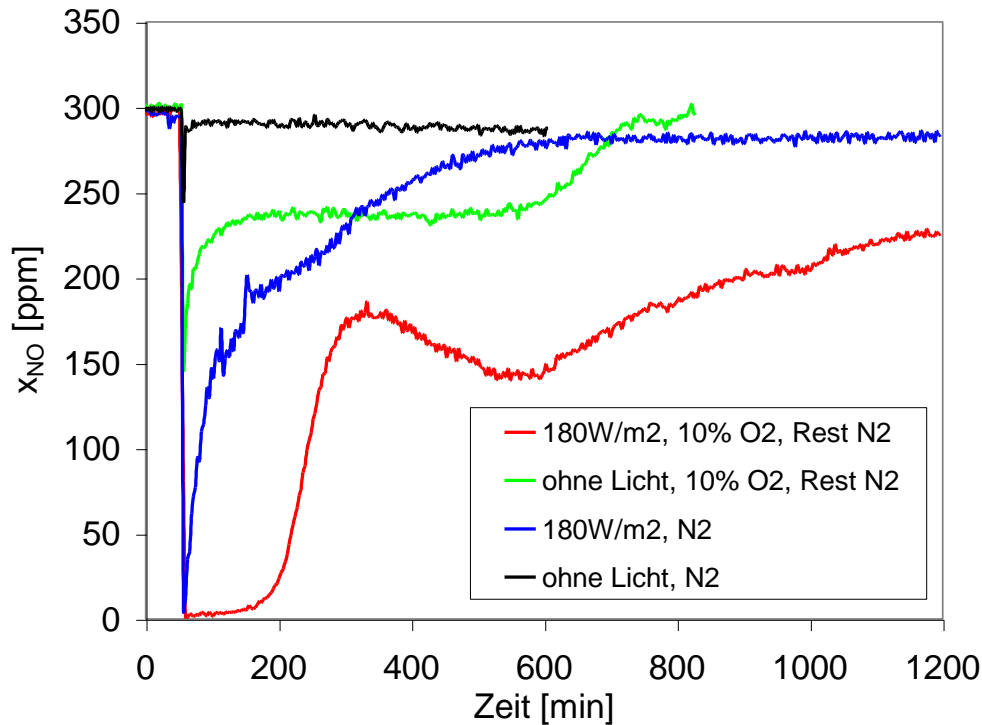


Abb. 4.27: Anfangsbereich einiger Durchbruchkurven bei der NO-Adsorption an Hombifine N im kontinuierlichen Photoreaktor. $T = 298 \text{ K}$, I_{abs} siehe Legende, $\dot{V} = 200 \text{ ml/min}$, $m_{\text{Kat}} = 250 \text{ mg}$, $x_{\text{NO}}^0 = 300 \text{ ppm}$, Rest Stickstoff, $p = 1 \text{ bar}$.

Bei der Photoadsorption von NO konnte in der Gasphase N_2O als Produkt nachgewiesen werden, siehe Abb. 4.28. Eine Quantifizierung ergab, daß bis zu 24% des bilanzierten N als N_2O freigesetzt wurden. Dieser Anteil hängt jedoch von der Vorbehandlung des Katalysators ab, die jeweils bei 573 K in Stickstoff oder Sauerstoff stattfand. Wenn die Probe in Stickstoff vorbehandelt wurde, reagieren ca. 15% des bilanzierten N zu N_2O , wenn die Probe in Sauerstoff vorbehandelt wurde, reagieren ca. 24% des bilanzierten N zu N_2O . Allen Experimenten ist gemein, daß die Stickstoffbilanz in einem anscheinend stationären Zustand nach ca. 24 h bis auf wenige Prozentpunkte stimmt. Ohne die Anwesenheit eines Reduktionsmittels wie z.B. Kohlenwasserstoff wird kein oder nur sehr wenig N_2 gebildet (welches analytisch nicht nachgewiesen werden konnte, da N_2 nicht IR-aktiv ist und auch ein Hauptbestandteil der Gasatmosphäre ist). Aus dem Nachweis von N_2O kann geschlossen werden, daß die Photoadsorption von NO eine Disproportionierung gemäß Gl. (4.24) oder Gl. (4.25) beinhaltet, wenn die Gasatmosphäre keinen Sauerstoff enthält:

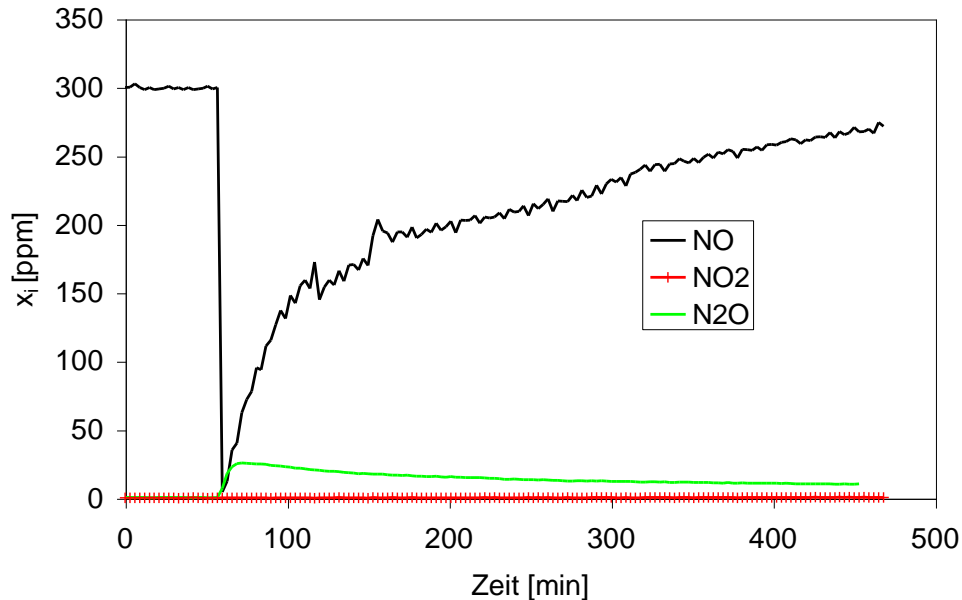
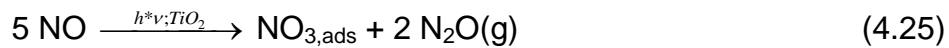
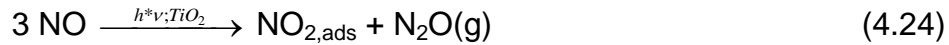
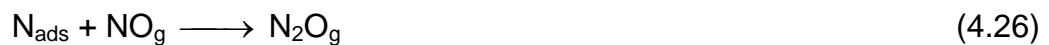


Abb. 4.28: Anfangsbereich der Durchbruchkurve bei der NO-Photoadsorption an Hombifine N im kontinuierlichen Photoreaktor. $T = 298 \text{ K}$, $I_{\text{abs}} = 180 \text{ W/m}^2$, $\dot{V} = 200 \text{ ml/min}$, $m_{\text{Kat}} = 250 \text{ mg}$, $x_{\text{NO}}^0 = 300 \text{ ppm}$, Rest Stickstoff.

Die Experimente zur Adsorption von NO_2 an TiO_2 (s. o.) haben ergeben, daß NO_2 im Gegensatz zu NO gut an TiO_2 adsorbiert wird. Ein Teil des "photoadsorbierten NO " ist also chemisorbiertes $\text{NO}_{2,\text{ads}}$ oder $\text{NO}_{3,\text{ads}}$. Dies konnte durch Desorptionsexperimente bestätigt werden (s. u.). Die Bildung von N_2O ist allerdings auch ein Hinweis, daß durchaus eine Reduktion bis zu atomarem Stickstoff N_{ads} stattgefunden hat. Aus der Stickstoffbilanz geht jedoch hervor, daß eine Rekombination gemäß Gl. 4.26 gegenüber einer Rekombination gemäß Gl. 4.27 bevorzugt abläuft.



Es bleibt offen, ob in den vorliegenden Experimenten ein stationärer Zustand überhaupt erreicht wurde. Im anscheinend stationären Zustand stimmt zwar die Stickstoffbilanz. Es wird doppelt soviel NO verbraucht, wie N_2O gebildet wird. Die Stöchiometrie stimmt jedoch nicht, denn Sauerstoff wurde in der Gasphase nicht nachgewiesen. Wenn man eine Disproportionierung nach Gl. (4.24) oder (4.25)

annimmt, wird die Oberfläche erst nach Tagen oder Wochen mit $\text{NO}_{2,\text{ads}}$ und/oder $\text{NO}_{3,\text{ads}}$ bedeckt sein. Bei den vorliegenden Experimenten wurde dies nicht erreicht, da die mögliche Bedeckung mit 0,92 mmol/g sehr groß ist (s.o.) und die Disproportionierung gemäß Gl. (4.24) oder (4.25) nur geringe Geschwindigkeiten erreicht.

In einer Atmosphäre mit 10% Sauerstoffgehalt wurde aus der Durchbruchkurve eine Bedeckung des Katalysators von 0,079 mmol/g mit $\text{NO}_{x,\text{ads}}$ ermittelt (ohne Belichtung). Diese Bedeckung ist ca. zwei Zehnerpotenzen höher, als in einer Stickstoffatmosphäre. Wenn zusätzlich UV-Licht eingestrahlt wird (absorbierte Bestrahlungsstärke 180 W/m²), beträgt die Bedeckung mit $\text{NO}_{x,\text{ads}}$ sogar 0,47 mmol/g. Dieser Wert liegt in derselben Größenordnung, wie sie für die Adsorption von NO_2 an TiO_2 gefunden wurde.

Nach der Adsorption bzw. Photoadsorption von NO an den Katalysatorproben wurde eine Temperature Programmed Desorption (TPD) vorgenommen. Die Temperatur der Probe wurde dafür langsam von 298 K auf 523 K gesteigert und der Reaktor mit einem Stickstoff-Volumenstrom 200 ml/min durchströmt. Bei der thermischen Desorption wurde überwiegend NO nachgewiesen und nur wenig NO_2 . Die als NO desorbierbare Spezies ist offenbar vergleichsweise schwach gebunden, sie wird bereits bei Temperaturen um 350 K frei. Eine Quantifizierung des thermisch desorbierten NO_x ergab, daß bei allen Proben nicht die gesamte Menge des adsorbierten Stickstoffs freigesetzt wurde. Daher wurden die Proben anschließend bei einer Temperatur von 523 K mit einer absorbierten Bestrahlungsstärke von 180 W/m² belichtet. Um die homogene Photoreaktion in der Gasphase gemäß Gl. (4.16) vernachlässigen zu können, wurde ein Stickstoff-Volumenstrom von 1000 ml/min eingestellt. Unter diesen Bedingungen desorbiert NO_2 , was darauf hinweist, daß sich ein Oberflächen-Nitrat gemäß Gl. (4.22) zersetzt. In Tabelle 4.1 sind die Prozesse zusammengefaßt, die bei der Adsorption und Desorption von NO an TiO_2 nachgewiesen wurden. Wenn diese addiert werden, stimmt die Stickstoffbilanz im Rahmen der Meßgenauigkeit:

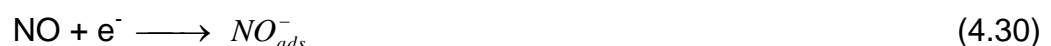
Tabelle 4.1: Stickstoffbilanz aus der Adsorption und Desorption von NO an TiO₂

Bedingungen der Adsorption	NO _{x,ads} [mmol/g]	Während der Adsorption zu N ₂ O umgesetzt [%]	NO, bei ca. 350 K desorbierbar [%]	NO ₂ , thermisch desorbiert [%]	NO ₂ , photo-desorbiert [%]	Summe [%]
Kein Licht Trägergas N ₂	< 0,001	-	-	-	-	
<i>I</i> _{abs} =180 W/m ² Trägergas N ₂	0,085	23,86	39,97	0,92	33,11	97,87
Kein Licht Trägergas 10% O ₂ , Rest N ₂	0,079	-	0,07	6,41	93,28	99,76
<i>I</i> _{abs} =180 W/m ² Trägergas 10% O ₂ , Rest N ₂	0,470	-	0,12	6,88	92,14	99,14

In Anwesenheit von Sauerstoff im Prozentbereich wird NO demnach gemäß Gl. (4.28) oxidiert und vermutlich als fest gebundenes NO_{3,ads} am TiO₂ chemisorbiert.



Diese Oxidation wird durch Licht aktiviert (siehe Tab. 4.1). Wenn kein Sauerstoff in der Gasatmosphäre vorhanden ist, disproportioniert unter Belichtung ein Teil des NO gemäß der Gl. (4.24) oder (4.25), während ein anderer Teil als relativ schwach gebundenes NO_{ads} vermutlich gemäß Gl. (4.29) und (4.30) photoadsorbiert wird. Dieser zweite Prozeß entspricht gängigen Vorstellungen von der Photoadsorption, wie sie etwa auch mit Sauerstoff beobachtet wird (vgl. [De Lasa 2005]).



Die selektive katalytische Reduktion von NO an TiO₂ mit Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre beinhaltet sowohl photokatalytisch, wie auch thermisch aktiviert folgende Schritte: Zunächst wird NO gemäß Gl. (4.28) zu einer fest gebundenen, chemisorbierten NO_{x,ads}-Spezies oxidiert. Diese

Oxidation kann durch Licht aktiviert werden. Da Sauerstoff an TiO_2 deutlich schwächer adsorbiert ist, konkurriert $\text{O}_{2,\text{ads}}$ nicht mit $\text{NO}_{x,\text{ads}}$ um Adsorptionsplätze. Auch bei hohen Sauerstoffpartialdrücken wie z.B. in Luft und NO_x -Molenbrüchen im Bereich einiger ppm ist die Katalysatoroberfläche mit $\text{NO}_{x,\text{ads}}$ in der Größenordnung einer Monoschichtkapazität bedeckt. Aus der Stickstoffbilanz geht hervor, daß in Anwesenheit von Sauerstoff und ohne Reduktionsmittel keine Reduktion von NO_x zu N_2 erfolgt. Eine **Oxidation von NO zu NO_2** gemäß Gl. (4.25) und Gl. (4.22) kann jedoch beobachtet werden. Die Quantenausbeute dieser Reaktion als Funktion der Temperatur für einen Sauerstoffgehalt von 10% in der Gasatmosphäre ist in Abb. 4.29 dargestellt:

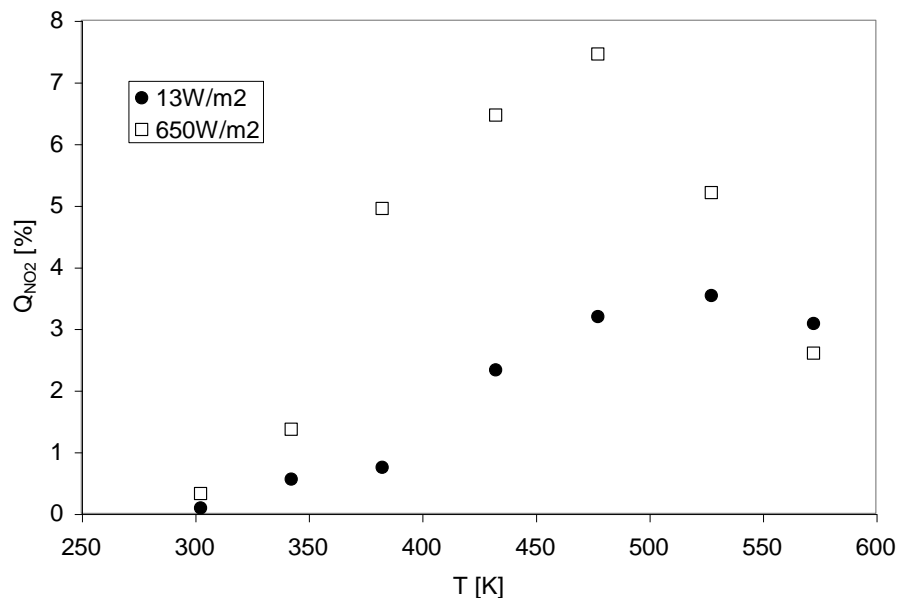
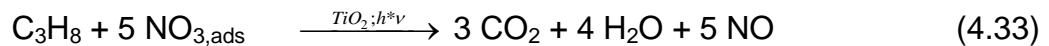
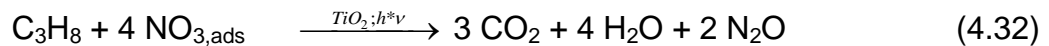
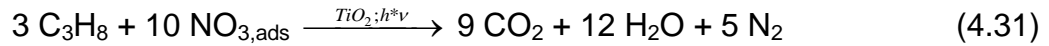


Abb. 4.29: Q_{NO_2} für die photokatalysierte Oxidation von NO mit Sauerstoff als Funktion der Temperatur, $x_{\text{NO}}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{\text{O}_2}^0 = 10^5 \text{ ppm}$ (10%), Rest Stickstoff. $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$ und 650 W/m^2

Bei dieser Reaktion steigt die Quantenausbeute mit der Bestrahlungsstärke. Dieses Verhalten wurde für kein anderes Modellsystem gefunden. Eine Ursache könnte sein, daß die Photodesorption gemäß Gl. (4.22) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion ist. Möglicherweise ist diese nicht 1. Ordnung bezogen auf das Licht. Die Photodesorption ist jedoch auch thermisch aktiviert, siehe Gl. (4.23). Bei hoher Temperatur (573 K) wird die Quantenausbeute möglicherweise deswegen unabhängig von der Bestrahlungsstärke.

Wird zu diesem Modellsystem ein **Reduktionsmittel** wie etwa Propan hinzugegeben, erfolgt eine Totaloxidation des Kohlenwasserstoffs mit $\text{NO}_{x,\text{ads}}$ -Spezies z.B. gemäß Gl. (4.31 - 4.33). Die Oxidation von NO zu $\text{NO}_{2,\text{g}}$ kann bei Anwesenheit eines Reduktionsmittels dagegen nicht mehr beobachtet werden.



Die Produktverteilung hängt u.a. von der Temperatur und dem Sauerstoffgehalt ab, siehe (Kap. 4.6.3). Die Reaktion gemäß Gl. (4.33) ist in sauerstoffhaltigen Atmosphären vernachlässigbar. Wahrscheinlich wird das dabei gebildete NO gemäß Gl. (4.28) oxidiert und wieder adsorbiert. In einer sauerstofffreien Atmosphäre mit NO_2 als Oxidationsmittel kann die Teilreaktion gemäß Gl. (4.33) jedoch beobachtet werden (siehe Kap. 4.6.2), denn eine Wiederoxidation des NO mit O_2 ist hier nicht möglich.

Um die These zu prüfen, daß $\text{NO}_{x,\text{ads}}$ als Oxidationsmittel dient, wurde eine mit 0,23 mmol $\text{NO}_{x,\text{ads}}$ beladene Katalysatoprobe (250 mg) mit einem Gasgemisch aus 200 ppm Propan in Stickstoff überströmt und dabei belichtet ($I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$). Es konnte dabei über einen begrenzten Zeitraum eine photokatalysierte Totaloxidation von Propan bei 303 K mit dem gespeicherten $\text{NO}_{3,\text{ads}}$ nachgewiesen werden (nicht dargestellt). Neben CO_2 und H_2O wurden N_2O und NO als Produkte in der Gasphase nachgewiesen. Von den adsorbierten 0,23 mmol $\text{NO}_{3,\text{ads}}$ sind 73 % zu NO reagiert, 21 % zu N_2O und 6% zu N_2 . Der Anteil N_2 wurde aus der Stickstoffbilanz errechnet. Die Verteilung der aus der Reduktion von $\text{NO}_{3,\text{ads}}$ gebildeten Produkte entspricht ungefähr der Produktverteilung, die für die photokatalysierte Totaloxidation von Propan mit NO_2 in einer Stickstoffatmosphäre bei 303 K gefunden wird (siehe Kap. 4.6.2). $\text{NO}_{3,\text{ads}}$ ist offenbar ein starkes Oxidationsmittel. Neben der hohen Bedeckung der Oberfläche wird die Dissoziationsenergie der N-O-Bindung eine wesentliche Rolle spielen. Freies NO hat eine Dissoziationsenergie von 631 kJ/mol, die Bindungsordnung ist Drei. Selbst unter der Annahme, daß die Bindungsordnung durch Photoadsorption gemäß Gl. (4.30) auf 2,5 oder 2 herabgesetzt wird, bleibt die Bindung schwer zu brechen. Die Bindungsordnung von $\text{NO}_{3,\text{ads}}$ wird in der Größenordnung von Eins liegen, die Dissoziationsenergie der N-O-Bindung wird daher wesentlich geringer sein.

Eine Konkurrenz um Adsorptionsplätze zwischen chemisorbiertem $\text{NO}_{3,\text{ads}}$ und chemisorbierten partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen (siehe Kap. 4.4) ist wahrscheinlich, da beide Spezies stark an TiO_2 adsorbiert werden und für sich alleine Bedeckungen im Bereich einer Monoschichtkapazität erreichen. Dies ist jedoch nicht der Fall, siehe Tab. (4.2). In dieser Tabelle die Bedeckung von Hombifine N im stationären Zustand verschiedener photokatalysierter Reaktionen dargestellt.

Tab. 4.2: Bedeckung von Hombifine N im stationären Zustand verschiedener photokatalysierter Reaktionen, $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$. Bei $n_{c_{1,\text{ads}}}$ handelt es sich um partiell oxidierte Kohlenwasserstoffe.

Zulaufbedingungen					adsorbierte Stoffmenge [mmol/g]					
$x_{\text{NO}_x}^0$ [ppm]		x_{KW}^0 [ppm]		$x_{\text{O}_2}^0$ [ppm] (%)	T = 303 K		T = 433 K		T = 573 K	
NO	NO ₂	Propan	Propen		$n_{\text{NO}_{3,\text{ads}}}$	$n_{c_{1,\text{ads}}}$	$n_{\text{NO}_{3,\text{ads}}}$	$n_{c_{1,\text{ads}}}$	$n_{\text{NO}_{3,\text{ads}}}$	$n_{c_{1,\text{ads}}}$
-	300	300	-	$8 \cdot 10^5$ (80%)	0,92	0,60	0,54	0,22	0,03	0,03
-	300	-	300	$8 \cdot 10^5$ (80%)	0,76	1,06	0,37	0,40	0,04	0,06
300	-	-	300	$1 \cdot 10^5$ (10%)	0,77	0,23	0,58	0,35	0,01	0,04
300	-	-	300	$2 \cdot 10^5$ (2%)	0,49	0,55				
300	-	-	300	$1 \cdot 10^5$ (10%)	0,23	0,76				
300	-	-	300	$8 \cdot 10^5$ (80%)	0,68	1,06				
-	900	300	-	0	fehlt	0,44				
-	900	300	-	$8 \cdot 10^5$ (80%)	fehlt	0,26	fehlt	0,21	fehlt	0,12
-	900	-	300	0	fehlt	1,56	fehlt	0,55		
-	900	-	300	$8 \cdot 10^5$ (80%)	fehlt	1,58				

Als wesentliche Schlußfolgerung kann aus diesen Daten abgeleitet werden, daß der Katalysator bei hoher Temperatur (573 K) grundsätzlich am geringsten bedeckt ist. Mit Ethanol als Modellintermediat kann gezeigt werden, daß bei dieser Temperatur eine Totaloxidation von Ethanol mit NO_2 an unbelichtetem TiO_2 mit hoher Geschwindigkeit erfolgt (vgl. Abb. 4.63). Weiterhin zeigt sich, daß das Verhältnis aus adsorbierten Stickstoffoxiden und partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen unter allen Reaktionsbedingungen ein relativ ausgewogenes und somit günstiges Verhältnis zwischen 3:1 und 1:1 aufweist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen:

- (1) NO ist kein effektives Oxidationsmittel für die photokatalytische Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen. Ist jedoch zusätzlich Sauerstoff in der Gasphase anwesend, erfolgt eine Oxidation der Kohlenwasserstoffe auch mit Sauerstoff aus NO. NO wird dabei vorwiegend zu N_2 reduziert [Bredemeyer 2001].
- (2) NO wird an TiO_2 photoadsorbiert. Da es aber nicht als Oxidationsmittel wirkt, kann man festhalten, daß eine Photoadsorption als Voraussetzung zur Photokatalyse nicht ausreicht.
- (3) Mit NO_2 als Oxidationsmittel unterliegen Kohlenwasserstoffe einer photokatalysierten Totaloxidation (siehe Kap. 4.6.2).
- (4) NO unterliegt einer schnellen photokatalytischen Oxidation mit Sauerstoff aus der Gasphase zu $NO_{x,ads}$ ($x = 2$ oder 3). Die Bedeckung des TiO_2 kann dabei die Größenordnung einer Monoschichtkapazität erreichen.
- (5) Die selektive photokatalytische Reduktion von NO in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre mit Kohlenwasserstoffen beruht u. a. darauf, daß die Oberflächenkonzentration von $NO_{x,ads}$ höher ist, als von $O_{2,ads}$, auch wenn der Partialdruck von O_2 in der Gasphase um Größenordnungen höher ist als von NO.

4.6 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit photokatalysierter Reaktionen von der Temperatur

Als ein wesentlicher Vorteil von Photokatalysatoren wie TiO_2 wird die gegenüber thermisch aktivierten Katalysatoren geringere Betriebstemperatur angesehen. Vor allem bei geringen Molenbrüchen des umzusetzenden Stoffes in einem Gasstrom ist dies ein Vorteil, da der gesamte Massenstrom nicht aufgeheizt werden muß. Bei thermisch aktivierten Katalysatoren muß dagegen grundsätzlich der gesamte Massenstrom auf die Anspringtemperatur des Katalysators aufgeheizt werden.

Es wird bei der Photokatalyse davon ausgegangen, daß die Katalysatoraktivierung allein durch Bestrahlung mit Photonen erfolgt, deren Energie größer oder gleich der Energiedifferenz ΔE_{TiO_2} zwischen Leitungsband und Valenzband des Halbleiters ist.

Die Aktivierung des Katalysators kann durch eine Lampe erfolgen, aber auch durch Sonnenlicht. Diesen Lichtquellen ist gemein, daß sie neben dem für die Katalysatoraktivierung notwendigen Wellenlängenbereich auch langwelligeres Licht emittieren. Hierdurch kann der Katalysator aufgeheizt werden. Wird ein Photokatalysator zur Abgasreinigung eingesetzt, können durch heiße Abgase Betriebstemperaturen erreicht werden, die von Raumtemperatur deutlich abweichen. Aus diesen Gründen ist eine Untersuchung der Temperatur als Einflußgröße auf die Geschwindigkeit und Produktverteilung heterogen photokatalysierter Reaktionen naheliegend und praxisrelevant.

4.6.1 Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff

Da die Katalysatoraktivierung mit Licht erfolgt, wäre zu erwarten, daß die Temperatur keinen oder nur geringen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Dies scheint in einigen Arbeiten (z.B. [Teichner 1971]) bestätigt zu werden. Für die Oxidation von Isobutan mit Sauerstoff haben die Autoren festgestellt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen 298 K und 383 K unabhängig von der Temperatur ist. Bei 423 K konnten die Autoren überhaupt keine Reaktion beobachten. Die Zusammensetzung im Zulauf betrug bei diesen Experimenten 37,5% Kohlenwasserstoff, 25% Sauerstoff und 37,5% Helium als Trägergas. Von den Autoren wurde ein direkter Zusammenhang zwischen der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenkonzentration

des am TiO_2 gemäß Gln. (4.34) und (4.35) photoadsorbierten $O_{2,ads}^-$ und der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit postuliert.



Die Oberflächenkonzentration von $O_{2,ads}^-$ an belichtetem TiO_2 wurde in dieser Untersuchung durch Elektronenspinresonanz (ESR) bestimmt. Oberhalb 110°C verringerte sich das ESR-Signal von $O_{2,ads}^-$ zunehmend und verschwand bei 150°C gänzlich. Eine analoge Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur wurde für die photokatalysierte Oxidation von Isobutan beobachtet. Aus diesem Ergebnis haben diese Autoren die Schlußfolgerung abgeleitet, daß $O_{2,ads}^-$ für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen eine wesentliche Rolle spielt. In derselben Untersuchung wurde durch ESR-Spektroskopie $O_{2,ads}^-$ bei Aktivierung des TiO_2 mit Lichtwellenlängen bis 550 nm nachgewiesen, einem Wellenlängenbereich, in dem diese Autoren eine Photokatalyse nicht beobachtet haben. Nach Ansicht der Autoren sei $O_{2,ads}^-$ daher nicht das "direkte" Oxidationsmittel. Es wird angenommen, daß unter Belichtung mit Licht einer Energie größer/gleich der Bandlücke von TiO_2 (ΔE_{TiO_2}) atomarer Sauerstoff aus $O_{2,ads}^-$ gebildet werde. Eine solche Spezies konnten die Autoren jedoch nicht nachweisen, was sie auf deren möglicherweise geringe Konzentration zurückführen.

In einer Untersuchung zur photokatalysierten Oxidation von Propen berichten Pichat und Herrmann [Pichat 1979], daß eine Erhöhung der Temperatur von 320 K auf 455 K einen negativen Einfluß auf die photokatalytische Aktivität habe. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei 320 K sei 28-fach höher, als bei 455 K. Für dieses Experiment betrug der Volumenstrom im Zulauf des Reaktors nach Angabe der Autoren für Propen 4 ml/min, für Sauerstoff und Helium jeweils 6 ml/min.

Für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente wurde der im experimentellen Teil beschriebene Versuchsaufbau modifiziert, um auch Temperaturen unterhalb Raumtemperatur einstellen zu können. Ein Volumen unterhalb des Katalysatorträgers wurde mit einem Kältemittel durchströmt, dessen Temperatur durch einen Kryostat eingestellt werden konnte. Der metallische Katalysatorträger wird direkt durch dieses Fluid gekühlt. Der Reaktor wurde mit Ausnahme der Glasscheibe mit Polystyrenschaumstoff isoliert. Auf diese Weise

konnte eine Temperatur des Katalysatorträgers von ca. 263 K realisiert werden. Die Temperatur im Gasraum war bis zu 5 K höher, da die Glasscheibe thermisch nicht gegen die Umgebung isoliert war. Insgesamt wurde ein Temperaturintervall zwischen 268 K und 573 K untersucht.

Die Quantenausbeute für die Totaloxidation von Methan, Propan, Pentan und Propen in einer Atmosphäre mit 80% Sauerstoffgehalt ist in Abb. 4.30 dargestellt. Der rein thermisch aktivierte Anteil einer Totaloxidation, wie er bei 533 K und 573 K für Pentan und Propen und bei 573 K auch für Methan beobachtet werden kann (siehe Kap. 4.2) wurde zur Berechnung der Quantenausbeute von der Reaktionsgeschwindigkeit subtrahiert. Als erstes wichtiges Ergebnis ist festzuhalten, daß auch oberhalb 433 K eine photokatalysierte Totaloxidation aller untersuchten Kohlenwasserstoffe beobachtet werden kann. Die Beobachtung von Formenti und Teichner [Teichner 1971], wonach die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation von Alkanen zwischen 298 K und 383 K unabhängig von der Temperatur sei und bei 423 K überhaupt keine photokatalysierte Oxidation von Kohlenwasserstoffen stattfindet, kann damit ebensowenig bestätigt werden, wie die Beobachtung von Herrmann und Pichat [Pichat 1979], wonach die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation von Propen bei 320 K um den Faktor 28 höher sei, als bei 455 K.

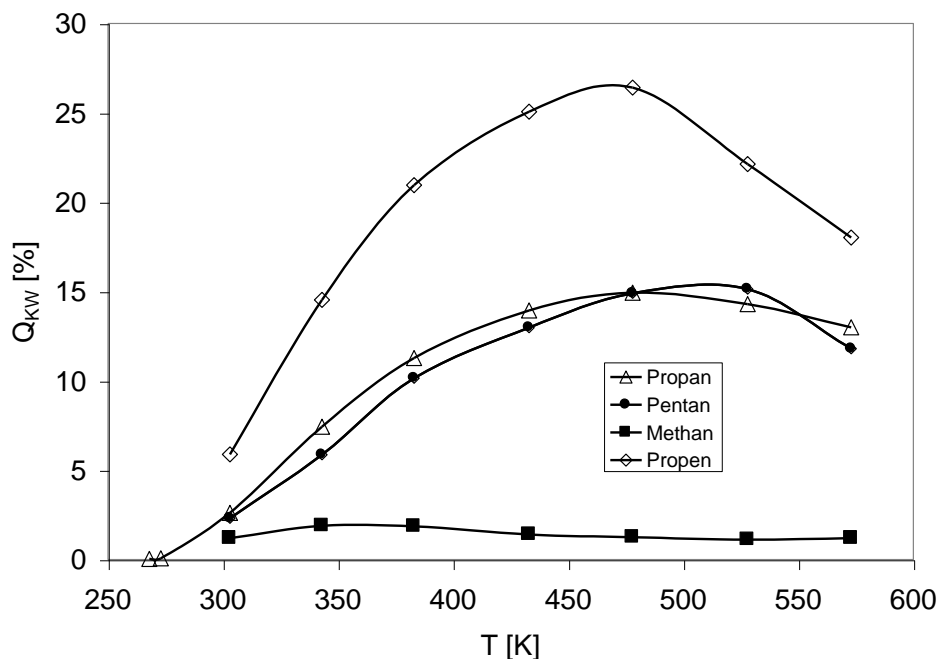
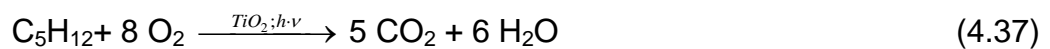
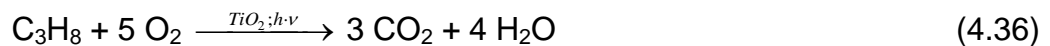


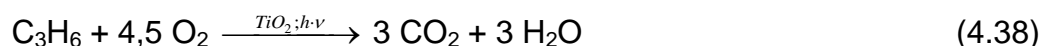
Abb. 4.30: Quantenausbeute der Totaloxidation verschiedener Kohlenwasserstoffe als Funktion der Temperatur, $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$, $x_{\text{KW}}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{\text{O}_2}^0 = 8 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (80%), Rest Stickstoff.

Für alle Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme von Methan ist eine thermische Aktivierung der photokatalysierten Totaloxidation deutlich erkennbar. Es deutet sich ein Maximum an. Die Quantenausbeute für Pentan und Propan ist im untersuchten Temperaturintervall nahezu gleich. Wenn es sich um eine ausschließlich durch Licht aktivierte Reaktion handeln würde, läge dagegen die Annahme nahe, daß die Quantenausbeute der Totaloxidation von Pentan nur etwa 5/8 der Quantenausbeute von Propan erreicht, da gemäß Gln. (4.36) und (4.37) die Menge des zu aktivierenden Sauerstoffs zur Totaloxidation von Propan entsprechend geringer ist:



Da Q_{Propan} und Q_{Pentan} gleich sind, ist die Frage zu stellen, ob es sich wirklich um einen nur durch Licht aktivierten Prozeß handelt. Die maximale Quantenausbeute Q_{max} von Propan und Pentan beträgt bei optimaler Temperatur ca. 15%, Q_{max} von Propen ca. 26%. Geht man davon aus, daß ein vom TiO_2 absorbiertes Lichtquant ein O_2 -Molekül aktiviert, folgt aus $Q_{\text{Pentan}} = 15\%$ aufgrund der Stöchiometrie ein Wert für Q_{O_2} von 120%. Aus $Q_{\text{Propen}} = 26\%$ folgt unter Berücksichtigung der Stöchiometrie ein Wert für Q_{O_2} von 112,5%. Berücksichtigt man weiterhin, daß die Quantenausbeute der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen bei optimalen Lichtwellenlängen nochmals um einen Faktor drei bis vier höher sein kann, als hier am Beispiel polychromatischer Belichtung dargestellt (siehe Kap. 4.9), liegt die Schlußfolgerung nahe, daß es sich nicht um einen ausschließlich durch Licht aktivierten Prozeß handeln kann. Ohne Einwirkung von Licht wird jedoch keine Reaktion beobachtet. Zumindest der erste Schritt ist mit Licht aktiviert, die weiteren Schritte können dagegen sowohl thermisch, wie auch mit Licht aktiviert ablaufen (vgl. [Hesse 2004a] und [Hesse 2004b]).

Weiterhin geht aus Abb. 4.30 hervor, daß Q_{Propen} im gesamten Temperaturintervall fast doppelt so hoch ist, wie Q_{Propan} . Die erforderliche Menge des zu aktivierenden Sauerstoffs zur Totaloxidation dieser Moleküle unterscheidet sich aber nur unwesentlich, vgl. Gln. (4.36) und (4.38):



Dies ist ein Hinweis auf einen unterschiedlichen Reaktionsweg bei der Totaloxidation von Alkanen und Alkenen. Das bezüglich der Oberflächenkonzentration dominierende Zwischenprodukt ist bei der Totaloxidation von Propan ein Alkohol, bei der Totaloxidation von Propen hingegen ein Keton [Morwinski 2003]. Es liegt nahe, daß der erste Schritt der Aktivierung eines Alkans eine H-Abstraktion sein sollte, während die Doppelbindung eines Alkens im ersten Schritt epoxidiert werden kann. Aus einem Epoxid wird durch einen nucleophilen Angriff leicht ein vicinales Diol gebildet. Ein vicinales Diol stellt wiederum eine latente Carbonylgruppe dar. Es leuchtet daher ein, daß das dominierende Zwischenprodukt der Totaloxidation von Propen ein Keton, jenes der Totaloxidation von Propan hingegen ein Alkohol ist. Berücksichtigt man jedoch die notwendige Anzahl an Oxidationsschritten, die zur Totaloxidation eines Kohlenwasserstoffs erforderlich sind, muß der gegenüber Q_{Propan} fast doppelt so hohe Wert von Q_{Propen} noch andere Ursachen haben. Die Bedeckung des Katalysators mit Zwischenprodukten im stationären Zustand während der Totaloxidation der Kohlenwasserstoffe ist für Propen etwa doppelt so hoch, wie für Propan (siehe Kap. 4.4), wenn die Reaktionsbedingungen identisch sind. Möglicherweise können bei der Totaloxidation von Propen aktive Zentren genutzt werden, die für die Totaloxidation von Propan nicht genutzt werden können.

In einer weiteren Serie von Experimenten wurde die Abhängigkeit der Quantenausbeute der Totaloxidation verschiedener Kohlenwasserstoffe von der Temperatur für verschiedene Sauerstoff- und Kohlenwasserstoffkonzentrationen untersucht. Es stellt sich heraus, daß insbesondere die Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt sehr ausgeprägt ist. In Abb. 4.31 ist dies am Beispiel der Totaloxidation von Propan dargestellt, in Abb. 4.32 für die Totaloxidation von Pentan und in Abb. 4.33 für die Totaloxidation von Propen.

Um zu prüfen, ob der Zusammenhang vom Katalysatormaterial abhängt, wurde die Totaloxidation von Propan an Rutil (Acros) untersucht, siehe Abb. 4.32. Q_{Propan} durchläuft als Funktion der Temperatur auch bei Rutil ein Maximum. Der geringere Absolutwert von Q_{Propan} ist auf eine wesentlich geringere BET-Oberfläche von nur $4 \text{ m}^2/\text{g}$ im Vergleich zur BET-Oberfläche von ca. $300 \text{ m}^2/\text{g}$ von Hombifine N zurückzuführen. Dies wurde durch ein Experiment mit Anatas (Acros) einer geringen BET-Oberfläche von $7 \text{ m}^2/\text{g}$ bestätigt (nicht dargestellt).

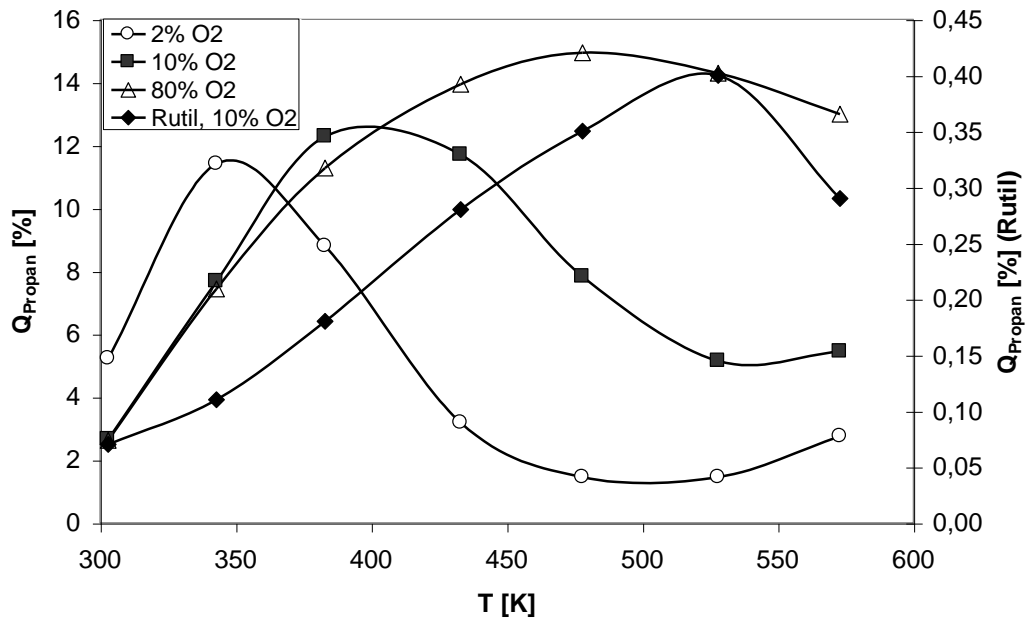


Abb. 4.31: Quantenausbeute der Totaloxidation von Propan als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffgehalts, $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$, $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 300 \text{ ppm}$; $x_{\text{O}_2}^0 = 8 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (80%), $x_{\text{O}_2}^0 = 1 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (10%), $x_{\text{O}_2}^0 = 2 \cdot 10^4 \text{ ppm}$ (2%); Rest Stickstoff. Rutil (Acros); keine Angabe in der Legende: Hombifine N

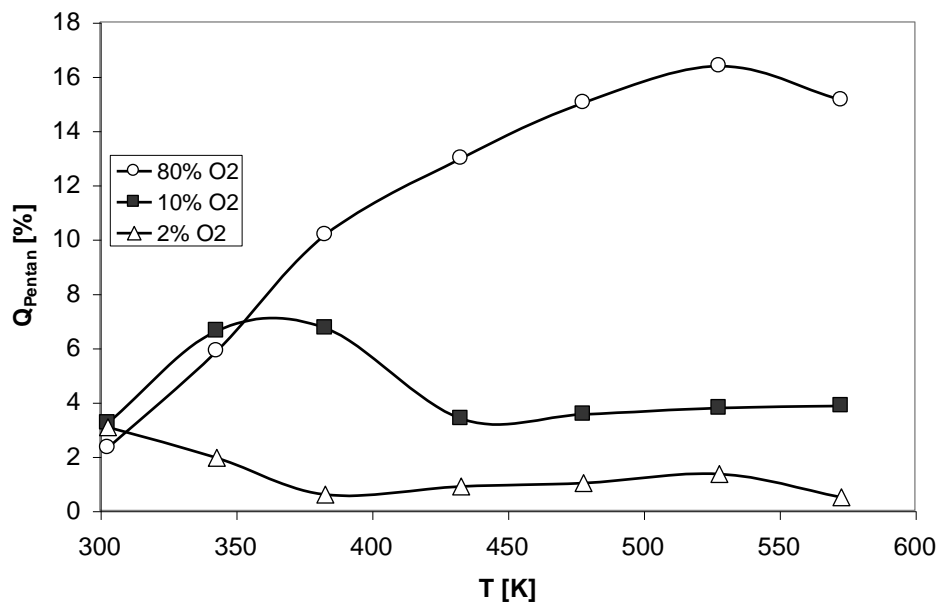


Abb. 4.32: Quantenausbeute der Totaloxidation von Pentan als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffgehalts, $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$, $x_{\text{C}_5\text{H}_{12}}^0 = 300 \text{ ppm}$; $x_{\text{O}_2}^0 = 8 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (80%), $x_{\text{O}_2}^0 = 1 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (10%), $x_{\text{O}_2}^0 = 2 \cdot 10^4 \text{ ppm}$ (2%); Rest Stickstoff.

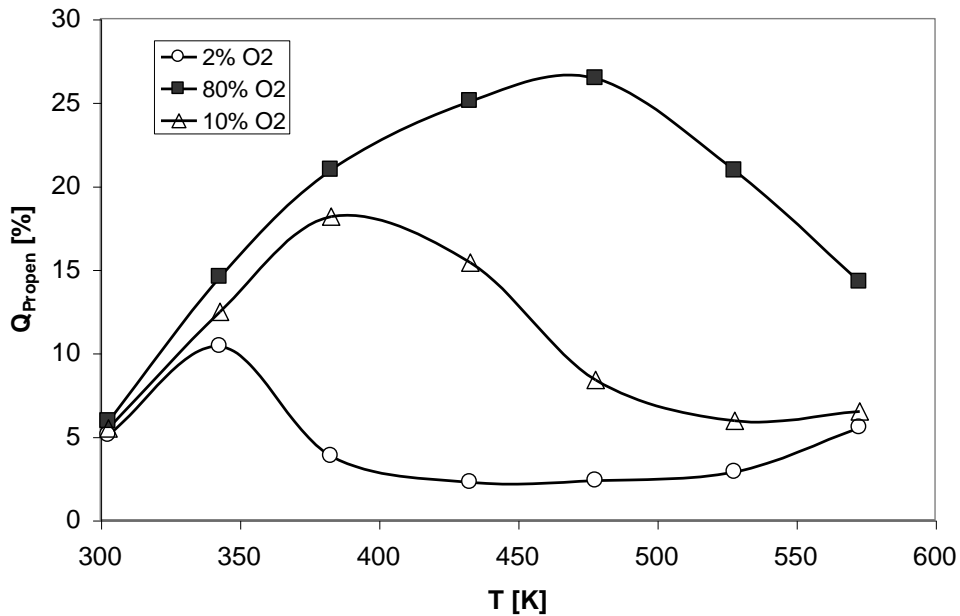


Abb. 4.33: Quantenausbeute der Totaloxidation von Propen als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffgehalts, $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$, $x_{\text{C}_3\text{H}_6}^0 = 300 \text{ ppm}$; $x_{\text{O}_2}^0 = 8 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (80%), $x_{\text{O}_2}^0 = 1 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (10%), $x_{\text{O}_2}^0 = 2 \cdot 10^4 \text{ ppm}$ (2%); Rest Stickstoff.

Für jeden Sauerstoffgehalt durchläuft die Quantenausbeute der Totaloxidation der verschiedenen Kohlenwasserstoffe ein Maximum. Je geringer der Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre ist, desto geringer ist die Temperatur maximaler Quantenausbeute. Für die Deutung dieses Sachverhaltes kann folgende Beobachtung herangezogen werden: Katalysatorproben, an denen die photokatalysierte Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen bei hoher Temperatur und/oder geringem Sauerstoffgehalt betrieben wurde, absorbieren Licht im Bereich sichtbarer Wellenlängen. Frische Katalysatorproben sind dagegen immer weiß, da TiO_2 im gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich nahezu totalreflektierend ist. Eine solche Färbung wird in der Literatur (z.B. [Freihaut 2000]) oft mit Adsorbaten in Verbindung gebracht. Es kann jedoch gezeigt werden, daß kein direkter Zusammenhang zwischen der Bedeckung mit partiell oxidierten Zwischenprodukten und der Färbung besteht (siehe Abb. 4.22). Einen Hinweis auf die Ursache der Färbung liefert die Beobachtung, daß sich die Katalysatorproben nach einigen Tagen an der Luft langsam wieder entfärben. Wird eine gefärbte Katalysatorprobe dagegen unter Stickstoff aufbewahrt, erfolgt keine Entfärbung. Die Schlußfolgerung liegt nahe, daß eine Photoreduktion von TiO_2 die Ursache der Färbung ist. Um diesen Sachverhalt genauer zu untersuchen, wurde nach Beendigung der Reaktion der Absorptionskoeffizient der Katalysatorproben als

Funktion der Wellenlänge aufgenommen. Hierzu wurde die diffuse Reflexion als Funktion der Wellenlänge mit einem Farbmeßgerät Zeiss DMC 25 bestimmt, welches hierzu mit einer Ulbrichtschen Kugel ausgerüstet ist. Aufgrund der Dicke der Katalysatorprobe war sichergestellt, daß die Transmission vernachlässigt werden kann. Der Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ kann daher gemäß Gl. (3.1) aus dem Remissionskoeffizienten $\beta(\lambda)$ errechnet werden.

In Abb. 4.34 ist der Absorptionskoeffizient einer Katalysatorprobe als Funktion der Wellenlänge dargestellt. Der Absorptionskoeffizient im sichtbaren Bereich ist im Anschluß an die photokatalysierte Totaloxidation von Propan ($T = 523 \text{ K}$, $x_{C_3H_8}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{O_2}^0 = 1 \cdot 10^5 \text{ ppm}$) höher, als beim frischen Katalysator. Nach der Reaktion wurde die Katalysatorprobe bei 303 K für 24 h in einem Sauerstoffstrom ($\dot{V} = 200 \text{ ml/min}$) sowie 24 h in einem Stickstoffstrom mit NO_2 als Oxidationsmittel ($\dot{V} = 200 \text{ ml/min}$, $x_{NO_2}^0 = 300 \text{ ppm}$) belassen. Die Proben entfärben sich dabei sichtbar.

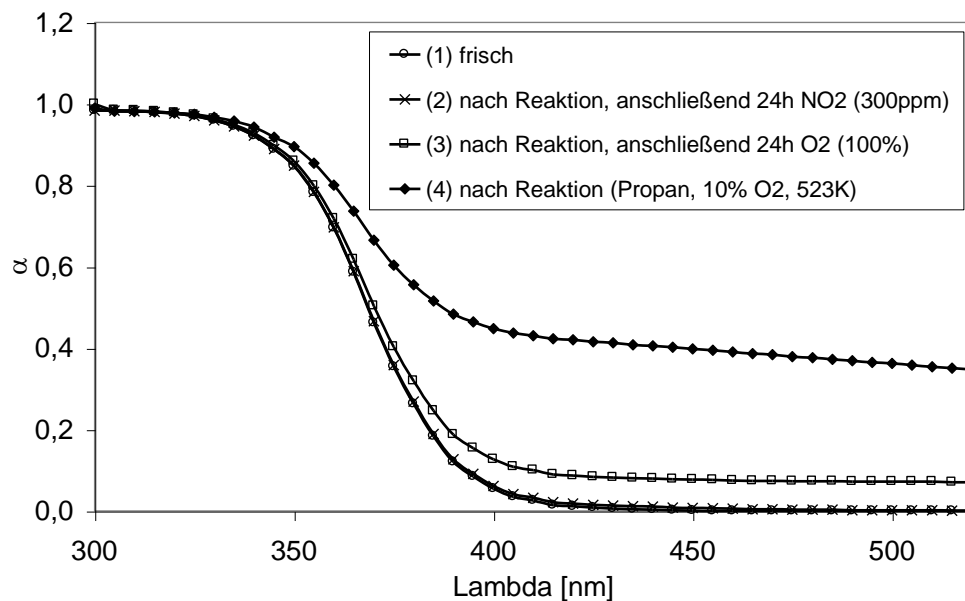


Abb. 4.34: Absorptionskoeffizient von Hombifine N als Funktion der Lichtwellenlänge.

- (1) Frischer Katalysator.
- (2) Direkt im Anschluß an photokatalysierte Totaloxidation von Propan ($T = 523 \text{ K}$, $x_{C_3H_8}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{O_2}^0 = 1 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (10%), $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$).
- (3) Im Anschluß an die Photokatalyse für 24 h mit Sauerstoff ($\dot{V} = 200 \text{ ml/min}$) überströmt, $T = 303 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$.
- (4) Im Anschluß an die Photokatalyse für 24 h mit NO_2 in Stickstoff als Trägergas überströmt ($\dot{V} = 200 \text{ ml/min}$, $x_{NO_2}^0 = 300 \text{ ppm}$), $T = 303 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$.

Es wird bei diesem Prozeß auch CO_2 freigesetzt, was auf die Oxidation von Adsorbaten zurückgeführt werden kann. Mit einer Sauerstoffbilanz kann gezeigt werden, daß bei diesem Prozeß mehr Sauerstoff verbraucht wird, als für die Oxidation von Adsorbaten zu CO_2 benötigt wird (siehe Kap. 4.3). Die Vermutung liegt daher nahe, daß Sauerstoffdefekte im Gitter ausgeheilt worden sind. Vermutlich gelangt der Katalysator unter bestimmten Reaktionsbedingungen in einen reduzierten Zustand und kann anschließend wieder oxidiert werden. Die Geschwindigkeit der Oxidation ist mit NO_2 höher, als mit Sauerstoff (siehe Kap. 4.3) Nach den Ergebnissen von Rodriguez [Rodriguez 2001] ist NO_2 sehr effizient bezüglich der Oxidation von reduziertem TiO_{2-x} . Eine TiO_2 -Probe, die 7% Sauerstoffdefekte enthält, wird nach Angabe des Autors bei 300 K mit NO_2 vollständig oxidiert, wobei aus allen Ti^{3+} -Zentren Ti^{4+} gebildet wird. Auch stärker reduzierte TiO_{2-x} -Proben, die $\text{Ti}^{\delta+}$ (mit $\delta < 3$) enthalten, werden bei 300 K durch NO_2 wieder zu TiO_2 oxidiert. Sauerstoffdefekte in der Bulkphase wandern bei Anwesenheit von NO_2 an die Oberfläche und werden ausgeheilt. Für die erste Dosis NO_2 , die an einer vorreduzierten TiO_{2-x} -Probe adsorbiert wird, hat Rodriguez eine vollständige Zersetzung des NO_2 gemäß Gl. (4.39) gefunden.



Wenn die Konzentration an Sauerstoffdefekten geringer ist, konnten diese Autoren auch eine Oxidation des TiO_{2-x} gemäß Gl. (4.40) belegen.



Die von den Reaktionsbedingungen abhängige zusätzliche Lichtabsorption des TiO_2 im sichtbaren Bereich wirft ein Problem bei der Berechnung der Quantenausbeuten auf. Die für die vorliegenden Experimente verwendete Lichtquelle emittiert zwar hauptsächlich Licht in einem Intervall zwischen ca. 320 nm und ca. 440 nm, jedoch sind im Spektrum auch einige Hg-Linien bei längeren Wellenlängen vorhanden (spektrale Strahlungsverteilung der Lampe siehe Kap. 3.2). Dieses Licht wird unter bestimmten Reaktionsbedingungen ebenfalls absorbiert und müßte formal zur Berechnung von Q herangezogen werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß Licht mit einer Energie kleiner als ΔE_{TiO_2} für die Photokatalyse kaum wirksam ist (siehe

Kap. 4.9). Aus diesem Grund wurde Q auf der Basis des Absorptionskoeffizienten frischer Katalysatorproben bestimmt.

In Untersuchungen mit Sonnenlicht und bei Umgebungstemperatur hat Renz [Renz 1921] bereits 1921 gezeigt, daß TiO_2 mit Reduktionsmitteln wie Glycerin, Traubenzucker, Weinsäure, Zitronensäure, Mandelsäure, Xylol oder Benzaldehyd photoreduziert wird. Unter Belichtung verfärbte sich das mit dem Reduktionsmittel überschichtete TiO_2 blaugrau und am Bodenkörper bilden sich nach einiger Zeit CO_2 -Gasperlen. Über Nacht konnte Renz bei den Proben jeweils von oben her eine Aufhellung beobachten, die er auf die Oxidation des reduzierten TiO_x zurückführt. Renz beschreibt mit diesen Beobachtungen letztlich einen denkbaren katalytischen Kreis für die photokatalysierte Totaloxidation organischer Moleküle. Ein solches Modell eines katalytischen Kreises, bei dem die Oxidation von Molekülen mit Gittersauerstoff erfolgt und das Gitter mit Sauerstoff aus der Gasatmosphäre wieder oxidiert wird, wurde in der konventionellen Katalyse später von Mars und van Krevelen [Mars 1954] am Beispiel von V_2O_5 eingeführt.

Unter Bezug auf die Ergebnisse von Renz konnte Jacobsen [Jacobsen 1949] zeigen, daß TiO_2 mit einer wäßrigen Lösung von Mandelsäure bei Belichtung mit einer leistungsfähigen Quecksilberdampflampe bis hin zu $\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$ reduziert werden kann, welches durch Röntgenbeugung nachgewiesen wurde. Die Entfärbung des reduzierten TiO_x ohne Belichtung an der Luft wurde von Jacobsen durch Messung des Reflexionsgrades als Funktion der Zeit charakterisiert. Die reduzierten Proben erreichen nach der Oxidation einen Reflexionsgrad, der dem nicht reduzierten Ausgangszustand nahekommt. Der Prozeß der Photoreduktion des TiO_2 mit anschließender Wiederoxidation an der Luft kann nach den Ergebnissen von Jacobsen wiederholt werden.

Um den Zusammenhang zwischen dem Lichtabsorptionskoeffizient α des TiO_{2-x} im Bereich sichtbarer Wellenlängen und der Quantenausbeute der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen darzustellen, werden diese Größen gegeneinander aufgetragen, siehe Abb. 4.35. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde eine normierte Quantenausbeute Q_i^{norm} gemäß Gl. 4.41 definiert. Q_i^{max} ist dabei die höchste gemessene Quantenausbeute bei optimaler Temperatur und Q_i^T die Quantenausbeute bei der Temperatur T .

$$Q_i^{norm} = \frac{Q_i^{max}}{Q_i^T} \quad (4.41)$$

Q_i^{norm} ist als Funktion des Absorptionskoeffizienten α bei $\lambda = 520 \text{ nm}$ ($\alpha_{TiO_2}^{520nm}$) für die Totaloxidation verschiedener Kohlenwasserstoffe in Abb. 4.35 dargestellt. Es wird deutlich, daß die maximale Quantenausbeute unter den verschiedenen Reaktionsbedingungen bei einem Wert für $\alpha_{TiO_2}^{520nm}$ von ca. 10% auftritt.

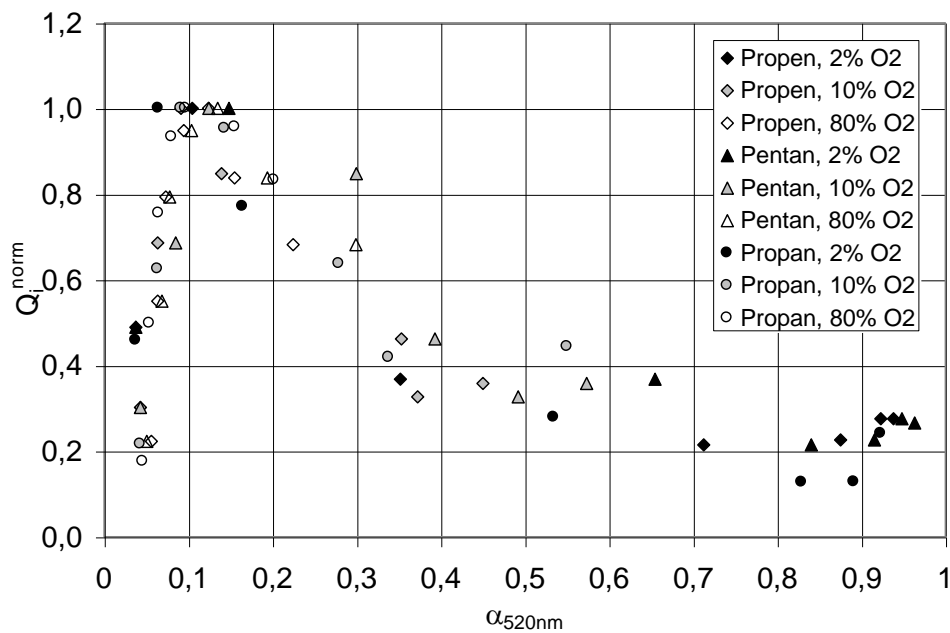


Abb. 4.35: Q_i^{norm} der photokatalysierten Totaloxidation verschiedener Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff als Funktion des Lichtabsorptionskoeffizienten α des TiO_2 bei $\lambda = 520 \text{ nm}$, $x_{KW}^0 = 300 \text{ ppm}$, $T = 303 \text{ K}$ bis 573 K , $I_{abs} = 13 \text{ W/m}^2$ (wenn nicht anders angegeben), $x_{O_2}^0 = 2 \cdot 10^4 \text{ ppm}$ (2%), $x_{O_2}^0 = 1 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (10%), $x_{O_2}^0 = 8 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (80 %).

Die Lichtabsorption im sichtbaren Bereich kann dabei als Indikator für die Stöchiometrie des TiO_{2-x} betrachtet werden. Dies eröffnet die Möglichkeit einer Deutung der Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Temperatur. Juillet [Juillet 1965] und Somorjai [Somorjai 1978] konnten beobachten, daß bei Raumtemperatur allein durch Belichtung mit Licht einer Energie größer oder gleich ΔE_{TiO_2} Sauerstoffdefekte in TiO_2 gebildet werden. Isotopenaustauschexperimente mit $^{18}O_2$ über TiO_2 [Pichat 1977] zeigen, daß bei Belichtung mit Licht einer Energie größer/gleich ΔE_{TiO_2} ein

Isotopenaustausch zwischen Sauerstoff aus dem TiO_2 und Sauerstoff aus der Gasphase stattfindet. Man kann daher annehmen, daß mit Licht aktivierter Gittersauerstoff ein mögliches Oxidationsmittel bei der photokatalysierten Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen ist. Dabei wird der Kohlenwasserstoff oxidiert und im Gitter bleiben Sauerstoffdefekte zurück. Yates [Yates 1995] hat an $\text{TiO}_2(110)$ -Oberflächen demonstriert, daß Sauerstoff bei Temperaturen bis zu 150 K molekular an Defekten adsorbiert wird. Ein $[V_o^+ - O_2^-]$ -Komplex wurde spektroskopisch nachgewiesen. Bei Temperaturen oberhalb 150 K konnten diese Autoren dagegen eine dissoziative Chemisorption von O_2 an Defekten nachweisen, wobei die Defekte ausgeheilt werden und atomarer Sauerstoff frei wird. Auch Diebold berichtet von einer dissoziativen Adsorption von O_2 an Defekten [Diebold 2000] [Diebold 1992].

Sowohl bei der Bildung eines Sauerstoffdefektes durch Belichtung, wie auch bei seiner Ausheilung mit Sauerstoff wird atomarer Sauerstoff gebildet. Dies kann als Erklärung herangezogen werden, warum Q zunächst mit der Defektkonzentration ansteigt, siehe Abb. 4.36. Jedoch ist auch zu erkennen, daß Q als Funktion von $\alpha_{\text{TiO}_2}^{520\text{nm}}$ ein Maximum durchläuft. Zu viele Sauerstoffdefekte verringern anscheinend die Quantenausbeute. Zur Deutung dieses Sachverhalts kann die elektrische Leitfähigkeit herangezogen werden. Die elektrische Leitfähigkeit von TiO_2 hängt stark von der Stöchiometrie ab. In reduziertem TiO_2 sind infolge des Ti-Überschusses schwach gebundene Elektronen in größerer Zahl vorhanden und bewirken eine höhere Leitfähigkeit [Gmelin]. Amade [Amade 2005] konnte zeigen, daß die Leitfähigkeit von TiO_2 bei 573 K in einer Stickstoffatmosphäre um mehrere Zehnerpotenzen höher ist, als in einer Sauerstoffatmosphäre. Die Photoleitfähigkeit hingegen nimmt mit zunehmender Reduktion des TiO_2 ab. Reduziertes TiO_2 ist kein Halbleiter mehr, sondern ein elektrischer Leiter. Damit sind die Voraussetzungen für eine Photokatalyse nicht mehr gegeben, wenn die Konzentration von Sauerstoffdefekten im TiO_2 zu hoch wird.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der eingangs erwähnten Arbeiten [Teichner 1971] [Pichat 1979] kann Photokatalyse auch bei Temperaturen oberhalb 423 K bzw. 455 K mit hohen Quantenausbeuten ablaufen. Die Reaktionsbedingungen dürften jedoch v.a. bei Temperaturen oberhalb ca. 400 K nicht zu reduktiv sein, da ansonsten die Gefahr einer Desaktivierung des TiO_2 durch Reduktion besteht. Diese Voraussetzung war bei den genannten Arbeiten nicht erfüllt. Die Autoren wollten primär die partielle

Oxidation von Kohlenwasserstoffen untersuchen. Vermutlich aus diesem Grund befand sich im Zulauf ein erheblicher Sauerstoffunterschuß. Es befand sich nur 33% [Pichat 1979] bzw. 7% [Teichner 1971] der Sauerstoffmenge im Zulauf, die stöchiometrisch für eine Totaloxidation des Kohlenwasserstoffs benötigt wird. Unter solch reduzierenden Bedingungen überrascht es nicht, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zu höheren Temperaturen hin rückläufig ist. Eine Desaktivierung durch Reduktion des TiO_2 erscheint wahrscheinlich. Die Schlußfolgerung der Autoren, die auf einer Analogie zwischen der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und der Temperaturabhängigkeit des ESR-Signals von photoadsorbiertem $O_{2,ads}^-$ basiert, trifft nicht zu. Wenn es zutrifft, daß $O_{2,ads}^-$ für $T > 423$ K nicht nachweisbar ist, dann sollte diese Spezies für die Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen zumindest für $T > 423$ K keine wesentliche Rolle spielen. Ein Reaktionsweg, der eine Reduktion und Oxidation der Unterlage berücksichtigt, wurde auch von Formenti und Teichner in Betracht gezogen [Teichner 1972]. Mit N_2O als Quelle für atomaren Sauerstoff konnten diese Autoren jedoch keine photokatalysierte Oxidation von Kohlenwasserstoffen beobachten. Das ESR-Signal des Ti^{3+} in vorreduziertem TiO_2 verschwand unter Einwirkung von N_2O . Daher wurde angenommen, daß $O_{2,ads}^-$ die zentrale Spezies für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen ist. Da $O_{2,ads}^-$ von diesen Autoren auch bei Anregung mit Licht im Wellenlängenbereich zwischen 420 nm und 550 nm nachgewiesen wurde, jedoch in diesem Intervall keine Photokatalyse beobachtet werden konnte, wurde gefolgert, daß $O_{2,ads}^-$ mit einem Defektelektron (h^+) gemäß Gl. (4.42) aktiviert werden müsse.



Diese Schlußfolgerung erscheint nicht plausibel, da die Wechselwirkung zwischen $O_{2,ads}^-$ und einem Defektelektron gemäß Gl. 4.42 zur Bildung von $O_{2,ads}$ oder auch $O_{2,g}$ führen kann. Durch eine solche Wechselwirkung wird die Bindungsordnung des O_2 -Moleküls erhöht, was einen Bruch der Bindung jedenfalls nicht begünstigt, der zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen erforderlich ist.

4.6.2 Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit NO_2

Anhand der Entfärbung von vorreduzierten Proben als Funktion der Zeit konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, daß die Geschwindigkeit der Ausheilung von Sauerstoffdefekten qualitativ wie folgt vom Oxidationsmittel abhängt (siehe Kap. 4.3): $\text{NO}_2 \gg \text{O}_2 \gg \text{NO}, \text{N}_2\text{O}$. Demnach ist NO_2 von diesen Stoffen der beste Donor für atomaren Sauerstoff, während NO und N_2O mit Abstand am langsamsten mit Sauerstoffdefekten in TiO_2 reagieren. Experimente zur photokatalysierten Totaloxidation von Propan mit N_2O ergeben in einem Temperaturintervall zwischen 303 K und 473 K Quantenausbeuten kleiner 0,1% (nicht dargestellt). Die Beobachtung von Formenti und Teichner [Teichner 1972], daß mit N_2O als Oxidationsmittel keine photokatalysierte Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen beobachtet wird, kann daher qualitativ bestätigt werden. Es liegt nahe, die Totaloxidation verschiedener Kohlenwasserstoffe mit NO_2 als Oxidationsmittel zu untersuchen, da dieses Molekül im Gegensatz zu N_2O ein guter Donor für atomaren Sauerstoff ist und Sauerstoffdefekte gemäß Gl. (4.39) und (4.40) sehr effektiv ausheilt, siehe [Rodriguez 2001].

Die Quantenausbeute der Totaloxidation von Propan, Propen und Pentan mit 900 ppm NO_2 als Oxidationsmittel (Rest: N_2) ist als Funktion der Temperatur in Abb. 4.36 dargestellt. Ein Maximum von Q , wie es mit Sauerstoff als Oxidationsmittel auftreten kann, wird nicht beobachtet. Eine Katalysatordeaktivierung wie sie bei hohen Temperaturen mit Sauerstoff als Oxidationsmittel auftritt, ist ebenfalls nicht festzustellen. Die Ursache hierfür könnte sein, daß Sauerstoffdefekte durch NO_2 sofort ausgeheilt werden. Eine sichtbar oder meßbar erhöhte Lichtabsorption des TiO_2 im Bereich sichtbarer Wellenlängen konnte ebenfalls nicht festgestellt werden. Der Absorptionskoeffizient als Funktion der Wellenlänge unter Reaktionsbedingungen entspricht immer dem des frischen Katalysators (nicht dargestellt). Dabei sollte berücksichtigt werden, daß $x_{\text{NO}_2}^0$ bei diesen Versuchen um Größenordnungen geringer ist, als $x_{\text{O}_2}^0$ bei den Versuchen mit Sauerstoff. Wenige ppm NO_2 in der Gasphase reichen aus, um eine Deaktivierung des TiO_2 zu vermeiden. Oberhalb ca. 400 K wird Q_{KW} unabhängig von der Temperatur, wie man es für einen mit Licht aktivierten Prozeß erwartet. Ebenso wie mit Sauerstoff als Oxidationsmittel erreichen Q_{Propan} und Q_{Pentan} mit NO_2 als Oxidationsmittel etwa denselben Wert, obwohl für die Totaloxidation von Pentan mehr Sauerstoff aktiviert werden muß. Der Wert von Q_{Propen} ist ungefähr um einen Faktor Zwei höher im

Vergleich zu den beiden Alkanen. Dies wurde für Sauerstoff als Oxidationsmittel ebenfalls beobachtet, vgl. Abb. 4.30.

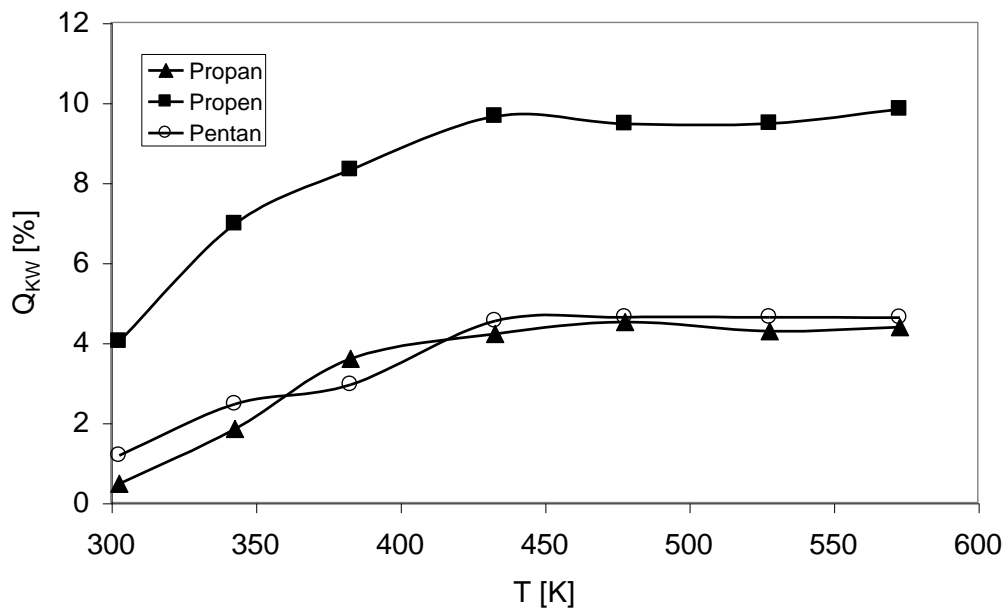


Abb. 4.36: Quantenausbeute der Totaloxidation verschiedener Kohlenwasserstoffe mit NO_2 als Funktion der Temperatur, $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$, $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{\text{C}_3\text{H}_6}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{\text{C}_5\text{H}_{12}}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{\text{NO}_2}^0 = 900 \text{ ppm}$, Rest Stickstoff.

Ein wesentlicher Unterschied im Vergleich zum Oxidationsmittel Sauerstoff besteht in der insgesamt geringeren Reaktionsgeschwindigkeit und somit geringeren Q-Werten. Es liegt die Vermutung nahe, daß eine Konkurrenz um Adsorptionsplätze zwischen NO_2 und partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen besteht, da die Bedeckung des TiO_2 mit NO_2 sehr hoch ist. Jedoch kann gezeigt werden, daß die Bedeckung der Oberfläche mit partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen im stationären Zustand durch die Adsorption von NO_2 kaum verändert wird (siehe Kap. 4.4). Die Ursache für geringere Quantenausbeuten mit NO_2 als Oxidationsmittel im Vergleich zu Sauerstoff ist möglicherweise in der besonders effektiven Ausheilung von Defekten zu suchen. Aus Abb. 4.35 geht hervor, daß Q ein Maximum bei einem Wert für $\alpha_{\text{TiO}_2}^{520\text{nm}}$ von ca. 10% erreicht. Mit NO_2 als Oxidationsmittel bleibt der Wert von $\alpha_{\text{TiO}_2}^{520\text{nm}}$ immer deutlich unter 10%. Eine intakte Oberfläche kann sich als weniger reaktiv erweisen, da Defekte aktive Zentren für die dissoziative Chemisorption verschiedener Moleküle sind. Zusätzlich wird bei der Ausheilung eines Sauerstoffdefekts mit NO_2 im Gegensatz zur Ausheilung mit O_2 kein Oxidationsmittel frei. Die dissoziative Chemisorption von O_2

an einem Defekt führt neben der Ausheilung des Defektes zur Bildung eines O-Atoms [Yates 1995], die dissoziative Chemisorption von NO_2 an einem Defekt führt nur zur Ausheilung des Defektes, wobei gemäß Gl. (4.39) und (4.40) NO_{ads} oder N_{ads} gebildet werden, die beide nicht zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen führen können.

Für die photokatalytische Oxidation von Kohlenwasserstoffen kann gezeigt werden, daß die Katalysatoroberfläche über ein großes Temperaturintervall hinweg mit partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen in der Größenordnung einer Monoschichtkapazität bedeckt ist (siehe Kap. 4.4). Partiiell oxidierte Kohlenwasserstoffe sind polar und werden an TiO_2 stark adsorbiert. Daher sind sie in der Gasphase nicht nachzuweisen. Für die Abgasreinigung ist dies vorteilhaft, da somit kaum die Gefahr einer Freisetzung unerwünschter oder giftiger Verbindungen besteht. Die einzigen Produkte, die sich bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen in der Gasphase nachweisen lassen, sind CO und CO_2 . Zur Charakterisierung der Produktverteilung wird die Selektivität S genutzt. Gemäß Gl. (4.43) wird der Anteil des CO an den Produkten durch die Selektivität $S_{(\text{CO})}$ ausgedrückt. Wenn CO und CO_2 die einzigen Produkte in der Gasphase sind, kann $S_{(\text{CO})}$ auch gemäß Gl. (4.12) definiert werden.

$$S_{(\text{CO})} = \frac{r_{\text{CO}}}{3 \cdot r_{\text{C}_3\text{H}_8}} \quad (4.43)$$

In Abb. 4.37 ist $S_{(\text{CO})}$ als Funktion der Temperatur für die Totaloxidation von Propan, Propen, Pentan und Methan mit Sauerstoff für Sauerstoffgehalte von 2%, 10% und 80% sowie bei absorbierten Bestrahlungsstärken von 13 W/m^2 und 650 W/m^2 dargestellt. Der Anteil einer bei 523 K und 573 K bei Pentan und Propen parallel auftretenden rein thermisch aktivierten Totaloxidation wurde von den Ergebnissen subtrahiert.

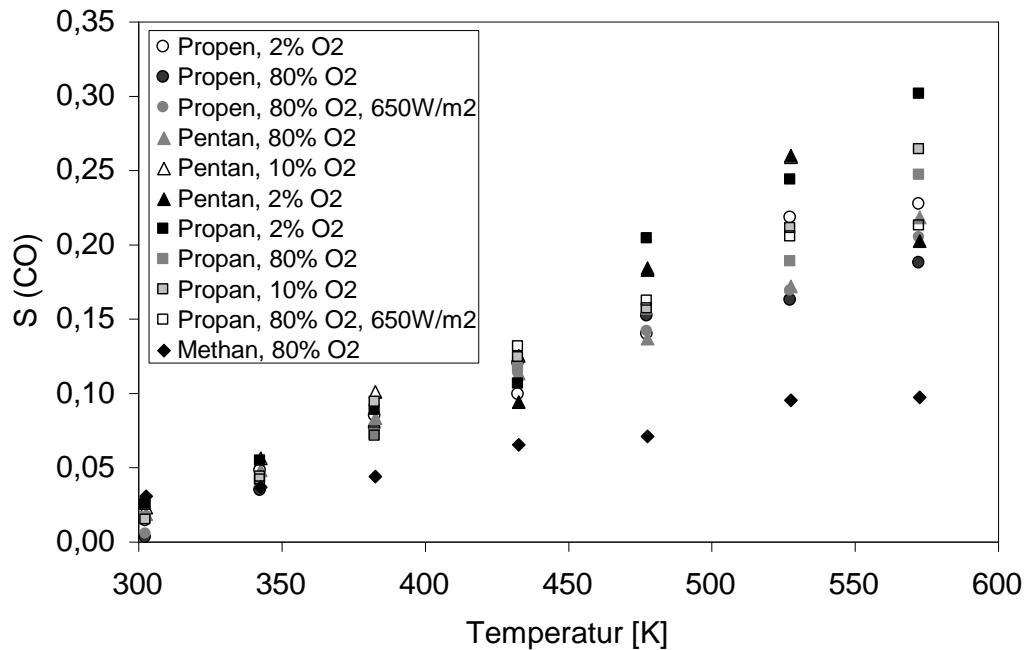


Abb. 4.37: $S_{(CO)}$ als Funktion der Temperatur für die Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff. $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$, wenn nicht anders gegeben.

Es überrascht, daß $S_{(CO)}$ vor allem von der Temperatur abhängt und weniger vom Sauerstoffpartialdruck. Auch der Kohlenwasserstoff selbst hat keinen wesentlichen Einfluß, mit Ausnahme von Methan. Der Molenbruch des Kohlenwasserstoffs in der Gasphase hat ebenfalls keinen wesentlichen Einfluß (nicht dargestellt). Das Temperaturintervall, welches für eine photokatalysierte Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen etwa für die Abgasreinigung nutzbar ist, wird zu hohen Temperaturen durch den steigenden Anteil von CO begrenzt. CO ist das Produkt einer unvollständigen Oxidation und kann daher als Indikator für einen Mangel an Oxidationsmittel aufgefaßt werden. Aus Abb. 4.37 geht zwar auch hervor, daß $S_{(CO)}$ bei hohen Temperaturen mit steigendem Sauerstoffpartialdruck abnimmt. Am Beispiel von Propan bei 573 K wird jedoch deutlich, daß diese Abhängigkeit schwach ist. Durch eine Erhöhung von p_{O_2} um den Faktor 40 verringert sich der Wert von $S_{(CO)}$ von 0,3 auf 0,24. Geringe Sauerstoffpartialdrücke führen bei ausreichend hoher Temperatur zu einer Katalysatordesaktivierung (vgl. z.B. Abb. 4.31), der Einfluß auf $S_{(CO)}$ ist jedoch gering. Es konnte gezeigt werden, daß mit NO_2 als Oxidationsmittel eine Katalysatordesaktivierung durch Reduktion bei hohen Temperaturen nicht auftritt (vgl. Abb. 4.36). Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich eine Ausheilung von Sauerstoffdefekten im TiO_2 gemäß Gln. (4.39) und (4.40). Da NO_2 an TiO_2 sehr stark

adsorbiert (vgl. Kap. 4.5), wird eine Desaktivierung bereits bei sehr geringen NO_2 -Partialdrücken vermieden. Die Produktverteilung der Kohlenstoffoxide bei der Totaloxidation verschiedener Kohlenwasserstoffe mit NO_2 als Oxidationsmittel ist in Abb. 4.38 dargestellt. Die Skalierung der Ordinate in Abb. 4.38 wurde zur besseren Vergleichbarkeit identisch zur Skalierung der Ordinate in Abb. 4.37 gewählt. Bereits 900 ppm NO_2 in einer Stickstoffatmosphäre führen zu einem von der Temperatur weitgehend unabhängigen Wert für $S_{(\text{CO})}$. NO_2 als Oxidationsmittel vermeidet also nicht nur eine Katalysatordesaktivierung bei höheren Temperaturen, sondern beeinflusst auch die Produktverteilung zugunsten von CO_2 . Als Ursache kann man annehmen, daß die Konzentration an Sauerstoffdefekten im Gitter auch bei hoher Temperatur gering bleibt. Die Tatsache, daß unter Reaktionsbedingungen eine Lichtabsorption des TiO_2 im sichtbaren Bereich mit NO_2 als Oxidationsmittel nicht auftritt (nicht dargestellt), bestätigt diese Annahme. Mit NO_2 als Oxidationsmittel ist das nutzbare Temperaturintervall für die photokatalysierte Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen daher größer, als mit Sauerstoff.

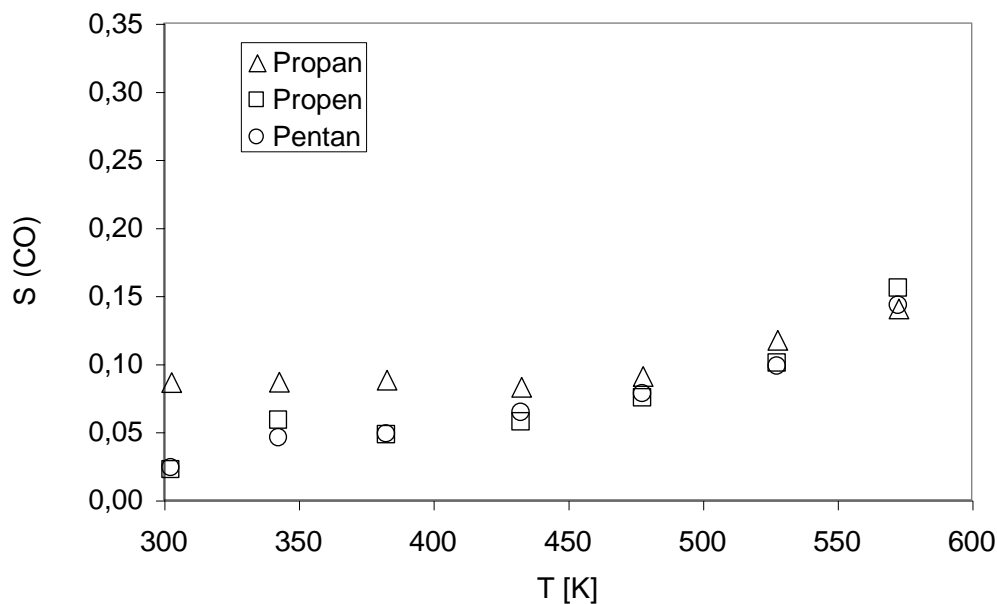
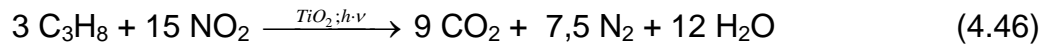
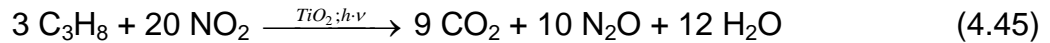
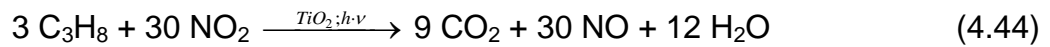


Abb. 4.38: $S_{(\text{CO})}$ als Funktion der Temperatur für die Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit NO_2 . $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$, $x_{\text{KW}}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{\text{NO}_2}^0 = 900 \text{ ppm}$

Es liegt nahe, daß mit NO_2 als Oxidationsmittel eine Totaloxidation z.B. von Propan gemäß Gln. (4.44-4.46) erfolgen kann:



Tatsächlich können NO und N_2O IR-spektroskopisch in der Gasphase nachgewiesen werden. N_2 besitzt jedoch kein Übergangsdipolmoment und ist daher IR-spektroskopisch nicht nachweisbar. Wird eine Stickstoffbilanz aufgestellt, zeigt sich gemäß Gl. (4.47), daß N_2 eines der Produkte sein muß.

$$r_{\text{N}_2} = 0,5 \cdot r_{\text{NO}_2} - (0,5 \cdot r_{\text{NO}} + r_{\text{N}_2\text{O}}) \quad (4.47)$$

Um den Anteil der Teilreaktionen gemäß Gln. (4.44-4.46) an der Gesamtreaktion zu bestimmen, erscheint es zweckmäßig, den Anteil der Totaloxidation von Propan ($A_{\text{C}_3\text{H}_8}$) gemäß den Gln. (4.44a-4.46a) einzuführen:

$$A_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{NO}} = \frac{r_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}}}{r_{\text{C}_3\text{H}_8}} = \frac{3 \cdot r_{\text{NO}}}{30 \cdot r_{\text{C}_3\text{H}_8}} \quad (4.44a)$$

$$A_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{N}_2\text{O}} = \frac{r_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}}}{r_{\text{C}_3\text{H}_8}} = \frac{3 \cdot r_{\text{N}_2\text{O}}}{10 \cdot r_{\text{C}_3\text{H}_8}} \quad (4.45a)$$

$$A_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{N}_2} = \frac{r_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2}}{r_{\text{C}_3\text{H}_8}} = \frac{3 \cdot r_{\text{N}_2}}{7,5 \cdot r_{\text{C}_3\text{H}_8}} \quad (4.46a)$$

In Abb. 4.39 ist der Anteil der Totaloxidation von Propan gemäß Gln. (4.44-4.46) als Funktion der Temperatur für eine absorbierte Bestrahlungsstärke von 13 W/m^2 dargestellt. Für eine absorbierte Bestrahlungsstärke von 650 W/m^2 ist der Verlauf der Kurven sehr ähnlich (nicht dargestellt).

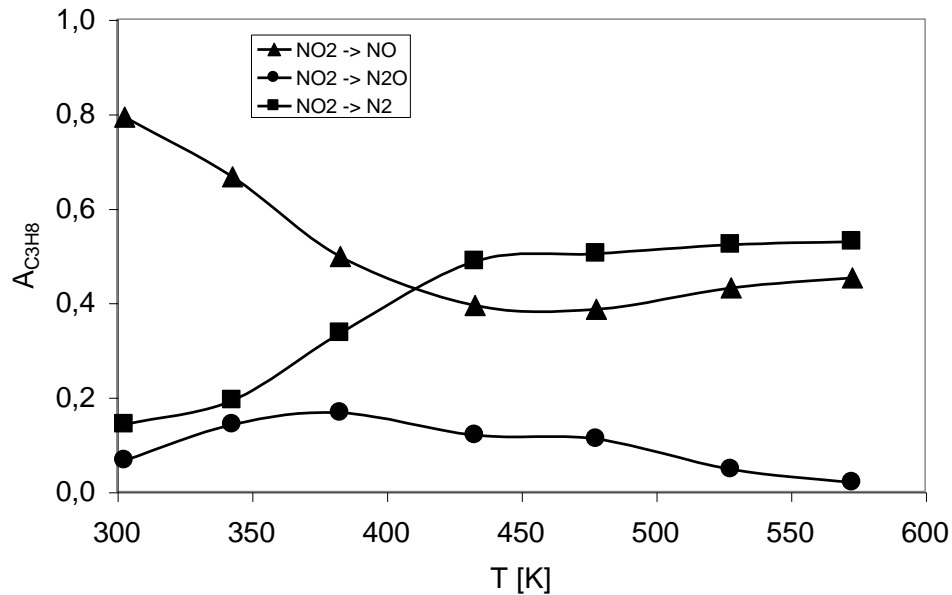


Abb. 4.39: $A_{C_3H_8}$ als Funktion der Temperatur für die Totaloxidation von Propan mit NO_2 . $I_{abs} = 13 \text{ W/m}^2$, $x_{C_3H_8}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{NO_2}^0 = 900 \text{ ppm}$

Für Temperaturen unterhalb 400 K dominiert der Reaktionsweg gemäß Gl. (4.44), wobei NO gebildet wird. Oberhalb 400 K dominiert der Reaktionsweg gemäß Gl. (4.46), wobei N_2 das Produkt ist. Zur Deutung dieser Beobachtung können wiederum Ergebnisse von Rodriguez [Rodriguez 2001] und Henderson [Henderson 1997] herangezogen werden. Henderson hat gezeigt, daß an TiO_2 adsorbierte Ameisensäure bereits bei 350 K thermisch aktiviert mit der Unterlage reagiert. Dabei werden Sauerstoffdefekte im Gitter des TiO_2 gebildet. Carbonsäuren sind typische Zwischenprodukte der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen an TiO_2 [Morwinski 2003]. Im Temperaturintervall zwischen 303 K und 473 K ist die Oberfläche des Katalysators im stationären Zustand in der Größenordnung einer Monoschichtkapazität mit partiell oxidierten Zwischenprodukten, u.a. Carbonsäuren, bedeckt (siehe Kap. 4.4). Somit ist die Voraussetzung zu einer thermisch aktivierten Reduktion der Unterlage durch Adsorbate gegeben. Nach Ergebnissen von Rodriguez [Rodriguez 2001] wird NO_2 an Sauerstoffdefekten im Gitter von TiO_2 gemäß Gln. (4.39) und (4.40) zu NO oder N_2 zersetzt. Bei einer hohen Defektkonzentration überwiegt die Bildung von N_2 gemäß Gl. (4.39), bei geringer Defektkonzentration dominiert dagegen die Bildung von NO gemäß Gl. (4.40). Faßt man die Ergebnisse zusammen, so nimmt die Defektkonzentration im TiO_2 -Gitter mit steigender Temperatur zu, da Adsorbate mit Gittersauerstoff oxidiert werden. Mit

zunehmender Defektkonzentration wird bei der Ausheilung der Defekte vermehrt N_2 gebildet.

Der Anteil des Reaktionswegs gemäß Gl. (4.45), wobei N_2O als Produkt entsteht, ist im untersuchten Temperaturintervall am geringsten. N_2O ist höchstwahrscheinlich das Produkt einer Rekombination von NO_{ads} mit N_{ads} gemäß Gl. (4.48).



Mit zunehmender Temperatur steigt die Oberflächenkonzentration von N_{ads} , was an der ebenfalls steigenden Geschwindigkeit der Bildung von $N_{2,g}$ erkennbar ist. $N_{2,g}$ wird durch eine Rekombination gemäß Gl. (4.49) gebildet:



Die als Funktion der Temperatur zunehmende Geschwindigkeit der Bildung von N_{ads} führt zu einer Zunahme der Bildung von $N_2O_{(g)}$, wenn ein Reaktionsweg nach Gl. (4.48) vorliegt. Daher steigt der Anteil des gebildeten N_2O zunächst als Funktion der Temperatur an. Die Rekombination gemäß Gl. (4.48) erklärt auch, warum bei Temperaturen oberhalb 473 K nur noch wenig N_2O gebildet wird. Die Bedeckung der TiO_2 -Oberfläche mit $NO_{x,ads}$ wird hier so gering (vgl. Kap 4.5, Abb. 4.24), daß N_{ads} kaum mehr mit NO_{ads} rekombinieren kann. Es hat sich gezeigt, daß N_2O ebenso wie NO die Sauerstoffdefekte in vorreduzierten TiO_2 -Proben nur sehr langsam ausheilt. Die Lichtabsorption im sichtbaren Wellenlängenbereich von vorreduzierten TiO_2 -Proben geht in einer Atmosphäre, die Spuren von NO_2 enthält, wesentlich schneller zurück, als in Atmosphären, die Spuren von NO oder N_2O enthalten (siehe Kap. 4.3). Bei der Reaktion gebildetes N_2O verhält sich daher im Modellsystem Propan / NO_2 ähnlich wie ein Inertgas und wird nicht mit praxisrelevanten Quantenausbeuten zu N_2 reduziert. Für Pentan als Reduktionsmittel entspricht die Produktverteilung weitgehend jener, die für Propan gefunden wurde (nicht dargestellt). Q_{Pentan} als Funktion der Temperatur ähnelt Q_{Propan} (beides nicht dargestellt). Die Reaktionsgeschwindigkeit von Propen und damit auch Q_{Propen} ist gemäß Abb. 4.36 jedoch ungefähr doppelt so hoch, wie jene der beiden untersuchten Alkane. Auch der analog den Gln. (4.44a-4.46a) definierte Anteil der drei Reaktionswege gemäß Gln. (4.50-4.52) unterscheidet sich von den untersuchten Alkanen, siehe Abb. 4.40.

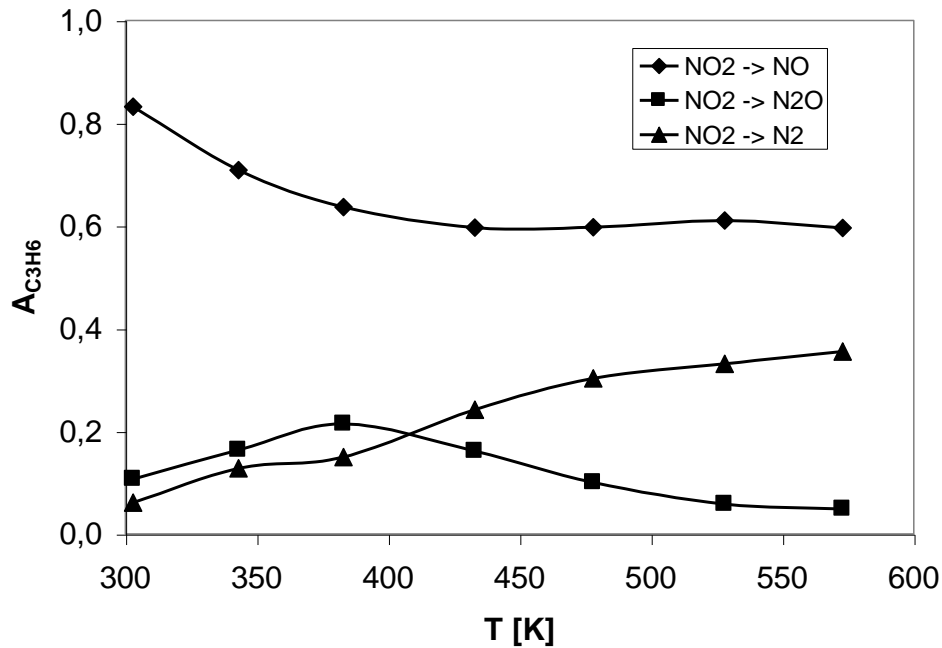
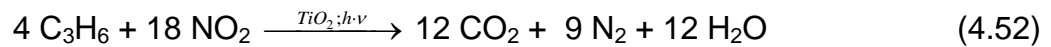
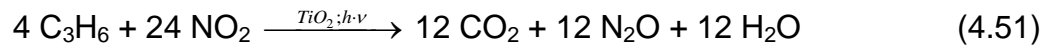
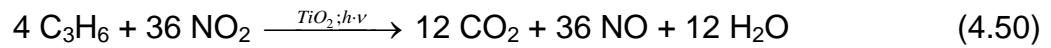


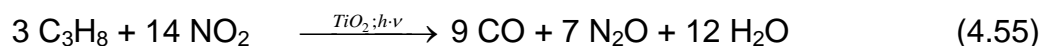
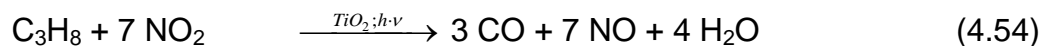
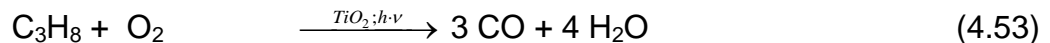
Abb. 4.40: $A_{\text{C}_3\text{H}_6}$ als Funktion der Temperatur für die Totaloxidation mit NO_2 .

$$I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2, \quad x_{\text{C}_3\text{H}_6}^0 = 300 \text{ ppm}, \quad x_{\text{NO}_2}^0 = 900 \text{ ppm}$$

Im Vergleich zur Totaloxidation von Propan mit NO_2 (siehe Abb. 4.39) reagiert bei Propen ein wesentlich größerer Anteil des NO_2 gemäß Gl. (4.50) zu NO . Entsprechend geringer ist der Anteil der NO_2 -Reduktion zu N_2 gemäß Gl. (4.52). Eine Deutung ist mit den vorhandenen experimentellen Daten schwierig. Möglicherweise findet eine direkte Reaktion zwischen am TiO_2 adsorbierten Propen- und NO_2 -Molekülen statt, wobei die Doppelbindung epoxidiert wird und NO entsteht.

4.6.3 Selektive photokatalytische NO₂-Reduktion mit Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit von Sauerstoff in der Gasphase

In einer weiteren Reihe von Experimenten wurde dem Modellsystem vom Typus Kohlenwasserstoff / NO₂ zusätzlich Sauerstoff hinzugegeben. Es ist bekannt, daß NO₂ stark an TiO₂ chemisorbiert wird [Rodriguez 2001]. Wenige ppm NO₂ in der Gasphase führen unter Normalbedingungen zu einer Bedeckung einer TiO₂-Oberfläche in der Größenordnung einer Monoschichtkapazität (siehe Kap. 4.5). Daher soll mit Hilfe der Stickstoff- und Kohlenstoffbilanz zunächst die Frage geklärt werden, wie hoch der Anteil des Sauerstoffs aus NO₂ in den Produkten (CO und CO₂) einer Totaloxidation von Propan ist. Die Teilreaktionen in einem solchen Modellsystem können durch Gl. (4.36) sowie Gln. (4.44 - 4.46) beschrieben werden. In diesen vier Gleichungen wird die Totaloxidation von Propan zu CO₂ und H₂O beschrieben. Da auch CO als Produkt in der Gasphase nachgewiesen wird, müssen analog zu Gl. (4.36), sowie Gln. (4.44 - 4.46) die Reaktionsgleichungen (4.53 - 4.56) aufgestellt werden. Diese insgesamt acht Reaktionsgleichungen beschreiben formal die Bildung aller gasförmigen Produkte, die in diesem Modellsystem nachgewiesen wurden.



Aus der Geschwindigkeit der Bildung von N₂, N₂O, NO aus NO₂ sowie der Geschwindigkeit der Bildung von CO und CO₂ kann gemäß Gl. (4.57) der Anteil $A_{(O)}^{NO_2/O_2}$ des Sauerstoffs in den Produkten CO und CO₂ bestimmt werden, der aus NO₂ stammt. Dies entspricht dem Anteil des Kohlenwasserstoffs der mit Sauerstoff aus NO₂ oxidiert wurde, der restliche Anteil $(1 - A_{(O)}^{NO_2/O_2})$ wurde entsprechend mit Sauerstoff aus O₂ oxidiert.

$$A_{(O)}^{NO_2/O_2} = \frac{4 \cdot r_{N_2} + 3 \cdot r_{N_2O} + r_{NO}}{2 \cdot r_{CO_2} + r_{CO} + r_{H_2O}} \quad (4.57)$$

In Abb. 4.41 ist dieser Anteil der Totaloxidation von Propan mit Sauerstoff aus NO_2 ($A_{(O)}^{\text{NO}_2/\text{O}_2}$) als Funktion der Temperatur für ein Modellsystem mit 300 ppm NO_2 , 300 ppm Propan und 10% O_2 bzw. 80% O_2 im Zulauf dargestellt.

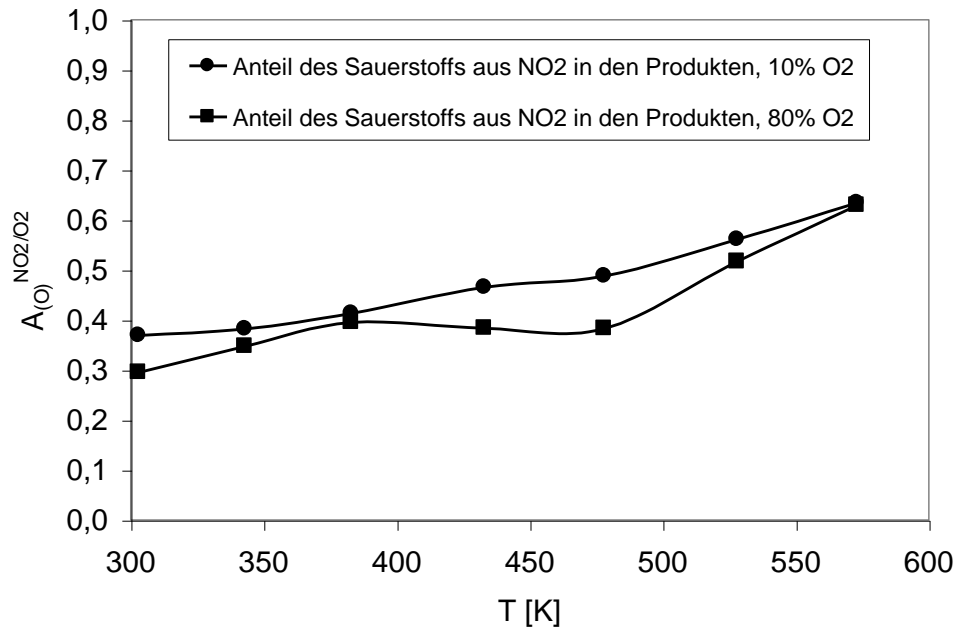


Abb. 4.41: $A_{(O)}^{\text{NO}_2/\text{O}_2}$ als Funktion der Temperatur für die Totaloxidation von Propan in einer Atmosphäre mit NO_2 und O_2 . $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$, $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{\text{NO}_2}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{\text{O}_2}^0 = 1 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (10%) und $x_{\text{O}_2}^0 = 8 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (80%)

Obwohl bei diesem Modellsystem der Sauerstoffpartialdruck um eine Größenordnung von ca. vier Zehnerpotenzen höher ist als der Partialdruck von NO_2 , werden zwischen 30% und 60% des Kohlenwasserstoffs mit Sauerstoff aus NO_2 oxidiert. Die Ursache hierfür ist die wesentlich stärkere Adsorption von NO_2 an TiO_2 , verglichen mit Sauerstoff. Untersuchungen zur Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und Produktverteilung vom Partialdruck des NO_2 zeigen, daß der in Abb. 4.41 gezeigte Wert für $A_{(O)}^{\text{NO}_2/\text{O}_2}$ für einen Sauerstoffgehalt von 10% bereits bei ca. 180 ppm NO_2 im Zulauf erreicht wird und mit steigendem NO_2 -Partialdruck nicht zunimmt (hier nicht dargestellt (vgl. Kap. 4.1)). Die Oberflächenkonzentration des $\text{NO}_{x,\text{ads}}$ an TiO_2 ist aufgrund einer starken Chemisorption höher, als die Oberflächenkonzentration von $\text{O}_{x,\text{ads}}$, auch wenn der Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre um Größenordnungen höher ist, als der Partialdruck von NO_2 . Dies erklärt die bemerkenswert hohe Selektivität bezüglich NO_2 bei der photokatalysierten Totaloxidation von

Kohlenwasserstoffen in Atmosphären mit hohem Sauerstoffgehalt. Aus Abb. 4.41 geht weiterhin hervor, daß der Wert von $A_{(O)}^{NO_2/O_2}$ mit steigendem Sauerstoffpartialdruck geringfügig sinkt. Diese Abhängigkeit ist jedoch nur schwach, insbesondere, wenn man berücksichtigt, daß eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks um einen Faktor von Acht nur eine Verringerung von $A_{(O)}^{NO_2/O_2}$ um 1 bis 10 Prozentpunkte zur Folge hat. Auch die Abhängigkeit des Wertes für $A_{(O)}^{NO_2/O_2}$ von der Temperatur ist relativ schwach. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil der Totaloxidation von Propan mit Sauerstoff aus NO_2 zu. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß aufgrund der thermisch aktivierten Reaktion von Adsorbaten mit der Unterlage (vgl. [Henderson 1997]) die Konzentration von Sauerstoffdefekten im TiO_2 mit der Temperatur zunimmt. Da NO_2 solche Defekte schneller ausheilt als O_2 (vgl. Kap. 4.3), steigt möglicherweise der Anteil der Oxidation von Propan mit Sauerstoff aus NO_2 mit steigender Temperatur.

Die Zugabe von Sauerstoff wirkt sich für das Modellsystem Propan / NO_2 auch in einer Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur aus. Die Quantenausbeute der Totaloxidation von Propan als Funktion der Temperatur ist für Sauerstoffgehalte von 0%, 10% und 80% in Abb. 4.42 dargestellt. Mit Sauerstoff in der Atmosphäre bildet sich ein Maximum aus, wie es auch für die Totaloxidation mit Sauerstoff als alleinigem Oxidationsmittel beobachtet wird, vgl. Abb. 4.31. Mit NO_2 als alleinigem Oxidationsmittel wird dagegen kein Maximum im untersuchten Temperaturintervall gefunden, siehe Abb. 4.36 und Abb. 4.42. Mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck steigt die Temperatur maximaler Quantenausbeute $T_{Q_{C_3H_8}}^{max}$ an.

Für einen Sauerstoffgehalt von 80% ist $T_{Q_{C_3H_8}}^{max}$ nicht mehr in der Abbildung erkennbar, da $T_{Q_{C_3H_8}}^{max}$ vermutlich außerhalb des untersuchten Temperaturintervalls liegt. Für einen Sauerstoffgehalt von 10 % liegt $T_{Q_{C_3H_8}}^{max}$ bei ca. 473 K. Dieser Wert ist ca. 100 K höher, als $T_{Q_{C_3H_8}}^{max}$ mit ausschließlich 10% O_2 als Oxidationsmittel, vgl. hierzu Abb. 4.42 und Abb. 4.31.

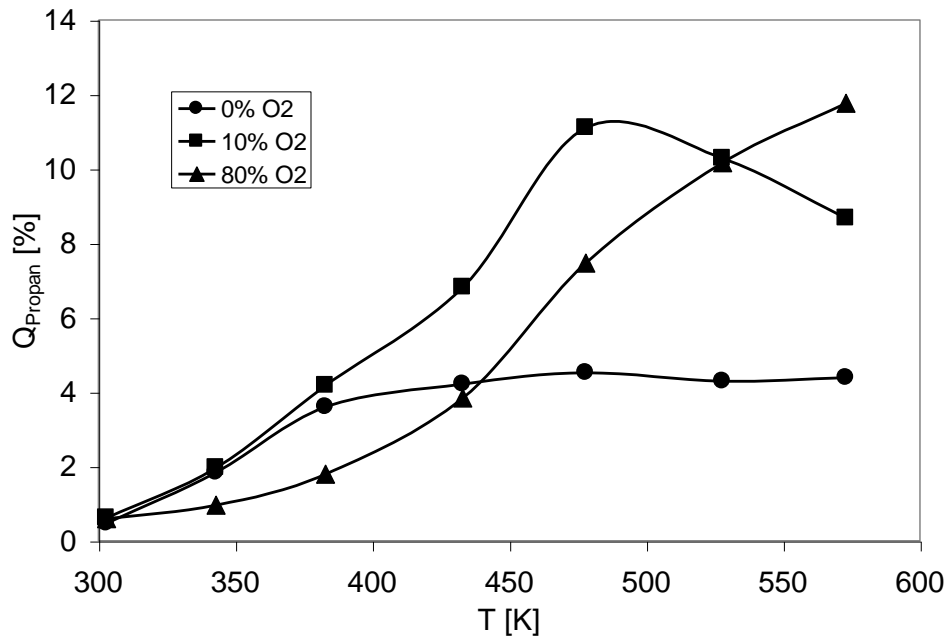


Abb. 4.42: Quantenausbeute der Totaloxidation von Propan als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffgehalts, $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$, $x_{\text{NO}_2}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{\text{O}_2}^0 < 100 \text{ ppm}$ (0%), $x_{\text{O}_2}^0 = 1 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (10%) und $x_{\text{O}_2}^0 = 8 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (80%)

Eine Deutung dieser Beobachtung gelingt, wenn man an die Argumentation anknüpft, daß die Ausprägung dieses Maximums durch die temperaturabhängige Bildung von Sauerstoffdefekten hervorgerufen wird. Die Zugabe von nur 300 ppm NO_2 zum Modellsystem 300 ppm Propan / 10% Sauerstoff führt bei steigender Temperatur zu einer schnelleren Ausheilung von Defekten mit NO_2 gemäß Gln. (4.39) und (4.40). Dies wird durch die Beobachtung gestützt, daß die Lichtabsorption der Katalysatorproben im sichtbaren Wellenlängenbereich geringer ist, wenn die Atmosphäre zusätzlich zum Sauerstoff auch Spuren von NO_2 enthält. Die Lichtabsorption bei sichtbaren Wellenlängen kann als ein Maß für die Konzentration an Sauerstoffdefekten aufgefaßt werden. Bei 473 K beträgt der Wert $\alpha_{\text{TiO}_2}^{520\text{nm}}$ beispielsweise 0,093 für das Modellsystem mit 300 ppm NO_2 und 10% O_2 als Oxidationsmittel. Für das Modellsystem mit 10% O_2 ist die Lichtabsorption im sichtbaren Bereich bei 473 K mit $\alpha_{\text{TiO}_2}^{520\text{nm}} = 0,199$ dagegen etwa doppelt so hoch.

Der höchste Wert von Q_{Propan} bei $T_{O_{\text{C}_3\text{H}_8}}^{\text{max}}$ beträgt für das Modellsystem mit 10% O_2 und 300 ppm NO_2 ca. 12%. Dieser Wert ist höher, als mit NO_2 als Oxidationsmittel, siehe Abb. 4.42. Dies überrascht nicht, da ein Teil des Kohlenwasserstoffs mit O_2 oxidiert wird, vgl. hierzu Abb. 4.41. Mit O_2 als Oxidationsmittel werden höhere Werte für Q_{KW}

erreicht als mit NO_2 (siehe Abb. 4.31-4.33 im Vergleich zu Abb. 4.36). NO_2 dient nicht nur als Oxidationsmittel, es spielt eine wesentliche Rolle zur Vermeidung der Katalysator-desaktivierung bei hohen Temperaturen. Allein mit Sauerstoff wird eine Vermeidung der Desaktivierung bei hohen Temperaturen in vielen Fällen nicht praktikabel sein, da der Sauerstoffpartialdruck hierfür sehr hoch sein müßte, siehe Abb. 4.31-4.33. Für eine Abgasreinigung ist dies nicht praxisgerecht. Der Anteil des CO an den Produkten der Totaloxidation des Kohlenwasserstoffs bleibt durch die Zugabe von 300 ppm NO_2 auch bei hohen Temperaturen gering, verglichen mit O_2 als Oxidationsmittel, siehe Abb. 4.43 im Vergleich zu Abb. 4.37. Die Skalierung der Ordinate von Abb. 4.43 wurde zur besseren Übersichtlichkeit identisch zu Skalierung in Abb. 4.37 gewählt.

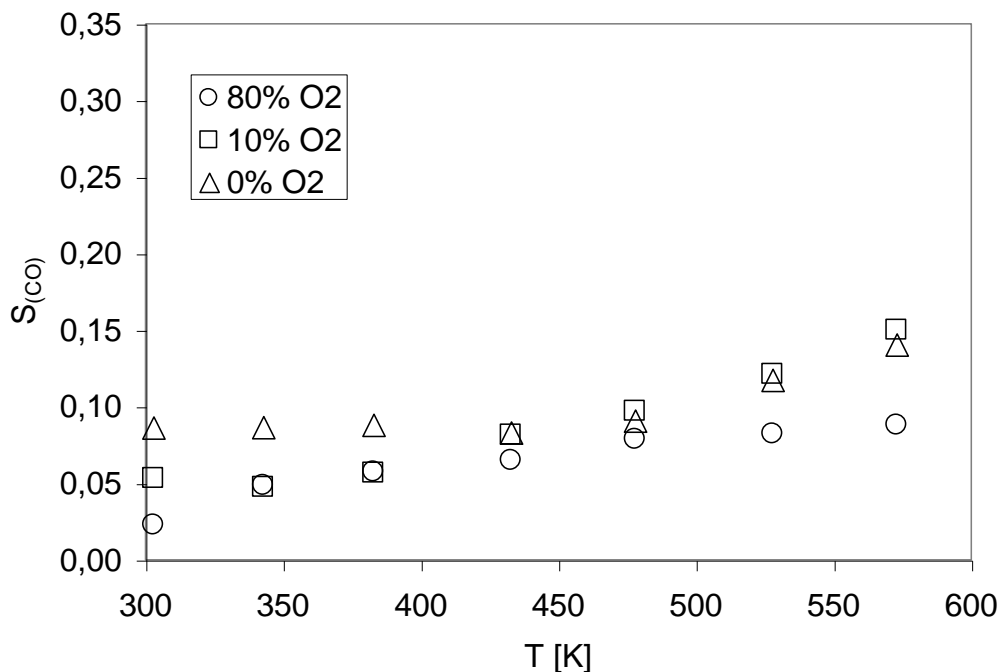


Abb. 4.43: $S_{(\text{CO})}$ als Funktion der Temperatur für die Totaloxidation von Propan.
 $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$, $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{\text{O}_2}^0 < 100 \text{ ppm}$ (0%), $x_{\text{O}_2}^0 = 1 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (10%) und $x_{\text{O}_2}^0 = 8 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (80%)

Betrachtet man ausschließlich den Anteil des Propans, der mit NO_2 oxidiert wird, sind für Modellsysteme Propan / NO_2 / O_2 dieselben Teilreaktionen zu beobachten, wie sie gemäß Gln. (4.44-4.46) und Gln. (4.53-4.56) auch für das Modellsystem Propan / NO_2 auftreten. Die Anteile dieser Teilreaktion an der Totaloxidation von Propan $An_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{NO}_x}$ mit Sauerstoff aus NO_2 errechnen sich gemäß Gln. (4.58-4.60).

$$An_{C_3H_8}^{NO} = \frac{r_{C_3H_8}^{NO_2 \rightarrow NO}}{r_{C_3H_8} \cdot A_{(O)}^{NO_2/O_2}} \quad (4.58)$$

$$An_{C_3H_8}^{N_2O} = \frac{r_{C_3H_8}^{NO_2 \rightarrow N_2O}}{r_{C_3H_8} \cdot A_{(O)}^{NO_2/O_2}} \quad (4.59)$$

$$An_{C_3H_8}^{N_2} = \frac{r_{C_3H_8}^{NO_2 \rightarrow N_2}}{r_{C_3H_8} \cdot A_{(O)}^{NO_2/O_2}} \quad (4.60)$$

Für das Modellsystem 300 ppm Propan / 300 ppm NO₂ ist der Faktor $A_{(O)}^{NO_2/O_2} = 1$. Es kann ausschließlich eine Oxidation mit Sauerstoff aus NO₂ erfolgen, da O₂ in der Atmosphäre nicht vorhanden ist. Für Sauerstoffgehalte von 10% und 80% ist $A_{(O)}^{NO_2/O_2}$ als Funktion der Temperatur in Abb. 4.41 dargestellt. Der Anteil des Propans, bei dem NO gemäß den Gln. (4.44) und (4.54) als Produkt entsteht, in Abb. 4.44 als Funktion der Temperatur aufgetragen. Der Anteil des Propan, bei dessen Totaloxidation N₂ gemäß Gln. (4.46) und (4.56) als Produkt entsteht, ist als Funktion der Temperatur in Abb. 4.45 aufgetragen.

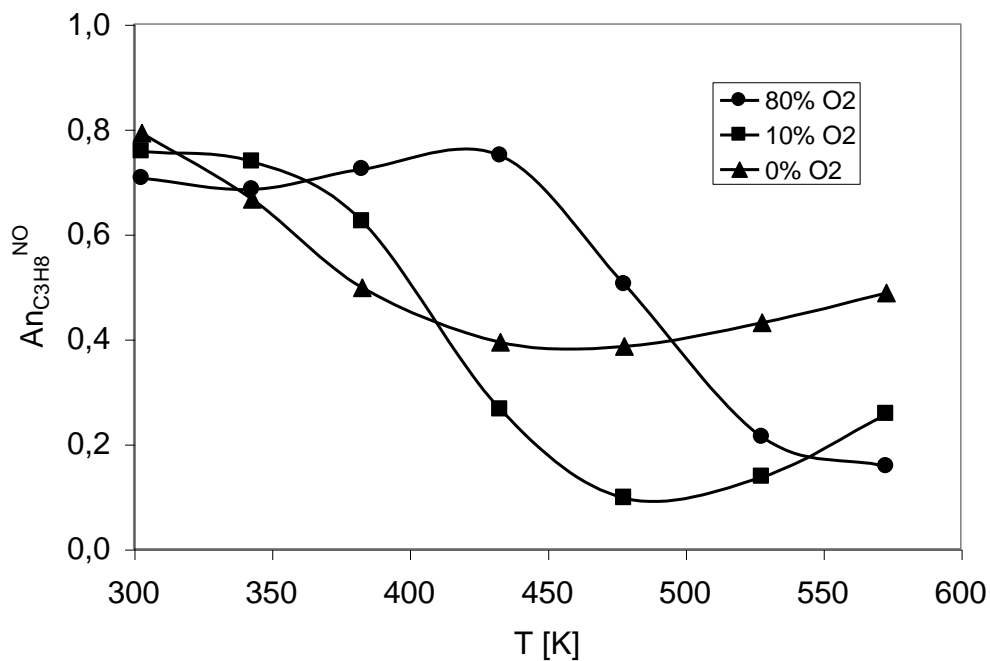


Abb. 4.44: $An_{C_3H_8}^{NO}$ als Funktion der Temperatur für die Totaloxidation von Propan.

$I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$, $x_{C_3H_8}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{NO_2}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{O_2}^0 < 100 \text{ ppm}$ (0%),
 $x_{O_2}^0 = 1 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (10%) und $x_{O_2}^0 = 8 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (80%)

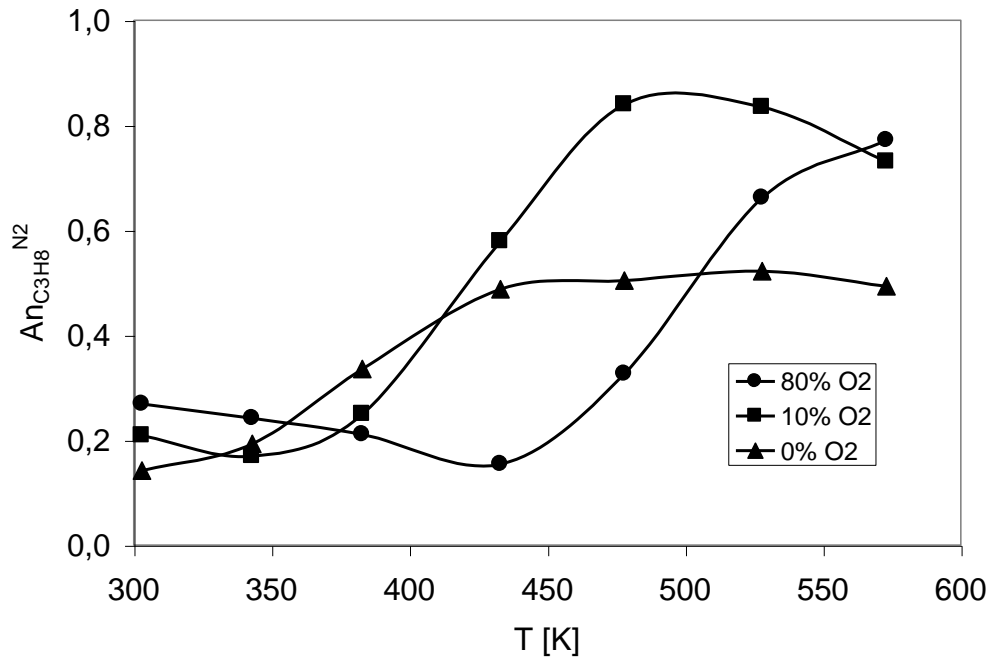


Abb. 4.45: $An_{C_3H_8}^{N_2}$ als Funktion der Temperatur für die Totaloxidation von Propan.
 $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$, $x_{C_3H_8}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{NO_2}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{O_2}^0 < 100 \text{ ppm}$ (0%),
 $x_{O_2}^0 = 1 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (10%) und $x_{O_2}^0 = 8 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (80%)

Es wird deutlich, daß bei geringen Temperaturen NO das überwiegende Produkt der NO_2 -Reduktion ist, während mit steigender Temperatur N_2 zu überwiegen beginnt. Je höher der Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre ist, bei um so höheren Temperaturen beginnt sich die Produktverteilung zugunsten von N_2 zu verändern. Die Deutung dieser Beobachtung gelingt wiederum mit den Erkenntnissen von Rodriguez [Rodriguez 2001], wonach Sauerstoffdefekte gemäß Gl. (4.39) und (4.40) mit NO_2 ausgeheilt werden. Bei einer hohen Konzentration von Defekten konnte Rodriguez nachweisen, daß N_2 bei der Ausheilung entsteht, bei geringerer Konzentration wird dagegen NO gebildet. Geht man davon aus, daß Sauerstoffdefekte gemäß Erkenntnissen von Henderson [Henderson 1997] durch eine thermisch aktivierte Reaktion von Adsorbaten mit der Unterlage gebildet werden, dann steigt die Konzentration dieser Defekte mit der Temperatur. Je höher der Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre ist, desto mehr Defekte werden mit Sauerstoff ausgeheilt. Die Temperatur, bei der eine Zersetzung von NO_2 gemäß Gl. (4.39) zu N_2 überwiegt, steigt daher an.

Für die Produktverteilung bei hohen Temperaturen geht aus Abb. 4.44 und Abb. 4.45 hervor, daß in Anwesenheit von Sauerstoff in der Atmosphäre der maximale Anteil

des gebildeten N_2 wesentlich höher ist, als in einer sauerstofffreien Atmosphäre. Dies wirkt zunächst paradox, läßt sich aber leicht deuten: NO entsteht als ein Produkt der Oxidation des Kohlenwasserstoffs mit NO_2 . NO ist jedoch kein gutes Oxidationsmittel für die photokatalysierte Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen. Die erzielbaren Quantenausbeuten liegen um Größenordnungen unter den mit O_2 oder NO_2 erreichbaren Werten. Anhand der Entfärbung von vorreduzierten Proben als Funktion der Zeit konnte in dieser Arbeit auch gezeigt werden, daß die Geschwindigkeit der Ausheilung von Sauerstoff-Fehlstellen qualitativ wie folgt vom Oxidationsmittel abhängt, (siehe Abb. 4.16): $NO_2 \gg O_2 \gg NO, N_2O$. Wenn jedoch O_2 in der Atmosphäre vorhanden ist, erfolgt mit hoher Quantenausbeute eine photokatalysierte Oxidation des NO gemäß Gln. (4.61) und (4.62), vgl. dazu auch Kap. 4.5:



Die dabei gebildeten Spezies $NO_{2,\text{ads}}$ und $NO_{3,\text{ads}}$ sind am TiO_2 chemisorbiert und stehen als Oxidationsmittel zur Totaloxidation des Kohlenwasserstoffs erneut zur Verfügung. Ist kein Sauerstoff in der Atmosphäre vorhanden, verhält sich das bei der Reaktion gebildete NO dagegen ähnlich wie ein Inertgas, da es nicht mehr oxidiert werden kann.

Da N_2 und NO die Hauptprodukte der photokatalysierten Reduktion von NO_2 sind, liegt es nahe, daß gemäß Gl. (4.48) auch N_2O gebildet wird. Der Anteil des Propan, bei dessen Totaloxidation N_2O gemäß Gln. (4.45) und (4.55) als Produkt entsteht, ist in Abb. 4.46 als Funktion der Temperatur aufgetragen. Zur Verdeutlichung reicht die Skalierung der Ordinate nicht bis Eins, da der Anteil von N_2O verglichen mit NO und N_2 gering ist.

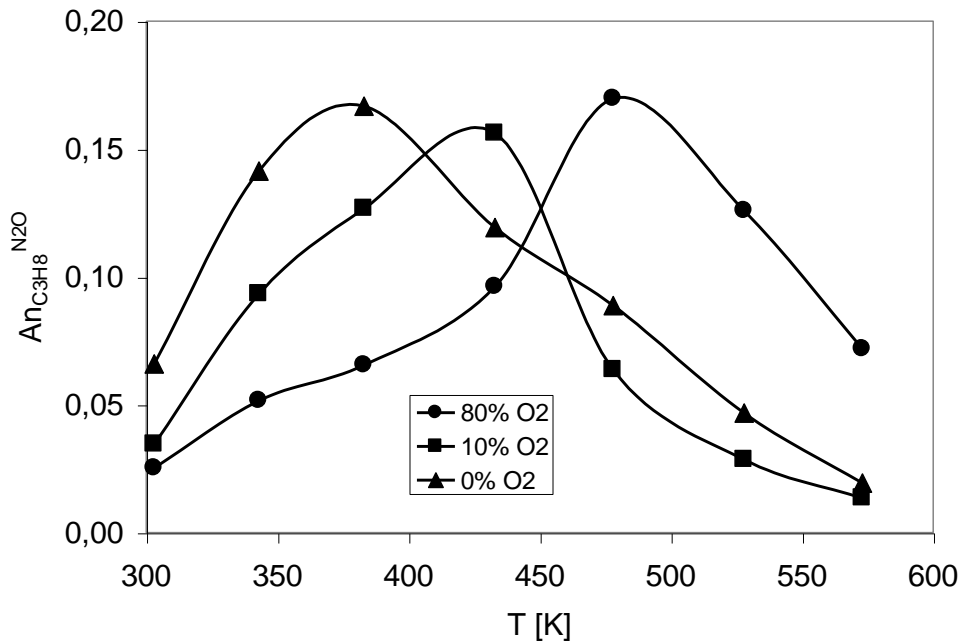


Abb. 4.46: $An_{C_3H_8}^{N_2O}$ als Funktion der Temperatur für die Totaloxidation von Propan.

$$I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2, \quad x_{C_3H_8}^0 = 300 \text{ ppm}, \quad x_{NO_2}^0 = 300 \text{ ppm}, \quad x_{O_2}^0 < 100 \text{ ppm (0\%)}, \\ x_{O_2}^0 = 1 \cdot 10^5 \text{ ppm (10\%)} \text{ und } x_{O_2}^0 = 8 \cdot 10^5 \text{ ppm (80\%)}$$

Der Reaktionsweg, bei dem N_2O als Produkt entsteht, durchläuft ein Maximum. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Oberflächenkonzentration von N_{ads} mit der Temperatur ansteigt, während die Oberflächenkonzentration von $NO_{x,\text{ads}}$ mit steigender Temperatur sinkt (siehe Kap. 4.5). Mit einer steigenden Oberflächenkonzentration von N_{ads} steigt die Geschwindigkeit einer Rekombination von NO_{ads} mit N_{ads} gemäß Gl. (4.48). Zu hohen Temperaturen hin nimmt die Bedeckung der TiO_2 -Oberfläche mit $NO_{x,\text{ads}}$ ab, so daß die Geschwindigkeit einer Rekombination gemäß Gl. (4.48) wieder zurückgeht. Es hat sich herausgestellt, daß die Quantenausbeuten der photokatalysierten Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit N_2O sehr gering sind (nicht dargestellt). Weiterhin ist die Geschwindigkeit der Ausheilung von vorreduzierten TiO_2 -Proben mit N_2O gering, verglichen mit NO_2 oder O_2 (s. o.). In diesen beiden Eigenschaften ähnelt sich das Verhalten von NO und N_2O . Im Gegensatz zu NO wird N_2O photokatalytisch in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre nur mit einer äußerst geringen Quantenausbeute zu $NO_{2,\text{ads}}$ oder $NO_{3,\text{ads}}$ oxidiert (nicht dargestellt). Während der Reaktion gebildetes N_2O nimmt daher quasi nicht mehr am Reaktionsgeschehen teil.

Für die Anwendung photokatalysierter Reaktionen in der Praxis sind einige der hier geschilderten Beobachtungen von besonderer Bedeutung. Mit O_2 als Oxidationsmittel ist das nutzbare Temperaturintervall einer Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen vergleichsweise gering. Bei hohen Temperaturen tritt eine Katalysatordesaktivierung durch Reduktion auf. Außerdem ändert sich die Produktverteilung der Totaloxidation zugunsten des giftigen CO. Durch Zugabe von Spuren an NO_2 kann das nutzbare Temperaturintervall zu hohen Temperaturen hin wesentlich erweitert werden. NO_2 verringert eine Katalysatordesaktivierung durch Reduktion bei hoher Temperatur, da es Sauerstoffdefekte effizient ausheilt. Wenn bei diesem Prozeß NO entsteht, wird es in Anwesenheit von O_2 photokatalytisch wieder zu NO_2 oxidiert und steht erneut zur Verfügung. Das Hauptprodukt der NO_2 -Reduktion ist bei hohen Temperaturen N_2 , siehe Abb. 4.45. Weiterhin kommt es durch die Zugabe von Spuren an NO_2 zu einer wesentlichen Verringerung von $S_{(CO)}$, d.h. es wird mehr CO_2 und weniger CO gebildet, als ausschließlich mit O_2 als Oxidationsmittel.

4.6.4 Selektive photokatalytische NO-Reduktion mit Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit von Sauerstoff in der Gasphase

Für die Modellsysteme mit der Zusammensetzung Kohlenwasserstoff / O_2 / NO_2 konnte gezeigt werden, daß bei der photokatalysierten Totaloxidation eines Kohlenwasserstoffs eine selektive Reduktion des NO_2 zu N_2 , N_2O und NO zu beobachten ist. Es wurde dabei deutlich, daß bei der Reaktion gebildetes NO in Anwesenheit von Sauerstoff an belichtetem TiO_2 gemäß Gln. (4.61) und (4.62) zu $NO_{2,ads}$ und $NO_{3,ads}$ oxidiert wird. Daher liegt es nahe, das Modellsystem Kohlenwasserstoff / O_2 / NO_2 abzuwandeln, indem NO_2 im Zulauf durch NO ersetzt wird. Kösters [Kösters 1999] und Bredemeyer [Bredemeyer 2001] haben für solche Modellsysteme bereits eine selektive katalytische Reduktion des NO nachgewiesen. Bisher war jedoch nicht zufriedenstellend geklärt, auf welchem Reaktionsweg diese Reduktion erfolgt. Nachfolgend soll eine Deutung für diese selektive Reduktion vorgenommen werden, basierend auf den Erkenntnissen aus den bisher diskutierten Modellsystemen. Analog Gl. (4.57) kann zunächst der Anteil der Totaloxidation eines Kohlenwasserstoffs definiert werden, der mit Sauerstoff aus NO erfolgt, siehe Gl. (4.63)

$$A_{(O)}^{NO/O_2} = \frac{2 \cdot r_{N_2} + r_{N_2O}}{2 \cdot r_{CO_2} + r_{CO} + r_{H_2O}} \quad (4.63)$$

$1 - A_{(O)}^{NO/O_2}$ beschreibt entsprechend den Anteil des Kohlenwasserstoffs, dessen Totaloxidation mit Sauerstoff aus O_2 -Molekülen erfolgt. Da N_2 nicht IR-aktiv ist, und deswegen analytisch nicht nachgewiesen wurde, muß die Geschwindigkeit der Bildung von N_2 analog Gl. (4.47) aus der Stickstoffbilanz errechnet werden, siehe Gl. (4.64):

$$r_{N_2} = 0,5 \cdot r_{NO} - (r_{N_2O} + 0,5 \cdot r_{NO_2}) \quad (4.64)$$

Der Anteil der Totaloxidation von Propan und Propen, der mit Sauerstoff aus NO erfolgt, ist analog zu Abb. 4.41 in Abb. 4.47 als Funktion der Temperatur für Sauerstoffgehalte von 10% und 80% dargestellt.

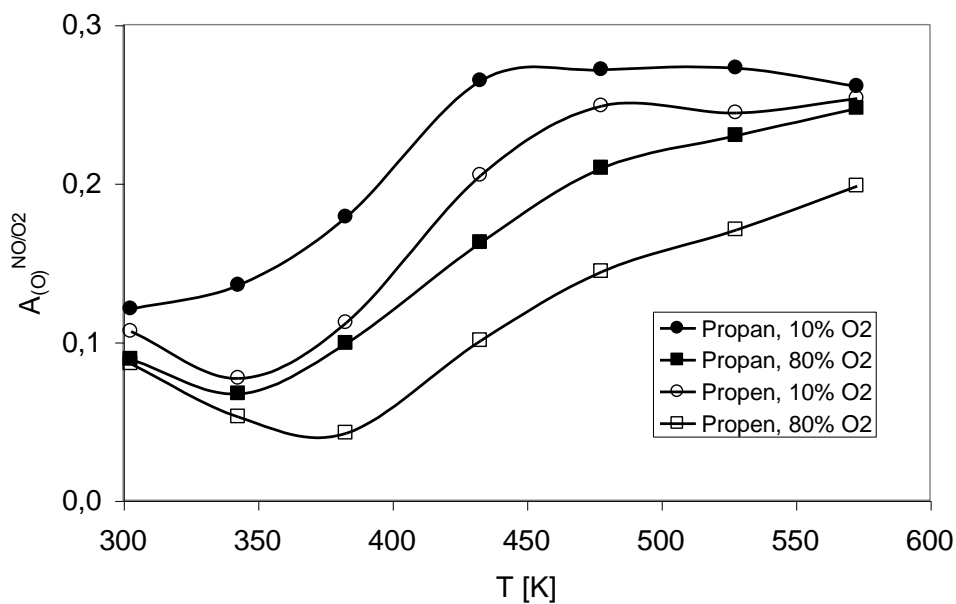
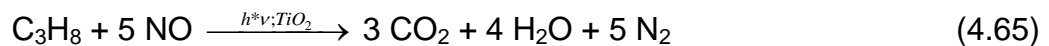


Abb. 4.47: $A_{(O)}^{NO/O_2}$ als Funktion der Temperatur für die Totaloxidation von Propan und Propen. $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$, $x_{C_3H_8}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{C_3H_6}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{NO}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{O_2}^0 = 1 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (10%) und $x_{O_2}^0 = 8 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (80%)

Von geringen Ausnahmen abgesehen, steigt der Anteil $A_{(O)}^{NO/O_2}$ mit der Temperatur und sinkt mit steigendem Sauerstoffpartialdruck. Der Grenzwert von $A_{(O)}^{NO/O_2}$ wird mit steigendem Sauerstoffpartialdruck bei höheren Temperaturen erreicht. Der maximale

Wert beträgt mit $A_{(O)}^{NO/O_2} = 0,27$ etwa die Hälfte des Wertes, der für den Anteil $A_{(O)}^{NO_2/O_2}$ für das analoge Modellsystem erreicht wird, bei dem sich NO_2 statt NO im Zulauf befindet, vgl. Abb. 4.41. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß in diesem Modellsystem NO zunächst gemäß den Gln. (4.61) und (4.62) mit Sauerstoff zu $NO_{2,ads}$ und/oder $NO_{3,ads}$ oxidiert wird, welche dann als Oxidationsmittel für die Totaloxidation des Kohlenwasserstoffs dienen. Für $A_{(O)}^{NO_2/O_2}$ werden doppelt so hohe Werte wie für $A_{(O)}^{NO/O_2}$ erreicht, da NO_2 doppelt soviel Sauerstoff wie NO enthält und nicht zunächst mit O_2 beispielsweise zu $NO_{2,ads}$ oxidiert werden muß. Eine Totaloxidation der Kohlenwasserstoffe gemäß Gl. (4.65) spielt für die Modellsysteme der Zusammensetzung Kohlenwasserstoff / NO / O_2 keine Rolle:



Messungen ergeben, daß Q_{Propan} mit NO als Oxidationsmittel in einer Stickstoffatmosphäre viele Zehnerpotenzen geringer ist (nicht dargestellt), als bei einer Oxidation mit NO_2 gemäß Gln. (4.44-4.46). Die Dissoziationsenergie des NO -Moleküls ist mit 631 kJ/mol hoch. Außerdem wird NO zwar photoadsorbiert, die Bedeckung ist jedoch im Vergleich zu $NO_{2,ads}$ und/oder $NO_{3,ads}$ geringer (siehe Kap. 4.5). Wie bereits erwähnt, heilt NO Sauerstoffdefekte in vorreduzierten Katalysatorproben nur sehr langsam aus, verglichen mit NO_2 (siehe Kap. 4.3). Diese Beobachtungen zeigen, daß NO im Vergleich zu NO_2 für die photokatalysierte Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen ein wesentlich schwächeres Oxidationsmittel ist.

Die Quantenausbeute der Totaloxidation von Propan als Funktion der Temperatur ist für das Modellsystem mit 300 ppm Propan, 300 ppm NO sowie 2%, 10% und 80% Sauerstoff im Zulauf in Abb. 4.48 dargestellt. Q_{Propan} durchläuft als Funktion der Temperatur ein Maximum, wie es auch für das analoge Modellsystem mit NO_2 im Zulauf gefunden wird, vgl. Abb. 4.42. Die Deutung der Ausbildung eines Maximums kann wiederum durch die Bildung und Ausheilung von Sauerstoffdefekten erfolgen, wie es bereits anhand der Modellsysteme Kohlenwasserstoff / O_2 oder Kohlenwasserstoff / NO_2 / O_2 dargestellt wurde.

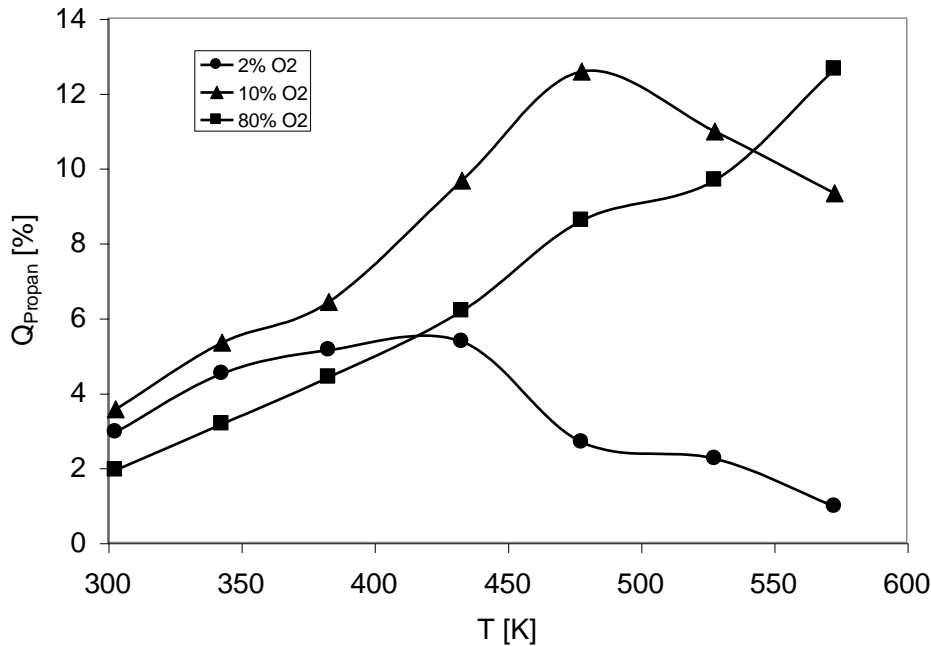


Abb. 4.48: Quantenausbeute der Totaloxidation von Propan als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffgehalts, $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$, $x_{\text{NO}}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{\text{O}_2}^0 < 100 \text{ ppm}$ (0%), $x_{\text{O}_2}^0 = 1 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (10%) und $x_{\text{O}_2}^0 = 8 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (80%)

Im Vergleich der Modellsysteme mit 300 ppm NO und 300 ppm NO₂ im Zulauf wird deutlich, daß die Absolutwerte von Q_{Propan} , sowie deren Abhängigkeit von der Temperatur einschließlich der Lage von $T_{Q_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{max}}}$ nahezu identisch sind. NO ist ebenso wie NO₂ in der Lage, eine Katalysatordesaktivierung bei hohen Temperaturen zu verhindern. Die Katalysatorproben absorbieren unter diesen Bedingungen kaum Licht im sichtbaren Wellenlängenintervall, verglichen mit Modellsystemen, die nur Sauerstoff als Oxidationsmittel enthalten (nicht dargestellt). Es wurde bereits mehrfach erwähnt, daß NO Sauerstoffdefekte nur sehr langsam ausheilt, verglichen mit NO₂ und O₂. NO kann also selbst nicht die Ursache für diese Beobachtung sein. Es spricht daher alles dafür, daß bei Anwesenheit von Sauerstoff in der Atmosphäre NO gemäß Gln. (4.61) und (4.62) zu NO_{x,ads} oxidiert wird (siehe auch Kap. 4.5). Eine Voraussetzung hierfür ist offenbar ein ausreichender Sauerstoffpartialdruck, denn aus Abb. 4.48 geht hervor, daß 300 ppm NO und 2% O₂ in der Atmosphäre nicht ausreichen, um eine Katalysatordesaktivierung oberhalb ca. 450 K zu verhindern. Q_{Propan} geht oberhalb 450 K zurück. Dies geht mit einer zunehmenden Lichtabsorption des Katalysators im sichtbaren Bereich einher (nicht dargestellt) und

kann daher als Desaktivierung durch Reduktion aufgefaßt werden. Für das Modellsystem der Totaloxidation von Propan mit ausschließlich 2% Sauerstoff liegt $T_{Q_{C_3H_8}^{\max}}$ jedoch bei nur ca. 350 K, vgl. Abb. 4.31. Die Zugabe von 300 ppm NO erweitert also auch in diesem Fall das nutzbare Temperaturintervall der photokatalysierten Totaloxidation zu hohen Temperaturen. Es ist jedoch anzunehmen, daß die Oxidation von NO gemäß Gln. (4.61) und (4.62) bei zunehmender Temperatur mit nur 2% O₂ in der Atmosphäre nicht mehr ausreichend schnell erfolgt. Ein durch Reduktion desaktivierter Katalysator ist offenbar nicht in der Lage, NO mit hinreichender Geschwindigkeit zu NO₂ zu oxidieren. Da es sich um eine photokatalysierten Reaktion handelt, wird sie durch eine Reduktion des TiO₂ beeinträchtigt. Reduziertes TiO₂ ist kein Halbleiter, sondern elektrisch leitend [Gmelin]. Die Voraussetzungen für eine Photokatalyse sind nicht mehr gegeben.

In Abb. 4.49 ist Q_{Propen} als Funktion der Temperatur für das Modellsystem Propen / NO / Sauerstoff aufgetragen. Qualitativ werden dieselben Zusammenhänge beobachtet, wie in Abb. 4.49 für das ansonsten analoge Modellsystem mit Propan dargestellt.

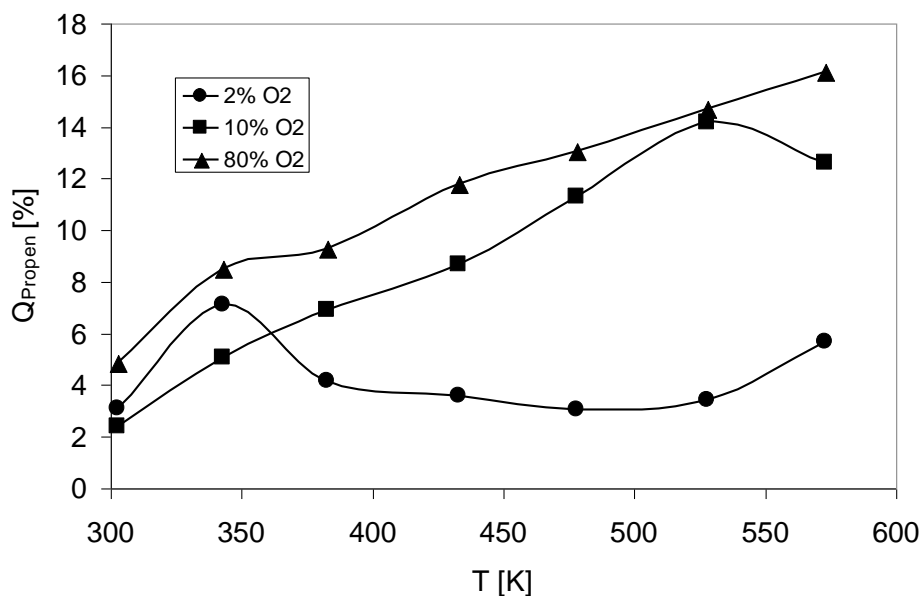


Abb. 4.49: Quantenausbeute der Totaloxidation von Propen als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffgehalts, $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$, $x_{\text{NO}}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{\text{C}_3\text{H}_6}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{\text{O}_2}^0 < 100 \text{ ppm}$ (0%), $x_{\text{O}_2}^0 = 1 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (10%) und $x_{\text{O}_2}^0 = 8 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (80%)

Die Produktverteilung der Reduktion von NO als Funktion der Temperatur ist für die Anwendung zur selektiven katalytischen Reduktion von NO_x von Interesse. In der Gasphase können das Edukt NO, sowie die Produkte NO_2 und N_2O nachgewiesen werden. Aus der Stickstoffbilanz gemäß Gl. (4.64) lässt sich die Geschwindigkeit der Bildung von N_2 berechnen. Qualitativ ähnelt die Produktverteilung als Funktion der Temperatur dem Modellsystem Kohlenwasserstoff / NO_2 / O_2 . Für das hier diskutierte Modellsystem Kohlenwasserstoff / NO / O_2 wurde jedoch eine andere Darstellungsform gewählt. In Abb. 4.50 und 4.51 sind die Quantenausbeuten der Bildung von N_2O und N_2 als Funktion der Temperatur für Propan und Propen dargestellt. Die Bildung von NO_2 ist unter den gewählten Bedingungen sehr gering und wird daher nicht gezeigt.

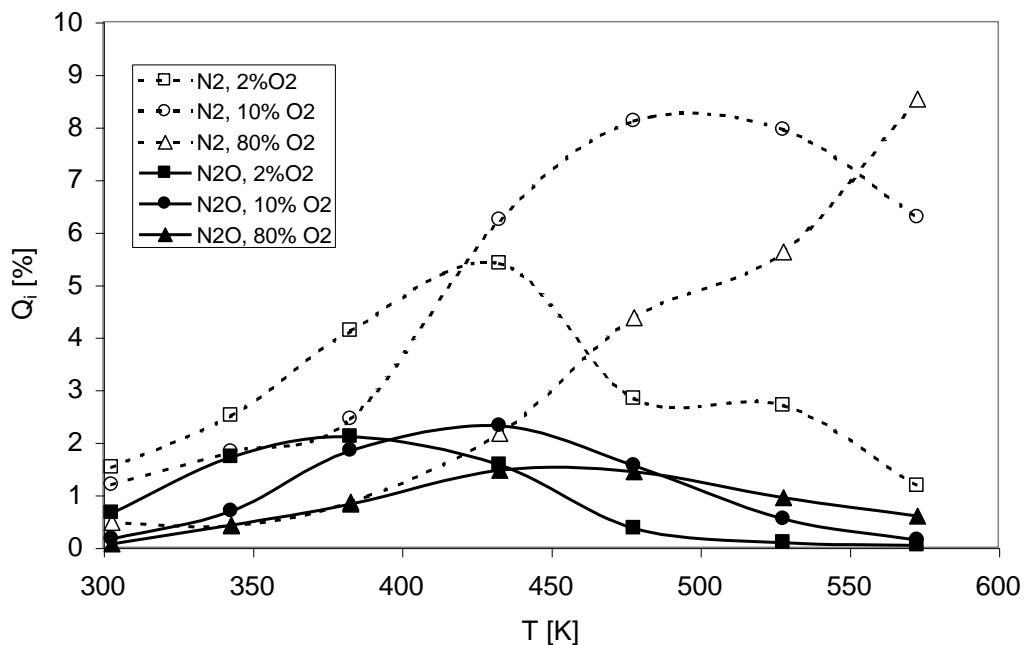


Abb. 4.50: Quantenausbeute der Bildung von N_2 und N_2O als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffgehalts mit Propan als Reduktionsmittel, $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$, $x_{\text{NO}}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{\text{O}_2}^0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ ppm}$ (2%), $x_{\text{O}_2}^0 = 1 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (10%) und $x_{\text{O}_2}^0 = 8 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (80%)

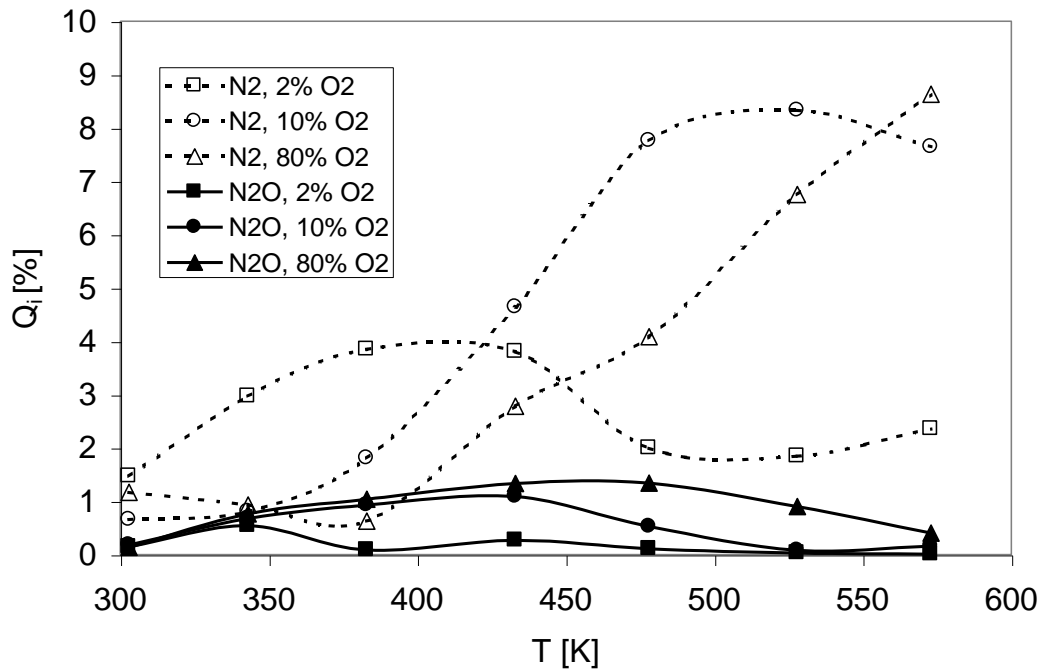


Abb. 4.51: Quantenausbeute der Bildung von N_2 und N_2O als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffgehalts mit Propen als Reduktionsmittel, $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$, $x_{NO}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{C_3H_6}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{O_2}^0 = 2 \cdot 10^4 \text{ ppm}$ (2%), $x_{O_2}^0 = 1 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (10%) und $x_{O_2}^0 = 8 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (80%)

Q_{N_2} durchläuft ein Maximum als Funktion der Temperatur. Die Lage von $T_{Q_{N_2}^{\text{max}}}$ hängt vom Sauerstoffpartialdruck in der Gasatmosphäre ab. Je höher der Sauerstoffgehalt, desto höher ist $T_{Q_{N_2}^{\text{max}}}$. Die Deutung dieser Beobachtung kann wiederum mit Hilfe der Ergebnisse von Henderson [Henderson 1997] und Rodriguez [Rodriguez 2001] erfolgen. Diese Deutung wurde bereits am Beispiel des Modellsystems Propan / NO_2 / Sauerstoff vorgetragen und soll daher hier nicht wiederholt werden. Q_{N_2O} durchläuft ebenfalls ein Maximum als Funktion der Temperatur. $T_{Q_{N_2O}^{\text{max}}}$ steigt mit steigendem Sauerstoffpartialdruck. Auch hierfür kann dieselbe Deutung herangezogen werden, die für die analoge Beobachtung am Beispiel des Modellsystems Propan / NO_2 / Sauerstoff vorgenommen wurde.

Mit der photokatalysierten Reduktion von NO und/oder NO₂ mit Kohlenwasserstoffen in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre steht eine Möglichkeit der selektiven NO_x-Reduktion zu N₂ im untersuchten Temperaturbereich zwischen 303 K und 573 K zur Verfügung. Sie basiert hauptsächlich auf den nachfolgend aufgeführten Besonderheiten:

- (1) NO₂ wird ausgezeichnet an TiO₂ adsorbiert. Die Oberflächenkonzentration von NO_{x,ads} ist selbst bei geringsten NO_x-Partialdrücken in der Gasphase sehr hoch. Auch bei hohen Sauerstoffpartialdrücken ist die Oberflächenkonzentration von NO_{x,ads} höher, als die von O_{x,ads}.
- (2) TiO₂ lässt sich relativ leicht reduzieren und photoreduzieren.
- (3) NO₂ ist ein sehr gutes Oxidationsmittel, es heilt Sauerstoffdefekte im TiO₂ sehr effizient aus. Dabei entstehen je nach Defektkonzentration N₂ oder NO. Ein Modell der Photokatalyse, das auf der Bildung und dem Ausheilen von Defekten basiert, wird hierdurch bestätigt.
- (4) Mit O₂ wird NO photokatalysiert mit hohen Quantenausbeuten zu NO_{2,ads} und / oder NO_{3,ads} oxidiert. Bei der Reaktion gebildetes NO wird ebenso oxidiert, wie dem System direkt im Zulauf zugeführtes NO.

4.7 Einfluß von Kugelmahlen auf die Eigenschaften von Katalysatorproben

Katalyse ist ein Oberflächenphänomen. Die umgesetzte Anzahl an Molen pro Zeiteinheit steigt daher mit der Vergrößerung der Oberfläche. Dies gilt auch für die Photokatalyse [Scheller 2001].

Um die Aktivität von Katalysatoren zu erhöhen, kann auch die Zahl der aktiven Zentren erhöht werden. Aktive Zentren sind oft Störungen im Kristallgitter, wie z.B. Versetzungen oder Leerstellen, die freie Valenzen besitzen und daher mit Molekülen aus der Gasphase in Wechselwirkung treten können. Dies kann u. a. durch Dotierung von Katalysatoren mit Fremdatomen erreicht werden. Eine Verringerung der Kristallitgröße, die Vergrößerung der BET-Oberfläche und die Veränderung der Oberfläche kann auch durch Kugelmahlen erfolgen. TiO_2 kann durch Kugelmahlen sogar einer Phasenumwandlung unterliegen, wobei eine Hochdruckmodifikation entsteht, die in der $\alpha\text{-PbO}_2$ -Struktur kristallisiert [Bendeliani 1966]. Es soll daher geprüft werden, wie sich die Mahldauer auf die Struktur und die katalytische Aktivität von TiO_2 auswirkt. Ausgangsprodukte für die Probenherstellung waren sowohl Rutil (Acros, 99,5 %), als auch Anatas (Acros, 99 %). Die Proben wurden mit einer Kugelmühle Spex 8000 in einem Korund-Mahlbecher mit einer Korund-Kugel trocken an der Luft gemahlen. Die Mahldauer betrug zwischen 30 Minuten und 4 Stunden. Ergänzend wurden Proben in flüssigem Stickstoff gemahlen.

Die Bestimmung der Kristallitgröße erfolgte durch Röntgenbeugung (XRD) und Elektronenmikroskopie (TEM). Weiterhin wurde die BET-Oberfläche der Proben bestimmt. Die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften erfolgte mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), Elektronenspinresonanz (ESR / EPR) und durch die Bestimmung der diffusen Reflexion. Die katalytische Aktivität der Proben wurde anhand der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre untersucht. Für diese Experimente wurde der Versuchsaufbau genutzt, wie in Kap. 3.1 beschrieben.

In Abb. 4.52 ist die BET-Oberfläche und die mittlere Kristallitgröße der Anatas- und Rutilproben als Funktion der Mahldauer aufgetragen. Die Kristallitgröße wurde aus der Verbreiterung von Röntgenlinien ermittelt und durch Elektronenmikroskopie bestätigt, siehe hierzu [Indris 2005].

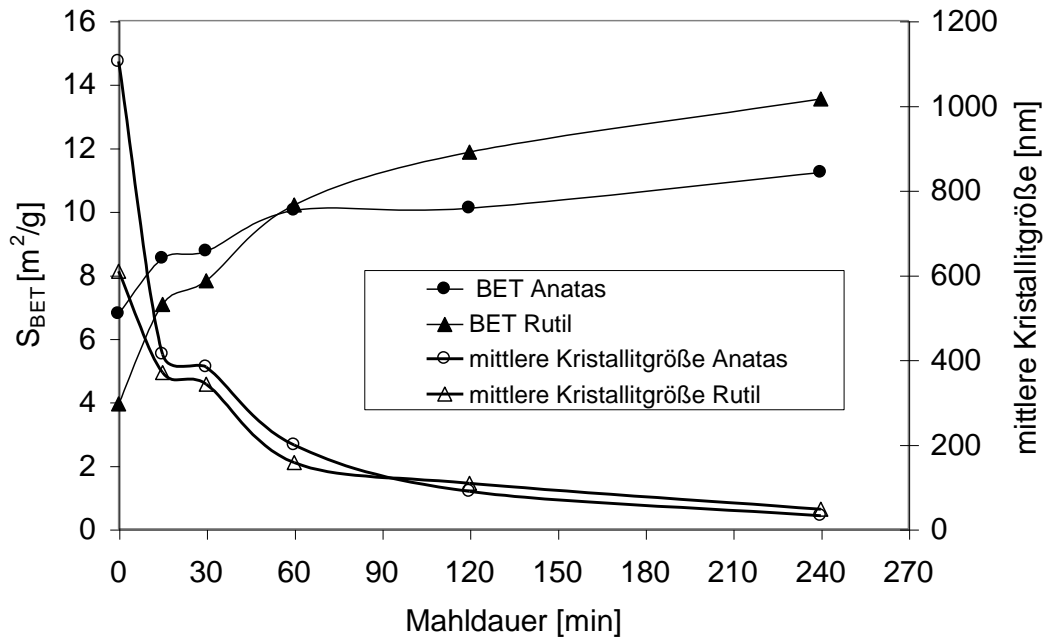


Abb. 4.52: BET-Oberfläche und mittlere Kristallitgröße der Anatas- und Rutilproben als Funktion der Mahldauer.

Die Kristallitgröße nimmt während des Mahlvorganges um mehrere Größenordnungen ab und erreicht nach vier Stunden für Anatas und Rutil einen Wert von ca. 30 nm. Die BET-Oberfläche nimmt während des Mahlvorgangs jedoch nur um das Zwei- bis Dreifache zu. Diese Zunahme ist deutlich geringer, als aus Abnahme der Kristallitgröße erwartet. Die Ursache hierfür dürfte die Bildung von Agglomeraten während des Mahlvorgangs sein. Die gemahlene Proben besitzen eine graue Färbung, d.h. sie absorbieren Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich. Um dies zu charakterisieren, wurde die diffuse Reflexion als Funktion der Lichtwellenlänge im Intervall zwischen 300 nm und 520 nm aufgezeichnet. In Abb. 4.53 ist der Absorptionskoeffizient α als Funktion der Wellenlänge von Anatas- und Rutilproben für ungemahlene Material, 30 Minuten Mahldauer und 240 Minuten Mahldauer beispielhaft dargestellt. Mit zunehmender Mahldauer nimmt die Lichtabsorption im sichtbaren Wellenlängenbereich zu.

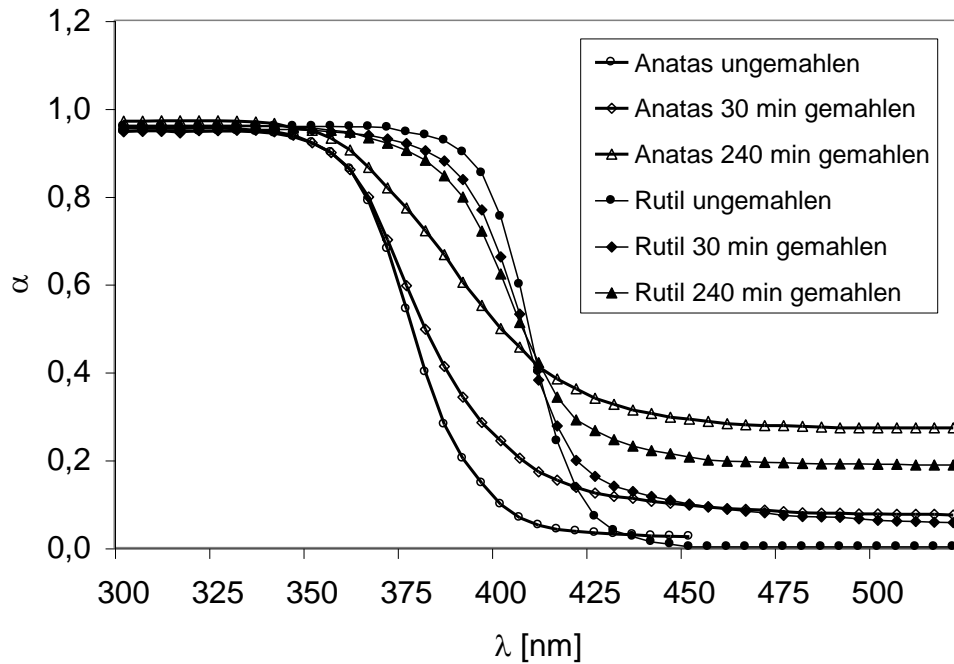


Abb. 4.53: Absorptionskoeffizient α als Funktion der Lichtwellenlänge λ in Abhängigkeit von der Mahldauer für Rutile und Anatas.

Ein Schwerpunkt der Entwicklung von Photokatalysatoren besteht darin, Licht mit einer Energie kleiner als der Bandlücke von TiO_2 für die Photokatalyse nutzbar zu machen. Damit könnte Sonnenlicht effektiver für die Photokatalyse genutzt werden, denn die spektrale Strahlungsverteilung des Sonnenlichts auf dem Erdboden weist nur einen geringen Anteil von Licht mit einer Wellenlänge kleiner als 400 nm auf, wie es zur Aktivierung etwa von Anatas mit einer Bandlücke von 3,2 eV erforderlich ist. Eine solche Lichtabsorption im Bereich sichtbarer Wellenlängen kann mit dem Kugelmahlen von Anatas, ebenso wie von Rutile, erreicht werden. Als Ursache für die Absorption von Photonen einer Energie kleiner der Energiedifferenz zwischen Valenzband und Leitungsband ΔE_{TiO_2} wurde die Bildung von Farbzentren und/oder Ti^{3+} -Ionen vermutet. Um dies zu prüfen, wurden die Proben mit Elektronenspinresonanz untersucht. Tatsächlich konnte dabei mit zunehmender Mahldauer eine Zunahme des Ti^{3+} -Signals festgestellt werden. Durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurde die Bildung von Ti^{3+} bestätigt [Indris 2005]. TiO_2 unterliegt während des Mahlvorgangs also einer Reduktion gemäß Gl. (4.66):



Trägt man das ESR-Signal als Funktion des Absorptionskoeffizienten des TiO_2 bei 520 nm $\alpha_{\text{TiO}_2}^{520\text{nm}}$ auf, ergibt sich der in Abb. 4.54 beispielhaft für Rutil dargestellte Zusammenhang. Die Lichtabsorption im sichtbaren Bereich korreliert direkt zum Signal von Ti^{3+} . Damit wird die Annahme bestätigt, daß die Lichtabsorption bei $\lambda = 520$ nm durch eine Reduktion des TiO_2 hervorgerufen wird.

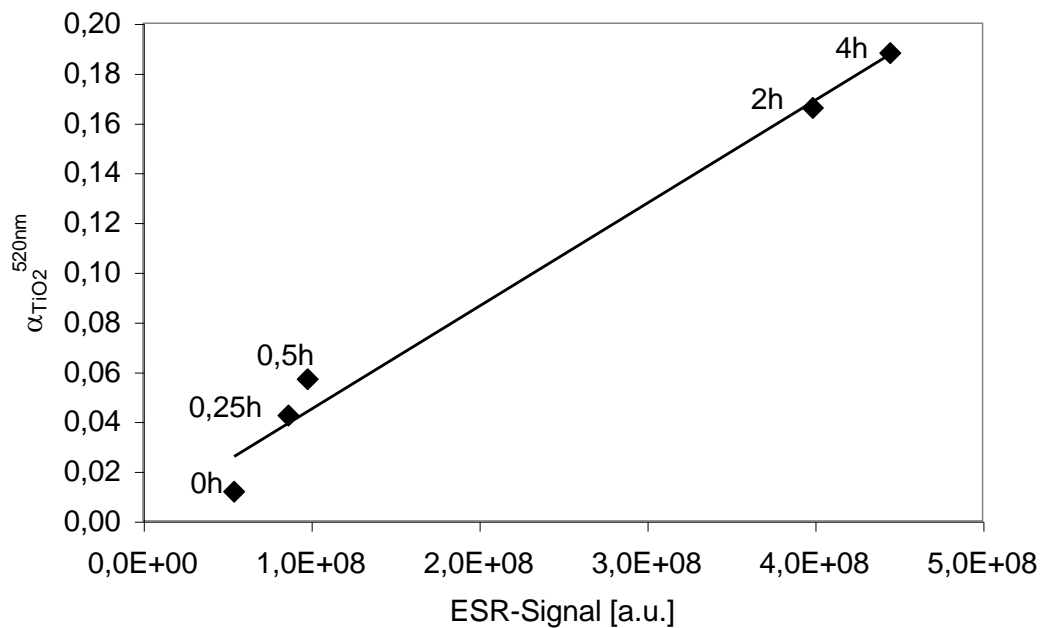


Abb 4.54: Absorptionskoeffizient $\alpha_{\text{TiO}_2}^{520\text{nm}}$ von Rutil bei $\lambda = 520$ nm als Funktion des ESR-Signals für kugelmahlene Katalysatorproben, Mahldauer in [h].

Verglichen mit den in der Literatur beschriebenen Verfahren, wie der Adsorption organischer Farbstoffmoleküle am TiO_2 (z.B. [Serpone 2007]), der Dotierung mit Kationen wie V, Cr, Mn, Fe und Ni [Anpo 2003] oder Anionen wie C [Kisch 2007b], N [Serpone 2008] [Kisch 2007a] oder S [Plumb 2007], handelt es sich beim Kugelmahlen um eine vergleichsweise einfache Methode, eine Lichtabsorption des TiO_2 im sichtbaren Wellenlängenbereich zu erzeugen. Es soll daher geprüft werden, ob Licht einer Wellenlänge > 400 nm zur Aktivierung solcher Proben genutzt werden kann. Die Proben wurden hierzu mit Licht eines Wellenlängenintervalls von ca. 10 nm um eine Wellenlänge von 437 nm herum belichtet. Die spektrale Strahlungsverteilung ist in Kap. 4.9, Abb. 4.67 dargestellt. Die Totaloxidation von Propen mit Sauerstoff diente als Modellreaktion, im Zulauf befanden sich 300 ppm Propen und 21 % Sauerstoff, Rest: Stickstoff. Im untersuchten Temperaturintervall zwischen 303 K und 433 K

konnte dabei eine Reaktion jedoch nicht beobachtet werden, obwohl der Volumenstrom von 200 ml/min auf 20 ml/min verringert wurde. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß die hier untersuchten Katalysatorproben aufgrund ihrer geringen BET-Oberfläche von ca. 10 m²/g im Vergleich zu Hombifine N (300 m²/g) auch bei polychromatischer Belichtung eine um etwa ein bis zwei Zehnerpotenzen geringere Quantenausbeute aufweisen. Die zu erwartende Reaktionsgeschwindigkeit an diesen Proben wäre also bei monochromatischer Belichtung ohnehin gering, da die realisierbare absorbierte Bestrahlungsstärke verglichen mit polychromatischer Belichtung gering ist. Die geringste nachweisbare Quantenausbeute kann aus dem Volumenstrom (20 ml/min) und der von der Probe absorbierten Bestrahlungsstärke in Verbindung mit einer Nachweisgrenze für Konzentrationsänderungen von CO₂ (als dem Produkt der Totaloxidation) von ca. 5 ppm abgeschätzt werden. Daraus ergibt sich eine Nachweisgrenze für $Q_{C_3H_6}^{437nm}$ von ca. 0,02 %. Wenn überhaupt eine Reaktion beobachtet werden kann, liegt deren Quantenausbeute also unter 0,02 %. Die Proben absorbieren also Licht im sichtbaren Bereich, was aber entweder kaum oder gar nicht zu einer Aktivierung des TiO₂ führt. Da sie nicht zur Aktivierung des TiO₂ beiträgt, wird die durch das Kugelmahlen hervorgerufene zusätzliche Lichtabsorption im Bereich sichtbarer Wellenlängen (siehe Abb. 4.52) nicht zur Berechnung der Quantenausbeuten mit polychromatischer Belichtung herangezogen. Dadurch würde die Vergleichbarkeit beeinträchtigt. Die spektrale Strahlungsverteilung der für die polychromatische Belichtung genutzten Lampe Philips HPA 1000/20 ist in Abb. 3.5 dargestellt. Mit dieser Lampe wurden alle nachfolgenden Experimente durchgeführt.

Die Quantenausbeute für die Totaloxidation von Propan, $Q_{C_3H_8}$, ist als Funktion der Mahldauer von Anatas in Abb. 4.55 dargestellt. $Q_{C_3H_8}$ durchläuft ein Maximum als Funktion der Mahldauer. Um den Einfluß der Vergrößerung der BET-Oberfläche mit zunehmender Mahldauer herauszurechnen, wurde in Abb. 4.56 die auf die BET-Oberfläche normierte Quantenausbeute $^{Anatas}Q_{C_3H_8}^{norm}$ [1/m²] als Funktion der Mahldauer aufgetragen.

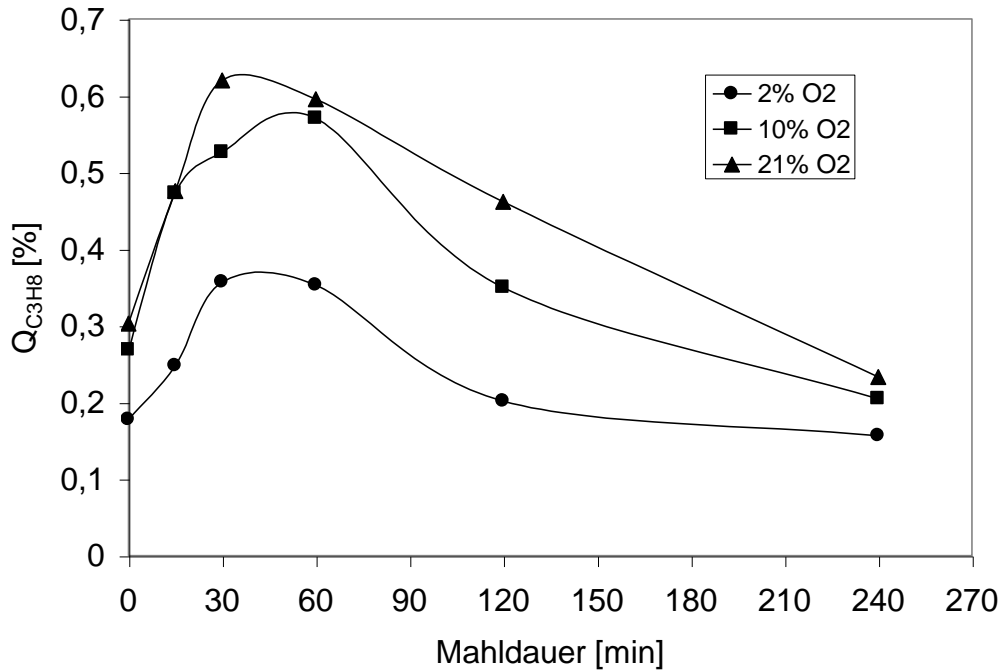


Abb. 4.55: $Q_{C_3H_8}$ als Funktion der Mahldauer von Anatas. $x_{C_3H_8}^0 = 300$ ppm, $x_{O_2}^0 = 2 \cdot 10^4$ ppm (2 %); $x_{C_3H_8}^0 = 300$ ppm, $x_{O_2}^0 = 1 \cdot 10^5$ ppm (10 %); $x_{C_3H_8}^0 = 300$ ppm, $x_{O_2}^0 = 2,1 \cdot 10^5$ ppm (21 %), Rest Stickstoff. $T = 433$ K.

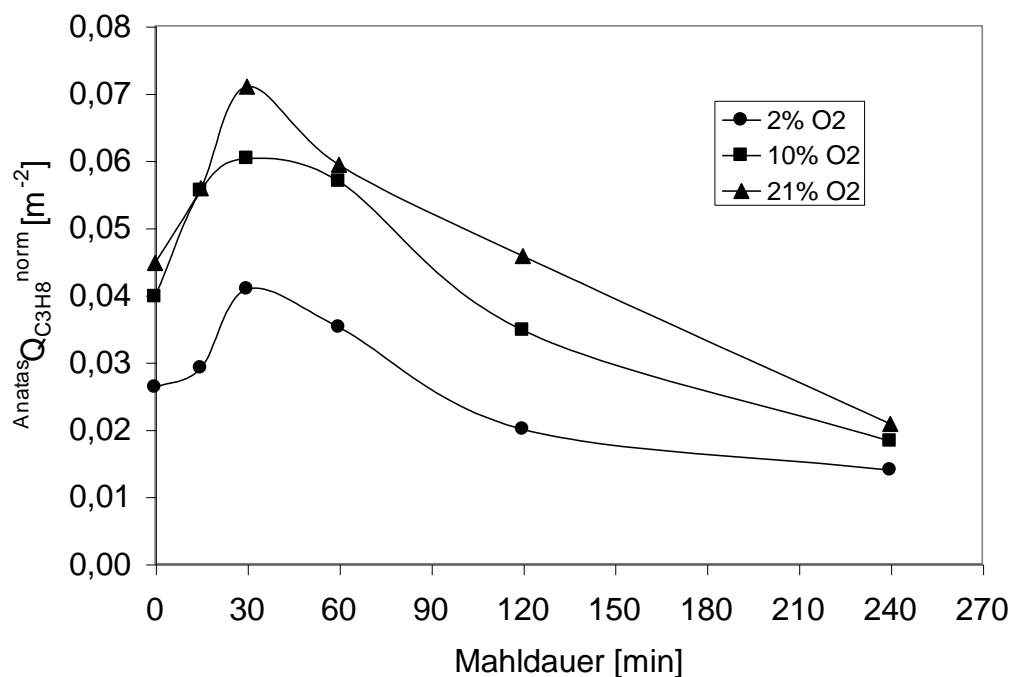


Abb. 4.56: $Anatas Q_{C_3H_8}^{norm}$ als Funktion der Mahldauer von Anatas. $x_{C_3H_8}^0 = 300$ ppm, $x_{O_2}^0 = 2 \cdot 10^4$ ppm (2 %); $x_{C_3H_8}^0 = 300$ ppm, $x_{O_2}^0 = 1 \cdot 10^5$ ppm (10 %); $x_{C_3H_8}^0 = 300$ ppm, $x_{O_2}^0 = 2,1 \cdot 10^5$ ppm (21 %), Rest Stickstoff. $T = 433$ K.

Die auf die BET-Oberfläche normierte Quantenausbeute $^{Anatas} Q_{C_3H_8}^{norm}$ durchläuft ebenfalls ein Maximum als Funktion der Mahldauer. Es kann daraus geschlossen werden, daß durch Kugelmahlen eine Aktivierung der Katalysatorproben möglich ist. Langes Mahlen führt dagegen zu einer Desaktivierung der Proben. Für die Rutilproben konnte anhand derselben Modellreaktion qualitativ derselbe Zusammenhang festgestellt werden (nicht dargestellt). Die Werte für $^{Rutil} Q_{C_3H_8}^{norm}$ erreichen dabei eine vergleichbare Größenordnung, wie die Werte für $^{Anatas} Q_{C_3H_8}^{norm}$. In Abb. 4.57 ist $^{Rutil} Q_{C_3H_8}^{norm}$ als Funktion des ESR-Signals von Ti^{3+} aufgetragen. Der Wert von $^{Rutil} Q_{C_3H_8}^{norm}$ durchläuft dabei ein Maximum als Funktion des ESR-Signals und somit des Anteils an Ti^{3+} in der Katalysatorprobe. Zunächst führt die Zunahme von Ti^{3+} und somit auch von Sauerstoffdefekten zu einer Aktivierung der Probe. Wird der Anteil an Ti^{3+} jedoch zu hoch, kommt es zu einer Desaktivierung.

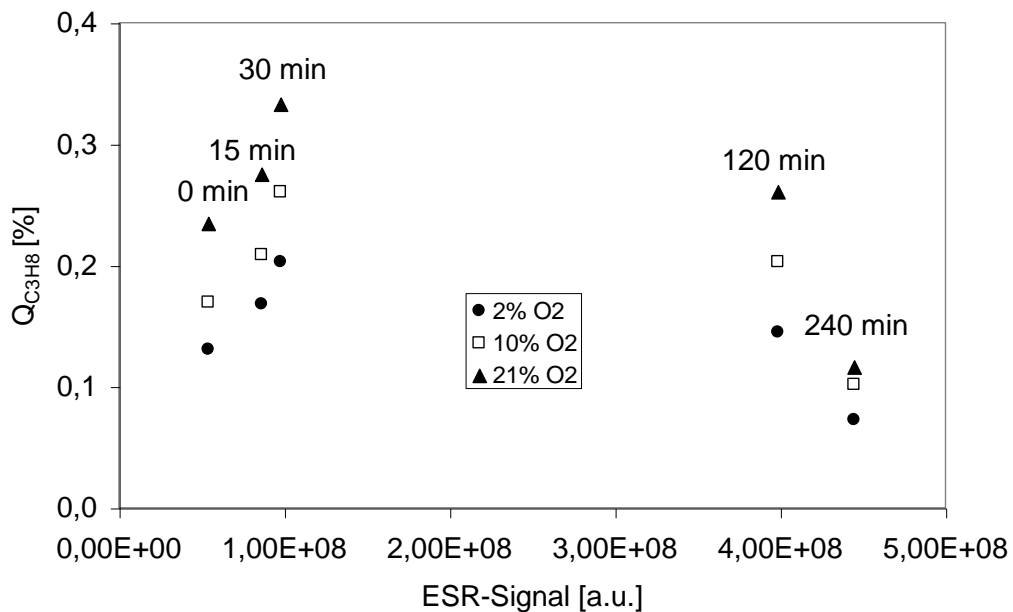


Abb. 4.57: $Q_{C_3H_8}$ als Funktion des ESR-Signals von Ti^{3+} in Rutil-Proben.

$x_{C_3H_8}^0 = 300$ ppm, $x_{O_2}^0 = 2 \cdot 10^4$ ppm (2 %); $x_{C_3H_8}^0 = 300$ ppm, $x_{O_2}^0 = 1 \cdot 10^5$ ppm (10 %); $x_{C_3H_8}^0 = 300$ ppm, $x_{O_2}^0 = 2,1 \cdot 10^5$ ppm (21 %), Rest Stickstoff.
 $T = 433$ K. Mahldauer [min].

Mit zunehmender Mahldauer werden zunehmend Ti^{3+} -Ionen und Sauerstoffdefekte gebildet, es erfolgt eine Reduktion des TiO_2 gemäß Gl. (4.66), siehe hierzu auch Abb. 4.54. Die Aktivierung des TiO_2 durch Kugelmahlen, wie auch dessen Desaktivierung bei langen Mahldauern, hängt daher wahrscheinlich mit der Zahl oder der

chemischen Natur der gebildeten Defekte zusammen. Proben, die in flüssigem Stickstoff gemahlen wurden, zeigen nach langer Mahldauer etwa doppelt so hohe Quantenausbeuten, verglichen mit an der Luft gemahlene Proben. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Defekte auch durch die thermische Belastung während des Mahlvorgangs gebildet werden.

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten photokatalysierter Reaktionen von der Temperatur und dem Partialdruck von Sauerstoff in der Gasphase hat sich herausgestellt, daß Katalysatorproben (Hombifine N) unter Reaktionsbedingungen reduziert werden können und dann Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich absorbieren (siehe Kap. 4.6.1). Eine anschließende Behandlung reduzierter Proben mit Oxidationsmitteln wie O_2 oder NO_2 führt zu deren Wiederoxidation, wobei die Lichtabsorption bei sichtbaren Wellenlängen zurückgeht (siehe Kap. 4.3). Durch das Überleiten von Oxidationsmitteln wie NO_2 oder O_2 über kugelmahlene Proben kann daher geprüft werden, ob durch das Kugelmahlen hervorgerufene Defekte ebenso ausgeheilt werden können. In Abb. 4.58 sind die Absorptionskoeffizienten als Funktion der Wellenlänge verschieden behandelte Katalysatorproben gegenübergestellt.

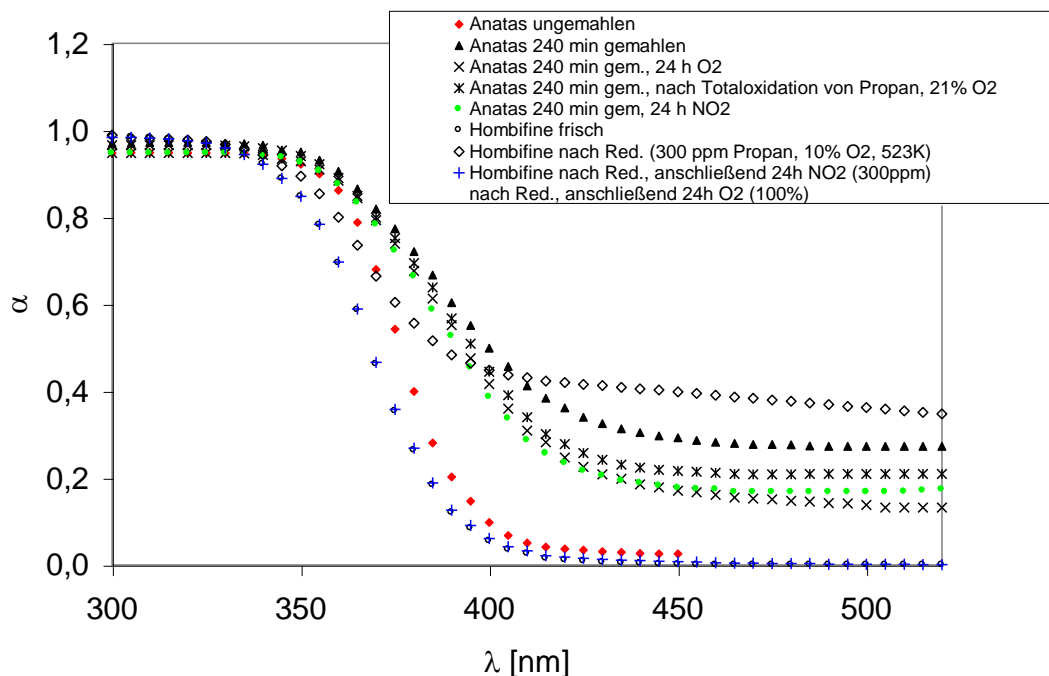
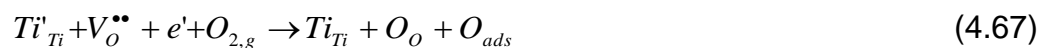


Abb. 4.58: Absorptionskoeffizient α verschiedener Katalysatorproben als Funktion der Lichtwellenlänge.

In Abb. 4.58 sind Proben von Hombifine N (Sachtleben GmbH, $S_{BET} = 300 \text{ m}^2/\text{g}$) und Proben des Anatas gegenübergestellt, der das Ausgangsprodukt für die Herstellung

von kugelmahlenden Proben ist (Acros BVBA, S_{BET} ca. $7 \text{ m}^2/\text{g}$). Sowohl Hombifine N, als auch der Anatas (Acros) zeigen im unbehandelten Zustand fast keine Lichtabsorption im sichtbaren Wellenlängenbereich. Eine solche Lichtabsorption wurde in dieser Arbeit unter zwei Bedingungen beobachtet. Hombifine N bildet unter reduzierenden Reaktionsbedingungen eine Lichtabsorption im sichtbaren Wellenlängenbereich aus (leere Rauten). Der Anatas (Acros) bildet eine ähnliche Lichtabsorption nach einer Mahldauer von 4 Stunden aus (gefüllte Dreiecke). Durch Überleiten einer Atmosphäre aus 300 ppm NO_2 in Stickstoff bei 303 K erreicht der Absorptionskoeffizient des unter Reaktionsbedingungen reduzierten Hombifine N wieder die Werte einer frischen Probe (blaue Kreuze). Auch das Überleiten von Sauerstoff für 24 h bei 303 K führt zu einer weitgehenden Annäherung des Absorptionskoeffizienten an den frischen Zustand (horizontale Balken). Durch Oxidationsmittel werden die gebildeten Sauerstoffdefekte offenbar ausgeheilt. Beim kugelmahlenden Anatas wurde ebenso versucht, die Defekte durch Überleiten von Oxidationsmitteln auszuheilen. Dabei stellte sich heraus, daß eine Temperatur von 303 K unpraktikabel lange Reaktionsdauern zur Folge hatte. Daher wurde eine Temperatur von 433 K gewählt. Sowohl das vierundzwanzigstündige Überleiten von 300 ppm NO_2 in N_2 (grüne Punkte), wie auch 100 % O_2 (Kreuze) führte nicht zu einem vollständigen Rückgang der Lichtabsorption im sichtbaren Wellenlängenbereich. Ein Teil der durch langes Kugelmahlen gebildeten Defekte kann offensichtlich durch die verwendeten Oxidationsmittel nicht oder nur sehr langsam ausgeheilt werden. Diese Beobachtung kann zur Deutung der Desaktivierung bei langen Mahldauern (vgl. Abb. 4.55 und 4.56) herangezogen werden. Sauerstoffdefekte, die durch Oxidationsmittel leicht ausgeheilt werden, können zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit photokatalysierter Oxidationsreaktionen führen, weil dabei in Umkehr von Gl. (4.66) atomarer Sauerstoff frei wird, der selbst ein starkes Oxidationsmittel ist, siehe Gl. (4.67):



Sauerstoffdefekte, die nicht gemäß Gl. (4.67) ausgeheilt werden können, tragen nicht positiv zur Photokatalyse bei, da der katalytische Kreis nicht geschlossen werden kann. Die Messung der Röntgenbeugung an den Proben legt nahe, daß die Ursache eine Phasenumwandlung an der Oberfläche sein könnte. Bei langen Mahldauern wird im Röntgendiffraktogramm eine zusätzliche Bande erkennbar [Indris 2005]. Amade

konnte durch Impedanzspektroskopie zeigen [Amade 2005], daß die elektrische Leitfähigkeit der TiO_2 -Proben mit zunehmender Mahldauer zunimmt. Es kann vermutet werden, daß die zunehmende Leitfähigkeit aufgrund der Reduktion des TiO_2 für die Photokatalyse nicht günstig ist, da die Defekte als Rekombinationszentren dienen und somit die Lebensdauer der Ladungsträger verringern. Eine weitere Beobachtung von Amade unterstützt diese Hypothese: Die Photoleitfähigkeit von TiO_2 im stationären Zustand bei $T = 573 \text{ K}$ durchläuft ein Maximum als Funktion der Bestrahlungsstärke. Die Abnahme der Photoleitfähigkeit bei hohen Bestrahlungsstärken läßt sich dadurch erklären, daß die TiO_2 -Probe unter Belichtung einer Photo-reduktion unterliegt (vgl. hierzu auch [Anpo 2003], [Somorjai 1978], [Yates 2003], [Juillet 1965]). Die Rekombination der durch Lichtabsorption gebildeten Ladungsträger erfolgt in reduziertem TiO_{2-x} deutlich schneller, was zu einer Abnahme der Photoleitfähigkeit führt. Es kann vermutet werden, daß eine schnellere Rekombination auch zu einer Verringerung der Quantenausbeute photokatalysierter Reaktionen führt.

Aus Abb. 4.58 kann noch eine weitere Erkenntnis abgeleitet werden: Auch unter den Bedingungen der photokatalysierten Totaloxidation von Propan mit Sauerstoff ($x_{\text{O}_2}^0 = 2,1 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (21%), $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 300 \text{ ppm}$, $T = 433 \text{ K}$) verringert sich der Absorptionskoeffizient des TiO_2 im Bereich sichtbarer Wellenlängen nach einigen Stunden Reaktionsdauer. Unter Reaktionsbedingungen stellt sich also ein Gleichgewicht zwischen dem Festkörper und der Gasphase ein, Sauerstoffdefekte wurden teilweise ausgeheilt. Zwar wurde in den hier vorliegenden Experimenten mehrere Stunden auf die Einstellung eines stationären Zustands gewartet, ob die hier ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten auch nach langen Standzeiten im Bereich von Monaten oder Jahren gültig bleiben, ist jedoch unsicher.

Die Vergrößerung der BET-Oberfläche durch Kugelmahlen von Rutil- und Anatas-Proben blieb letztlich hinter den Erwartungen zurück. Daher wurde versucht, die Erkenntnis, daß Kugelmahlen zu einer Aktivierung des TiO_2 führen kann, auf Materialien mit großer BET-Oberfläche zu übertragen. Hierzu wurden Proben von Hombifine N ($S_{\text{BET}} = 300 \text{ m}^2/\text{g}$) unter denselben Bedingungen gemahlen, wie die hier beschriebenen Rutil- und Anatas-Proben. Die BET-Oberfläche blieb dabei als Funktion der Mahldauer konstant, da dieses Material nach röntgenographischen Untersuchungen eine sehr geringe Kristallitgröße von ca. 10 nm aufweist. Die

Quantenausbeute als Funktion der Mahldauer für die Totaloxidation einfacher Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff ähnelt dabei qualitativ dem Verlauf in Abb. 4.56. Q_{KW} durchläuft ein Maximum bei einer Mahldauer um 30 min und nimmt zu hohen Mahldauern hin ab [Finger 2003]. Das Maximum der Quantenausbeute liegt jedoch nur ca. 15% über dem Wert von ungemahlenem Hombifine N, die Aktivierung durch Kugelmahlen ist also nicht stark ausgeprägt. Auch bei Hombifine N führt der Mahlvorgang zu einer Lichtabsorption der Proben im sichtbaren Wellenlängenbereich. Leider liegen keine Experimente zur Aktivierung dieses Materials mit Wellenlängen größer als 400 nm vor.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß Kugelmahlen zu einer Verringerung der Kristallitgröße und zu einer Vergrößerung der BET-Oberfläche der TiO_2 -Proben führt. Zusätzlich kommt es mit zunehmender Mahldauer zu einer Reduktion des TiO_2 . Es werden Sauerstoffdefekte und Ti^{3+} -Ionen gebildet. Dies kann bei geringen Mahldauern zu einer Aktivierung der Proben führen, bei hohen Mahldauern jedoch zu einer Desaktivierung. Die Reduktion führt zu einer Lichtabsorption im Bereich sichtbarer Wellenlängen. Kugelmahlen ist eine einfache Methode, dieses wesentliche Entwicklungsziel von Photokatalysatoren zu erreichen. Es stellt sich jedoch heraus, daß die Katalysatorproben nicht oder nicht meßbar mit sichtbarem Licht aktiviert werden konnten. Eine mögliche Ursache hierfür könnte sein, daß nur Sauerstoffdefekte, die gemäß Gl. (4.67) unter Freisetzung eines O-Atoms ausgeheilt werden können für die Photokatalyse nutzbar sind. Gitterfehler, die Licht absorbieren und die Energie z.B. in Form von Gitterschwingungen abgeben oder gar als Rekombinationszentren für die durch Absorption von Lichtquanten erzeugten Ladungsträger dienen, haben auf die Photokatalyse einen hemmenden Einfluß. Schließlich muß berücksichtigt werden, daß sich der Absorptionskoeffizient des TiO_2 unter den Reaktionsbedingungen der Photokatalyse verändert (siehe z.B. Kap. 4.3). In reduktiver Umgebung können Sauerstoffdefekte gebildet werden, in oxidativer Umgebung werden sie ausgeheilt.

In der Literatur wird oft über Versuche berichtet, TiO_2 im Bereich sichtbaren Lichts absorbierend zu machen. Erste Versuche bestanden in der Adsorption von organischen Farbstoffen an TiO_2 , was jedoch zu deren Zerstörung geführt hat [Serpone 2007]. Es wird in der Literatur ebenfalls über die Dotierung von TiO_2 mit Kationen berichtet, die eine Verschiebung der Absorption des TiO_2 in den längerwelligen

Bereich in der Reihenfolge $V > Cr > Mn > Fe > Ni$ verursachen [Anpo 2003]. Schließlich wurde auch versucht, TiO_2 mit Anionen, beispielsweise N, C oder S zu dotieren [Kisch 2007a, Kisch 2007b], [Serpone 2007], [Plumb 2007], um eine Lichtabsorption für Wellenlängen größer als 400 nm zu erreichen. Eine Möglichkeit zur Dotierung mit Anionen stellt das gemeinsame Kugelmahlen von TiO_2 mit Stickstoff- oder Kohlenstoffquellen wie Hexamethylentetramin, Adamantan oder Ammoniumcarbonat mit einer nachfolgenden Kalzinierung an der Luft dar [Sato 2006]. Mit Schwefel dotiertes TiO_2 wurde durch gemeinsames Mahlen von TiO_2 mit elementarem Schwefel hergestellt [Plumb 2007]. Serpone konnte am Beispiel von N-dotiertem TiO_2 zeigen, daß die Lichtabsorption dieses Materials nicht auf eine Verringerung der Bandlücke zurückzuführen ist, sondern auf die Bildung von F-Zentren und/oder Ti^{3+} -Ionen [Serpone 2007]. Der experimentelle Beweis wurde von diesem Autor durch das Ausheilen der Defekte in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre unter Belichtung erbracht, was zu einem Rückgang der Absorption sichtbaren Lichts durch die Proben führte.

In Anbetracht der Tatsache, daß durch Defekte absorbiertes sichtbares Licht nicht oder kaum zu einer Aktivierung des TiO_2 führt und sich desweiteren während der Photokatalyse im TiO_2 eine Defektkonzentration einstellt, die auch von der Zusammensetzung der Gasphase abhängt, muß hinterfragt werden, ob die Erzeugung von Defekten im TiO_2 tatsächlich für die Entwicklung von mit sichtbarem Licht aktivierbaren Photokatalysatoren zielführend ist.

4.8 Einfluß der Bestrahlungsstärke auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Vor allem bei geringen Konzentrationen eines Stoffes in einem Gasstrom kann der Energieaufwand für die photokatalytische Umsetzung dieses Stoffes gering sein, verglichen mit rein thermisch aktivierten Katalysatoren. Für die rein thermisch aktivierte Katalyse muß der gesamte Massenstrom mindestens auf die Anspringtemperatur des Katalysators erwärmt werden. Auch die Photokatalyse benötigt eine Temperatur um 450 K für optimale Reaktionsgeschwindigkeiten (siehe Kap. 4.6). Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt jedoch nicht so stark von der Temperatur ab wie bei der rein thermisch aktivierten Katalyse. Die wirtschaftlichste Ausnutzung von Energie ergibt sich daher aus der Lösung des Zielkonflikts zwischen zur Erwärmung und zur Erzeugung von Licht notwendiger Energie und unter Berücksichtigung der Konzentration des umzusetzenden Stoffes in einem Gasstrom.

Der Strombedarf für die photokatalysierte Totaloxidation von 10 ppm Kohlenwasserstoffen im Zulauf einer Luftverflüssigungsanlage bei einem Volumenstrom von 100.000 m³/h und T = 353 K beträgt beispielsweise ca. 250 kW, wenn ein Lampenwirkungsgrad von $\eta = 0,2$ angenommen wird, wie er derzeit dem Stand der Technik entspricht. Ein Aufheizen des gesamten Volumenstroms auf die Anspringtemperatur (ca. 423 K) der besten verfügbaren thermisch aktivierten Oxidationskatalysatoren erfordert mit ca. 2300 kW etwa eine Zehnerpotenz mehr Energie. Auch für die Totaloxidation von 20 ppm Kohlenwasserstoffen im Abgas eines Zementwerkes wäre der Energieaufwand für die Photokatalyse wesentlich geringer als mit thermisch aktivierten Katalysatoren. Für die technische Anwendung der Photokatalyse erweisen sich bisher jedoch u. a. geringe Raumzahlen als wesentlicher Nachteil gegenüber der thermisch aktivierten Katalyse, da die Reaktionsgeschwindigkeit pro belichteter Fläche gering ist. Die Raumzahl D ist definiert als der Quotient aus Volumenstrom \dot{V} und Reaktorvolumen V_R , siehe Gl. (4.68)

$$D = \frac{\dot{V}}{V_R} \quad (4.68)$$

Großtechnische Photoreaktoren würden aufgrund der geringen realisierbaren Raumzahlen unpraktikabel groß. Die wichtigste Möglichkeit zur Erhöhung der Raumzahl ist die Erhöhung der vom Katalysator pro Flächeneinheit absorbierten Strahlungsleistung. Es ist daher zu prüfen, wie sich die Quantenausbeute photokatalysierter Reaktionen als Funktion der Bestrahlungsstärke verhält. Dafür werden in der

Photokatalyse bisher ungebräuchlich hohe absorbierte Bestrahlungsstärken bis zur Größenordnung von 1 kW/m^2 in die Untersuchungen mit einbezogen.

Herrmann [Herrmann 2005] berichtet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei auf den Reaktor eingestrahlten Strahlungsleistungen bis ca. 250 W/m^2 direkt proportional zur Strahlungsleistung ist. Oberhalb ca. 250 W/m^2 sei die Reaktionsgeschwindigkeit dagegen proportional zur Wurzel der Strahlungsleistung. Aufgrund der spektralen Strahlungsverteilung der verwendeten Lichtquelle und des Absorptionskoeffizienten des Katalysators als Funktion der Lichtwellenlänge werden nach Angaben dieses Autors 20% der eingestrahlten Leistung vom Katalysator absorbiert. Die Änderung in der Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Strahlungsleistung erfolgt demnach bei einer vom TiO_2 absorbierten Bestrahlungsstärke von 50 W/m^2 . Dieser Autor nimmt an, daß die Rekombination der Elektronen und Löcher im Volumen einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung in der Konzentration der Ladungsträger folgt, während die chemische Reaktion erster Ordnung in Licht sei. Bei hohen Bestrahlungsstärken soll die direkte Rekombination von Elektronen und Löchern gegenüber der Rekombination durch chemische Reaktion überwiegen, während bei geringen Bestrahlungsstärken die Rekombination durch chemische Reaktion dominiere. Diese Annahme erscheint etwas willkürlich, wenn man berücksichtigt, daß die Katalysatoroberfläche auch bei hohen Bestrahlungsstärken mit Zwischenprodukten in der Größenordnung einer Monoschichtkapazität bedeckt sein kann (siehe Kap. 4.4). Grätzel [Grätzel 1985] konnte durch Blitzlichtphotolyse an TiO_2 -Partikeln mit einem Durchmesser von 12 nm in wäßriger Lösung zeigen, daß die Rekombination bei hohen Bestrahlungsstärken einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung folgt. Die mittlere Lebensdauer der Elektronen-Loch-Paare liegt in der Größenordnung einer Nanosekunde. Bei geringen Bestrahlungsstärken folge die Rekombination einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, da die Löcher getrappt sind und somit weniger reaktiv seien. In diesem Fall wurde eine mittlere Lebensdauer der Elektronen-Loch-Paare von 30 ns ermittelt. Anhand der Messung von Relaxationskurven der Leitfähigkeit an TiO_2 -Einkristallen konnte Amade [Amade 2005] zeigen, daß die Leitfähigkeit von TiO_2 bei Raumtemperatur nach Einschalten oder Ausschalten des Lichts Einstellzeiten im Bereich von Stunden unterliegt. Knözinger [Knözinger 2005] berichtet ebenfalls über solch langsame Einstellprozesse bezüglich der Leitfähigkeit von belichteten TiO_2 -Proben. Er führt dies auf getrappte Elektronen und Defektelektronen zurück, die jedoch nur bei $T = 90 \text{ K}$ nachweisbar sind, nicht

jedoch bei $T = 298 \text{ K}$. Unter der Annahme, daß Elektronen und Löcher an der Oberfläche getrappt würden und unter Vernachlässigung der Rekombination im Volumen stellt Gerischer [Gerischer 1993] ein kinetisches Modell auf, wonach die Quantenausbeute photokatalysierter Reaktionen mit zunehmender Bestrahlungsstärke abnimmt. Experimente zur Abhängigkeit der Geschwindigkeit photokatalysierter Reaktionen von der Bestrahlungsstärke erscheinen in Anbetracht der nicht übereinstimmenden Aussagen in der Literatur sinnvoll.

Für diese Untersuchungen wurde der Versuchsaufbau nur geringfügig modifiziert. Die vom Katalysator absorbierte Bestrahlungsstärke wurde in einem ungewöhnlich großen Intervall über ca. zwei Zehnerpotenzen verändert. Sie betrug zwischen ca. 8 W/m^2 und ca. 650 W/m^2 . Dies wurde durch eine Veränderung des Abstandes zwischen Lichtquelle und Katalysatorplatte erreicht, der von ca. 2 m bis hin zu wenigen Zentimetern eingestellt wurde. Die Lichtquelle (Philips HPA 1000/20) verhält sich aufgrund des geringen Bogenabstandes von 21mm näherungsweise als Kugelstrahler. Die Bestrahlungsstärke $[\text{W/m}^2]$ eines Kugelstrahlers nimmt mit dem Quadrat des Abstandes ab, da die insgesamt durchstrahlte Fläche quadratisch proportional zum Abstand wächst. Die auf den Katalysator eingestrahlte Bestrahlungsstärke $[\text{W/m}^2]$ und die spektrale Strahlungsverteilung wurde mit einem Diodenarrayspektrometer (Dr. Gröbel UV-Elektronik) gemessen. Die IR-Strahlung der Lampe wurde mit einem Filter absorbiert. Eine Temperaturerhöhung im Gasraum und auf der Katalysatorplatte konnte auch bei sehr geringen Abständen zwischen Lichtquelle und Katalysatorplatte nicht festgestellt werden. Die Verfälschung der Ergebnisse durch den thermischen Einfluß der Lampe wurde somit vermieden.

Aus sehr hohen absorbierten Bestrahlungsstärken resultieren hohe Umsätze. Für die Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten ist dies problematisch, sofern die Eduktkonzentration unter den Wert sinkt, wo die Reaktion einem Geschwindigkeitsgesetz nullter Ordnung folgt (siehe Kap. 4.1). Daher wurde das Produkt aus der Katalysatorfläche $A \text{ [m}^2\text{]}$ und der pro Flächeneinheit absorbierten Bestrahlungsstärke $I_{\text{abs}} \text{ [W/m}^2\text{]}$ für diese Experimente konstant gehalten. Die Katalysatorfläche $A \text{ [m}^2\text{]}$ wurde umgekehrt proportional zur Bestrahlungsstärke $[\text{W/m}^2]$ gewählt, so daß die vom Katalysator absorbierte Lichtleistung $[\text{W}]$ für alle Experimente identisch war. Die für ein Experiment erforderliche Fläche wurde mit einem Zirkel auf dem gleichmäßig dick beschichteten Katalysatorträger markiert und der Rest des Katalysators entfernt.

Über dem Reaktor wurde eine Blende aus Aluminiumfolie in der Größe der Katalysatorfläche eingesetzt, so daß nur die tatsächlich vorhandene Katalysatorfläche belichtet wurde. Diese Maßnahme war bei der Anwesenheit von NO_2 in der Gasphase erforderlich, das in einer homogenen Photoreaktion zu NO und O_2 zerfallen kann (siehe Gl. 4.16). Die Reaktionsbedingungen wurden so gewählt, daß der Einfluß dieser homogenen Photoreaktion vernachlässigt werden kann.

Die Quantenausbeute der Totaloxidation von Propen und Propan in synthetischer Luft als Funktion der Bestrahlungsstärke für $T = 433 \text{ K}$ ist in Abb. 4.59 dargestellt.

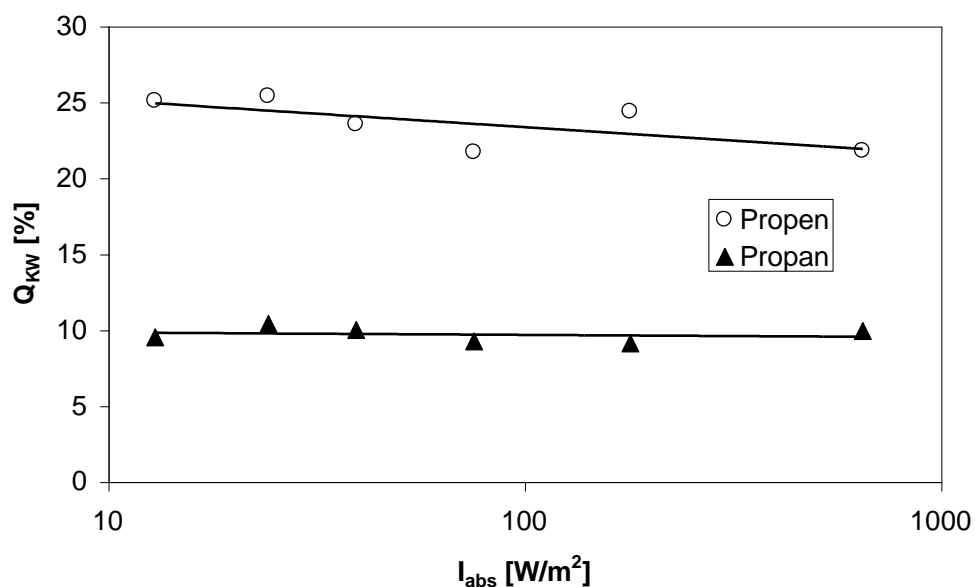


Abb. 4.59: Quantenausbeute der Totaloxidation von Propen und Propan als Funktion der Bestrahlungsstärke. $T = 433 \text{ K}$, $x_{\text{KW}}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{\text{O}_2}^0 = 2,1 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (21%), Rest Stickstoff

Die Quantenausbeute ist über das gesamte untersuchte Intervall unabhängig von der Bestrahlungsstärke. Auch die Produktverteilung (ca. 90% CO_2 und 10% CO) ändert sich nicht als Funktion der Bestrahlungsstärke. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist erster Ordnung in Licht, eine Abhängigkeit von der Wurzel der Bestrahlungsstärke kann nicht beobachtet werden. Dies gilt bis zu absorbierten Bestrahlungsstärken von ca. $650 \text{ W}/\text{m}^2$. Das ist mehr als das Zehnfache jenes Wertes, oberhalb dessen die Reaktionsgeschwindigkeit nach den Ergebnissen von Herrmann [Herrmann 2005] proportional zur Wurzel der Bestrahlungsstärke sein soll. Für die Zahl der aktiven Zentren ist offenbar die Geschwindigkeit der Bildung von Elektronen und Defekt-elektronen relevant, nicht die Geschwindigkeit von deren Rekombination. Möglicher-

weise spielt die Volumenrekombination gegenüber der Oberflächenrekombination bei dem genutzten oberflächenreichen TiO_2 mit einer mittleren Kristallitgröße von 10 nm keine wesentliche Rolle. Es ist aber auch denkbar, daß ausschließlich besonders langlebige, z.B. getrappte Elektronen und Löcher zur Quantenausbeute beitragen (vergleiche auch Kap. 4.9). Es erscheint sinnvoll, die Experimente mit Licht eines engen Wellenlängenintervalls zu wiederholen, jedoch sind mit dem vorhandenen Versuchsaufbau nur vergleichsweise geringe Bestrahlungsstärken realisierbar. Diese liegen deutlich unterhalb einer Schwelle von $I_{\text{abs}} = 50 \text{ W/m}^2$ und somit in einem Bereich, wo in der Literatur übereinstimmend eine direkte Proportionalität zwischen Bestrahlungsstärke und Reaktionsgeschwindigkeit beschrieben wird.

Um zu prüfen, ob der in Abb. 4.59 gezeigte Zusammenhang im gesamten untersuchten Temperaturbereich zwischen 303 K und 573 K gilt, wurde die Quantenausbeute der Totaloxidation von Propan und Propen mit Sauerstoff für eine hohe (650 W/m^2) und eine geringe (13 W/m^2) Bestrahlungsstärke als Funktion der Temperatur ermittelt, siehe Abb. 4.60. Um eine Katalysatordeaktivierung bei hohen Temperaturen zu vermeiden (siehe Kap. 4.3), betrug der Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre 80%. Der Anteil der bei Propen zu beobachtenden rein thermisch aktivierten Totaloxidation bei 573 K und 523 K (siehe Kap. 4.2) wurde von der Quantenausbeute subtrahiert.

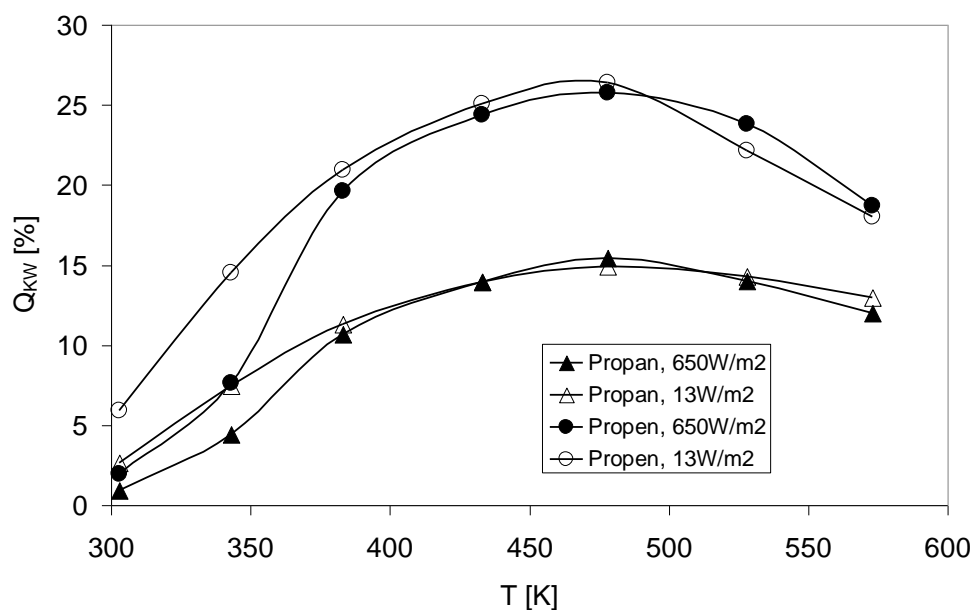


Abb. 4.60: Quantenausbeute der Totaloxidation von Propan und Propen als Funktion der Temperatur für $I_{\text{abs}} = 650 \text{ W/m}^2$ und $I_{\text{abs}} = 13 \text{ W/m}^2$, $x_{\text{KW}}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{\text{O}_2}^0 = 8 \cdot 10^5 \text{ ppm}$ (80%), Rest Stickstoff.

Im Temperaturintervall zwischen 383 K und 573 K ist die Quantenausbeute unabhängig von der absorbierten Bestrahlungsstärke. Für die Temperaturen von 303 K und 353 K ist jedoch eine Abweichung von diesem Zusammenhang zu erkennen. Die Abhängigkeit ist jedoch schwach, eine Erhöhung der Bestrahlungsstärke um den Faktor 50 führt näherungsweise zu einer Halbierung der Quantenausbeute. Experimente mit unterschiedlichen Anteilen an Kohlenwasserstoff (50 bis 1500 ppm) und Sauerstoff (2% bis 80%) im Zulauf zeigen, daß die schwache Abhängigkeit zwischen Q_{KW} und I_{abs} bei Temperaturen von 303 K und 353 K immer auftritt. Für Temperaturen oberhalb 383 K wurde diese Abhängigkeit unter keiner der gewählten Bedingungen gefunden (nicht dargestellt).

Um den Sonderfall bei Temperaturen unter ca. 383 K genauer untersuchen, wurde beispielhaft die Quantenausbeute der Totaloxidation von Propan und Propen als Funktion der Bestrahlungsstärke bei 303 K aufgenommen, siehe Abb. 4.61:

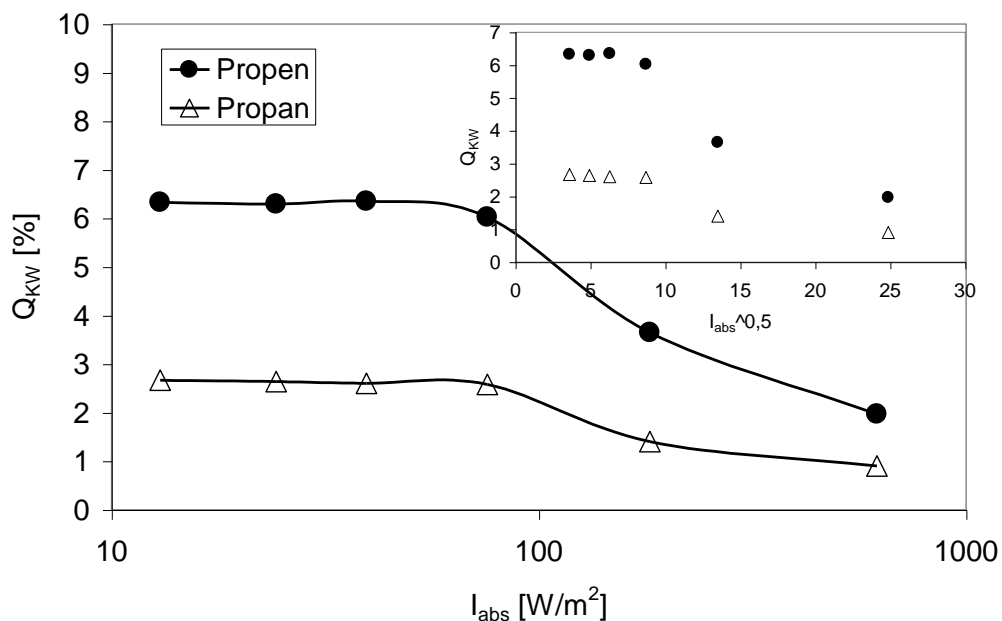
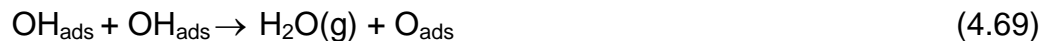


Abb. 4.61: Quantenausbeute der Totaloxidation von Propan und Propen als Funktion der absorbierten Bestrahlungsstärke. $T = 303$ K, $x_{KW}^0 = 300$ ppm, $x_{O_2}^0 = 8 \cdot 10^5$ ppm (80%), Rest Stickstoff. Eingebettet: Q_{Propan} als Funktion von $I_{abs}^{0,5}$

Es stellt sich heraus, daß die Quantenausbeute bei einer Temperatur von 303 K bis zu absorbierten Bestrahlungsstärken von ca. 70 W/m² unabhängig von der Bestrahlungsstärke ist, was mit Ergebnissen von Herrmann [Herrmann 2005] oder

Kleinschmidt [Kleinschmidt 2001] übereinstimmt. Zu höheren Bestrahlungsstärken sinkt Q_{KW} , jedoch nicht nach einer Funktion, die der Wurzel der Bestrahlungsstärke proportional ist, siehe Einbettungsgraphik in Abb. 4.61.

Die Ursache für die schwache Abhängigkeit zwischen Q_{KW} und I_{abs} bei Temperaturen von 303 K und 353 K kann mit den durchgeführten Experimenten nicht endgültig geklärt werden. Geht man von der Beobachtung aus, daß bei Reaktionstemperaturen unterhalb ca. 370 K die Adhäsion zwischen den Katalysatorkörnern stärker ist als bei Reaktionstemperaturen oberhalb ca. 370 K, erscheint es möglich, daß adsorbiertes Wasser eine Rolle spielt. Henderson [Henderson 1996] konnte anhand von TPD-Experimenten zeigen, daß an verschiedenen Oberflächen von Rutil-Einkristallen adsorbiertes Wasser bis zu einer Temperatur von ca. 390 K vollständig desorbiert. Dabei wurden Maxima bei ca. 270 K und ca. 330 K nachgewiesen. Durch Isotopenaustauschexperimente wurde gezeigt, daß bis 290 K molekular adsorbiertes Wasser desorbiert und im Intervall zwischen 290 K und 390 K eine Rekombination von OH_{ads} gemäß Gl. (4.69) zur Desorption von Wasser führt:



Für Temperaturen bis ca. 390 K ist bei Anwesenheit von Wasser also mit einer hydroxilierten TiO_2 -Oberfläche zu rechnen. Oberhalb 390 K ist nach Henderson Wasser je nach Vorbehandlung der Probe nicht oder nur noch in sehr geringer Menge an TiO_2 adsorbiert.

Eine Blockierung der Oberfläche mit Wasser kann die in Abb. 4.61 gezeigte Beobachtung jedoch nicht erklären. Die Bedeckung mit partiell oxidierten Zwischenprodukten ist bei dieser Temperatur besonders hoch (vgl. Kap. 4.4) und es bliebe auch offen, warum eine solche Blockierung von der Bestrahlungsstärke abhängt. Eine Beobachtung von Fujishima und Mitarbeitern zur Oberflächenbenetzung einer Rutil (110)-Oberfläche mit Wasser als Funktion der Bestrahlungsstärke kann jedoch zur Deutung herangezogen werden [Fujishima 1999]. Diese Autoren berichten, daß bei Bestrahlungsstärken oberhalb 200 W/m^2 eine Benetzung dieser eigentlich hydrophoben Oberfläche mit Wasser einsetze. Sie geben jedoch nicht an, ob es sich dabei um die eingestrahlte oder die vom TiO_2 absorbierte Bestrahlungsstärke handelt. Angaben zum Absorptionskoeffizienten des TiO_2 fehlen ebenso. Da die Experimente mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm durchgeführt wurden, kann man jedoch einen

Absorptionskoeffizienten größer als 50% annehmen. Die Benetzung erfolgt nach Ansicht der Autoren durch eine dissoziative Adsorption von Wasser an Sauerstoffdefekten, die durch Belichtung gebildet werden, z.B. gemäß Gl. (4.70):



Die Benetzung hänge vom Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre ab. Je höher der Sauerstoffgehalt, desto geringer sei die Benetzung mit Wasser unter Belichtung. Eine mit Wasser benetzte Oberfläche verliere zudem diese Eigenschaft nach dem Ausschalten des Lichtes um so schneller, je höher der Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase sei. Dies alles führen die Autoren darauf zurück, daß es eine Konkurrenz zwischen Sauerstoff und Wasser um die durch Licht gebildeten Sauerstoffdefekte gebe, die als aktive Zentren für die Adsorption beider Moleküle dienen. Dabei werde Sauerstoff fester an einem Defekt gebunden als OH^- (siehe auch [Wang 1995]). Dies wird unter anderem daraus abgeleitet, daß Sauerstoff die Defekte schneller ausheilt, als Wasser.

Die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Bestrahlungsstärke bei 303 K und 353 K könnte damit wie folgt gedeutet werden: Wenn eine photokatalysierte Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen durchgeführt wird, entsteht u.a. Wasser als ein Hauptprodukt. Adsorbiertes Wasser ist in relevanter Menge bis ca. 370 K auf der Oberfläche von TiO_2 nachweisbar [Henderson 1996]. Also wird auch das bei der Reaktion gebildete Wasser bis etwa zu dieser Temperatur am TiO_2 adsorbiert. Dieses Wasser konkurriert mit dem Oxidationsmittel Sauerstoff um Defekte, an denen es dissoziativ chemisorbiert wird. Die dabei gebildeten Oberflächenhydroxyle können unter Freisetzung von Wasser rekombinieren, siehe Gl. (4.69). Bei der Wechselwirkung eines Oberflächenhydroxyls mit einem Defektelektron kann sich auch ein OH-Radikal bilden, welches ein Oxidationsmittel ist, siehe Gln. (4.71) und (4.72):



Bei Anwesenheit von Wasser auf der Oberfläche des TiO_2 werden also andere Reaktionswege der Photokatalyse auftreten, als ohne Wasser, wo nur der Sauerstoff

aktiviert wird. Bei geringen Bestrahlungsstärken dominiert jedoch auch in Anwesenheit von Wasser die Aktivierung von Sauerstoff an Defekten [Wang 1995]. Die dissoziative Chemisorption von Wasser gewinnt erst bei höheren Bestrahlungsstärken an Bedeutung gegenüber der Aktivierung von Sauerstoff [Fujishima 1999]. Zwar können auch durch die Dissoziation von Wasser Oxidationsmittel gebildet werden, vgl. Gl. (4.70), jedoch liegt es nahe, daß dieser Mechanismus der Photokatalyse weniger effektiv ist als eine direkte Aktivierung von Sauerstoff. Oberflächenhydroxyle können z.B. gemäß Gl. (4.69) rekombinieren und benötigen im Vergleich zur Aktivierung von Sauerstoff einen zusätzlichen Ladungsträger und somit ein zusätzliches absorbiertes Lichtquant gemäß Gln. (4.71) und (4.72), um ein Oxidationsmittel wie OH_{ads}^{\bullet} zu bilden. Für Temperaturen oberhalb 383 K erwies sich die Quantenausbeute der Totaloxidation von Propan und Propen mit Sauerstoff im untersuchten Intervall zwischen $I_{abs} = 13 \text{ W/m}^2$ und $I_{abs} = 650 \text{ W/m}^2$ als unabhängig von der Bestrahlungsstärke. Am TiO_2 adsorbiertes Wasser spielt bei diesen Temperaturen für den Reaktionsweg vermutlich keine wesentliche Rolle.

Die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Bestrahlungsstärke wurde für das Modellsystem der Totaloxidation von Propan mit NO_2 in einer weiteren Versuchsreihe untersucht. Das Ergebnis für die wesentlichen Teilreaktionen ist für $T = 433 \text{ K}$ beispielhaft in Abb. 4.62 dargestellt. Im Gegensatz zur Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff sinkt die Quantenausbeute bei diesem Modellsystem grundsätzlich mit steigender Bestrahlungsstärke. Die Abhängigkeit ist relativ schwach, eine Erhöhung der absorbierten Bestrahlungsstärke von 8 W/m^2 auf 650 W/m^2 führt etwa zur Halbierung der Quantenausbeute der Totaloxidation von Propan. Dies ist im gesamten untersuchten Temperaturbereich zwischen 303 K und 573 K zu beobachten, der Einfluß von Wasser scheidet daher als Erklärung aus.

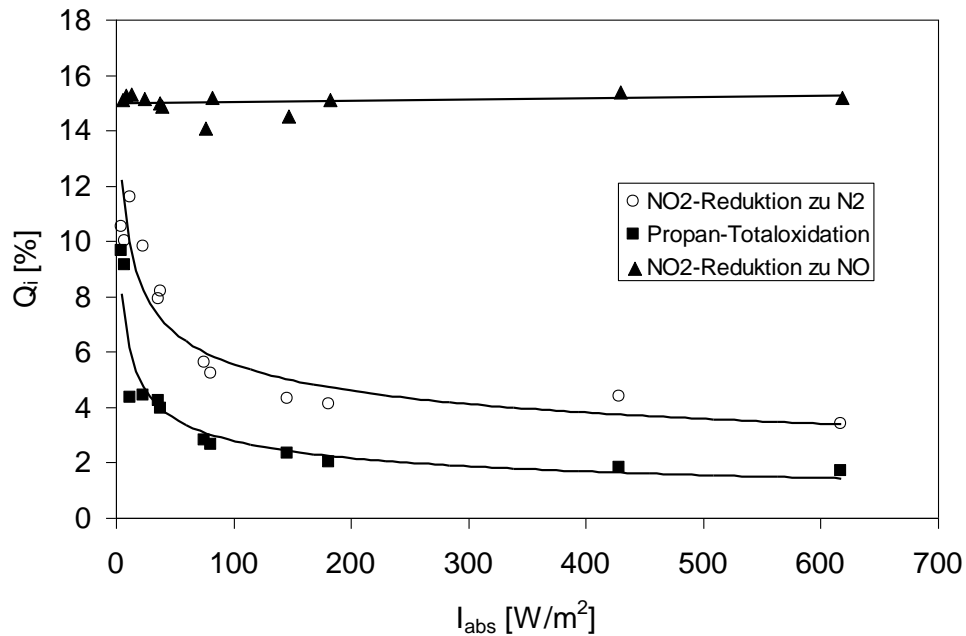


Abb. 4.62: Quantenausbeuten bei der Totaloxidation von Propan mit NO_2 als Funktion der Bestrahlungsstärke. $T = 433 \text{ K}$, $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 300 \text{ ppm}$; $x_{\text{NO}_2}^0 = 900 \text{ ppm}$, Rest: Stickstoff.

Aus dem Einlaufverhalten dieser Modellreaktion bis zum stationären Zustand läßt sich mit Hilfe der Stoffbilanz ableiten, daß die Katalysatoroberfläche im stationären Zustand bei 433 K sowohl mit partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen als auch mit adsorbierten Stickstoffoxiden bedeckt ist. Die Bedeckung kann in der Größenordnung einer Monoschichtkapazität liegen (siehe Kap. 4.4).

Als eines der quantitativ bedeutendsten partiell oxidierten Zwischenprodukte konnte Ethanol [Morwinski 2003] nachgewiesen werden. Zur Deutung der Abhängigkeit der Quantenausbeute von der absorbierten Bestrahlungsstärke kann die thermisch aktivierte Totaloxidation von Ethanol als Modell-Zwischenprodukt mit Sauerstoff und NO_2 herangezogen werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation von Ethanol als Funktion der Temperatur ist für beide Oxidationsmittel in Abb. 4.63 dargestellt:

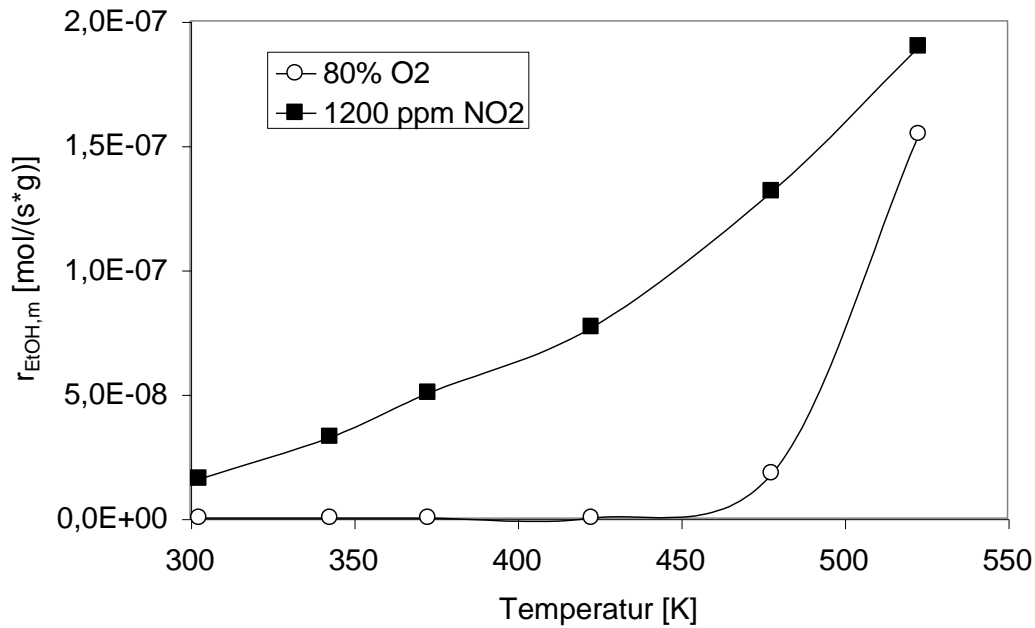


Abb. 4.63: Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation von Ethanol mit NO_2 sowie O_2 als Oxidationsmittel. $x_{\text{Ethanol}}^E = 250$ ppm, $x_{\text{NO}_2}^E = 900$ ppm; $x_{\text{Ethanol}}^E = 250$ ppm, $x_{\text{O}_2}^0 = 8 \cdot 10^5$ ppm (80%), Rest Stickstoff.

Mit Sauerstoff als Oxidationsmittel konnte eine thermisch aktivierte Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen erst oberhalb 150°C festgestellt werden (siehe Kap. 4.2), dies gilt ebenso für Ethanol. Mit NO_2 als Oxidationsmittel findet eine thermisch aktivierte Totaloxidation von Ethanol jedoch bei niedrigeren Temperaturen bis hin zur Raumtemperatur statt. Eine thermisch aktivierte Totaloxidation von Propan mit NO_2 konnte mit der verwendeten Analytik dagegen nicht festgestellt werden. Es liegt die Vermutung nahe, daß die in Abb. 4.62 gezeigte Abhängigkeit zwischen Q_{KW} und I_{abs} , für die Totaloxidation von Propan mit NO_2 auf eine thermisch aktivierte Reaktion von Zwischenprodukten wie Ethanol mit NO_2 zurückzuführen ist, da bei diesen Experimenten die Katalysatorfläche und damit die Katalysatormasse umgekehrt proportional zu I_{abs} [W/m^2] verringert wurde.

Die Bedeckung Θ der Oberfläche mit partiell oxidierten Komponenten hängt einerseits von deren Bildungsgeschwindigkeit, andererseits von deren Abbaugeschwindigkeit ab. Die Bildung erfolgt ausschließlich photokatalytisch und an freien Plätzen, während der Abbau partiell oxidierten Produkte photokatalytisch und thermisch erfolgen kann.

Man kann daher ansetzen:

Zeitliche Änderung

der Bedeckung = Bildung - Abbau therm. - Abbau photokat.

$$\frac{d\Theta}{dt} = (1 - \Theta) \cdot \gamma_1 - \alpha \cdot \Theta \cdot \gamma_2 - \beta \cdot \Theta \cdot \gamma_1 \quad (4.73)$$

α ist hierbei der Anteil des thermisch und β der Anteil mit Licht aktivierten Abbaus von Zwischenprodukten, γ_1 ist die Geschwindigkeit der photokatalysierten Reaktionen und γ_2 die Geschwindigkeit der thermisch aktivierten Reaktionen. Umstellen ergibt:

$$\frac{d\Theta}{dt} = \gamma_1 - \Theta(\gamma_1 + \alpha \cdot \gamma_2 + \beta \cdot \gamma_1) \quad (4.74)$$

Bei konstantem α , β und festem γ_1 und γ_2 handelt es sich hierbei um eine inhomogene Differentialgleichung, deren Lösung für $\Theta = 0$ bei $t=0$ mit $B = (\gamma_1 + \alpha \cdot \gamma_2 + \beta \cdot \gamma_1)$ lautet:

$$\Theta(t) = \frac{\gamma_1}{B} (1 - e^{-Bt}) \quad (4.75)$$

Mit $\gamma_1 = 0,0094$ und $B = 0,009$ ergibt sich der in Abb. 4.64 gezeigte Verlauf, zum Vergleich sind die Meßwerte aufgetragen.

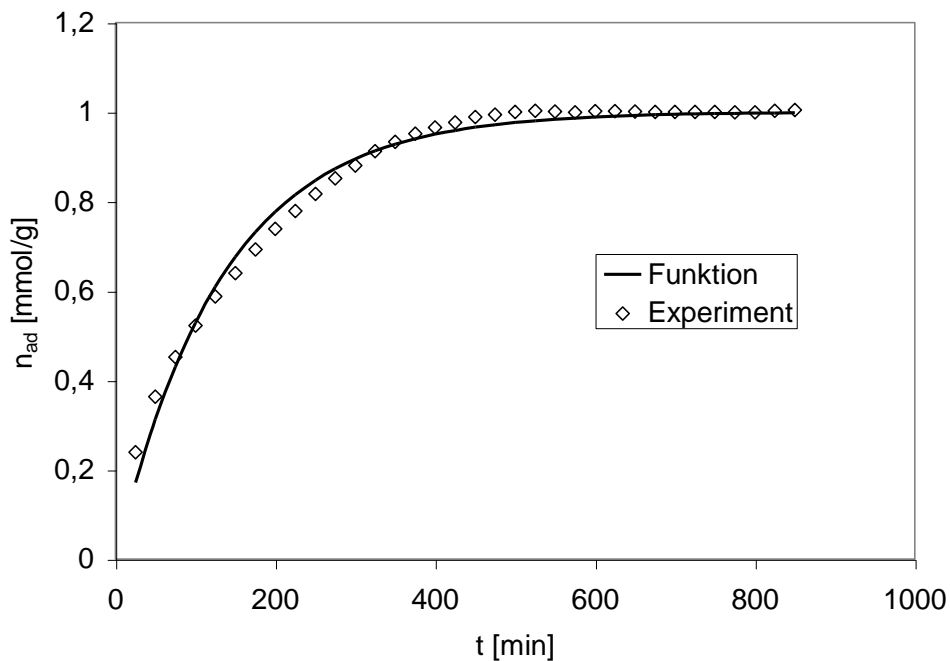


Abb. 4.64: Adsorbierte Stoffmenge als Funktion der Zeit bei der Totaloxidation von Propan mit NO_2 , $T = 303\text{K}$, Vergleich der Funktion (Gl. 4.75) mit dem Experiment.

Im stationären Zustand folgt aus Gl. (4.73):

$$\Theta = \frac{\gamma_1}{\alpha \cdot \gamma_2 + (1 + \beta) \cdot \gamma_1} \quad (4.76)$$

Für die Geschwindigkeit der Photoreaktion gilt:

$$r = (1 - \Theta) \cdot \gamma_1 \cdot A_R \quad (4.77)$$

Man erhält:

$$r_A = \frac{r}{A} = \gamma_1 \left(1 - \frac{1}{1 + \beta} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\alpha}{1 + \beta} \cdot \frac{\gamma_2}{\gamma_1}} \right) \quad (4.78)$$

Mit $I = \frac{I_P}{N_L}$ und $Q = \frac{r_A}{I}$ erhält man daraus für die Quantenausbeute:

$$Q = g \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + \beta} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\alpha}{1 + \beta} \cdot \frac{\gamma_2}{\gamma_1}} \right) \quad (4.79)$$

bzw.

$$Q = g \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + \beta} \cdot \frac{1 + \beta}{1 + \beta + \alpha \cdot \frac{\gamma_2}{\gamma_1}} \right) \quad (4.80)$$

Mit $\gamma_1 = g \cdot I$ erhält man:

$$Q = g - \frac{g}{1 + \beta} \cdot \frac{1 + \beta}{1 + \beta + \frac{\alpha \cdot r_2}{g \cdot I}} \quad (4.81)$$

somit gilt:

$$Q = g - \frac{g}{1 + \beta} \cdot \frac{(1 + \beta) \cdot g \cdot I}{(1 + \beta) \cdot g \cdot I + \alpha \cdot \gamma_2} \quad (4.82)$$

und schließlich:

$$Q = g - \frac{g}{1 + \beta} \cdot \frac{\frac{1 + \beta}{\alpha \cdot \gamma_2} \cdot g \cdot I}{1 + \frac{1 + \beta}{\alpha \cdot \gamma_2} \cdot g \cdot I} \quad (4.83)$$

Mit

$$\varepsilon = g \cdot \frac{g}{r_2 \cdot \alpha} \quad (4.84)$$

und

$$\chi = \frac{1 + \beta}{\alpha \cdot r_2} \cdot g \quad (4.85)$$

kann man schreiben:

$$Q = g - \frac{\varepsilon \cdot I}{1 + \chi \cdot I} \quad (4.86)$$

Die Anpassung der Parameter an die Versuchsergebnisse ergibt $g = 10$, $\varepsilon = 0,335$ und $\chi = 0,037$. Modell und Meßwerte für die Quantenausbeute als Funktion der Bestrahlungsstärke sind in Abb. 4.65 dargestellt:

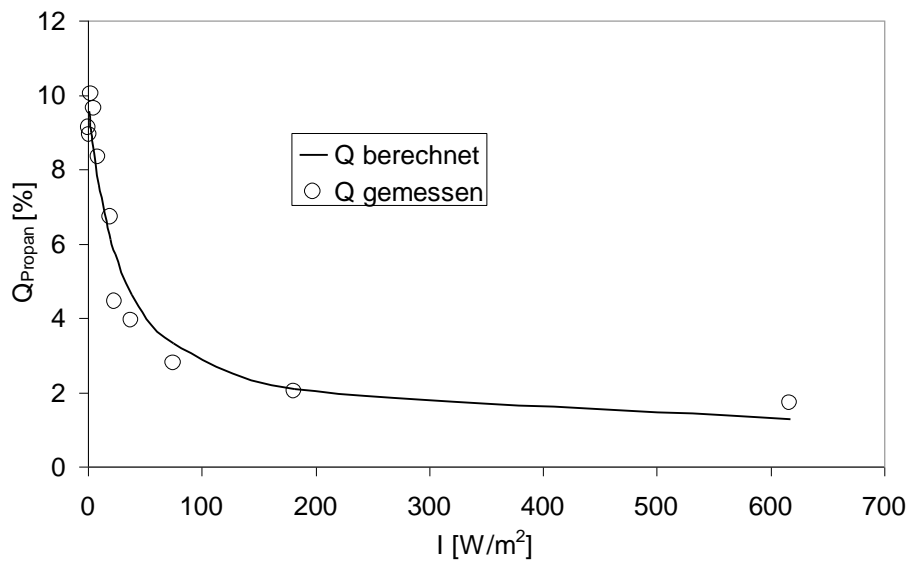


Abb. 4.65: Quantenausbeute der Totaloxidation von Propan mit NO_2 als Funktion der Bestrahlungsstärke. $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 300$ ppm; $x_{\text{NO}_2}^0 = 900$ ppm, Rest: Stickstoff.
 $T = 433$ K

Der Parameter χ enthält das Verhältnis aus thermisch aktivierter und durch Licht aktivierter Katalyse. Sein Wert von 0,037 zeigt, daß der Anteil der Photokatalyse insgesamt gering ist.

Auflösen von Gl. (4.85) nach g und Einsetzen in (4.84) führt zu folgendem Ausdruck, aus dem sich mit $g = 10$, $\varepsilon = 0,335$ und $\chi = 0,037$ für β ein Wert von 0,1 bestimmen läßt:

$$\varepsilon = \chi \cdot \frac{g}{1 + \beta} \quad (4.87)$$

Daraus läßt sich folgern, daß die Oxidation der partiell oxidierten Zwischenprodukte nur in geringem Ausmaß durch Photokatalyse erfolgt, sondern überwiegend durch thermisch aktivierte Katalyse. Die Veränderung der Katalysatormasse bei konstanter absorbierter Lichtleistung I_W [W] sollte für NO_2 als Oxidationsmittel einen Einfluß auf die Quantenausbeute ausüben, da der thermisch aktivierte Anteil der Reaktion proportional zur Katalysatormasse ist. Dies ist tatsächlich der Fall, siehe Abb. 4.66.

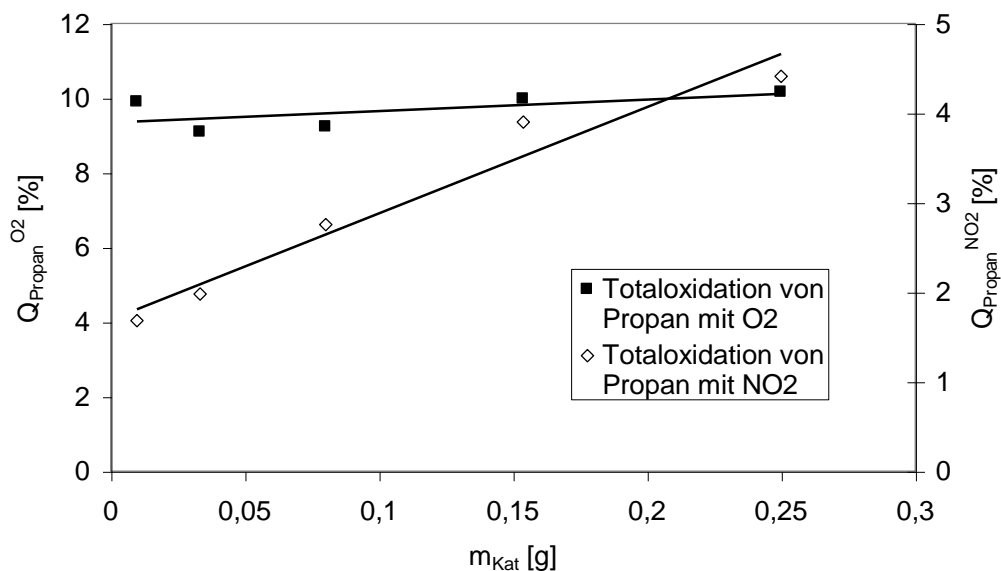


Abb. 4.66: Quantenausbeute der Totaloxidation von Propan mit Sauerstoff ($Q_{\text{Propan}}^{\text{O}_2}$) bzw. NO_2 ($Q_{\text{Propan}}^{\text{NO}_2}$) als Funktion der Katalysatormasse m_{Kat} . Flächenmasse des Katalysators 46 g/m^2 . $T = 433 \text{ K}$, $I_W = 0,05 \text{ W}$, $c_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 300 \text{ ppm}$.

Die Quantenausbeute bei geringen Katalysatormassen ist mit NO_2 als Oxidationsmittel etwa um den Faktor fünf geringer als mit Sauerstoff. NO_2 heilt im Vergleich zu Sauerstoff Defekte besonders leicht aus [Rodriguez 2001], daher stehen weniger Reaktionszentren für die Photokatalyse zur Verfügung. Andererseits ist NO_2 im Gegensatz zu Sauerstoff in der Lage, partiell oxidierte Zwischenprodukte bereits bei Raumtemperatur thermisch zu oxidieren. Dabei erfolgt der erste Oxidationsschritt vom Kohlenwasserstoff zum partiell oxidierten Kohlenwasserstoff ausschließlich photokatalytisch, der weitere Abbau überwiegend auf thermischem Wege.

4.9 Einfluß der Lichtwellenlänge auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit heterogen photokatalysierter Reaktionen von der Lichtwellenlänge wurde bisher selten untersucht. Die wenigen zu diesem Thema vorliegenden Veröffentlichungen stammen aus den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts. Teichner und Formenti [Teichner 1971] ermittelten für die Geschwindigkeit der Partialoxidation von Isobutan, daß die katalytische Aktivität direkt proportional zum Absorptionskoeffizienten des verwendeten TiO_2 ist. Dies bedeutet, daß die Quantenausbeute unabhängig von der Lichtwellenlänge ist. Jedes absorbierte Photon hätte die gleiche Wirkung, unabhängig von seiner Energie.

Herrmann stellt ebenfalls fest, daß die Reaktionsgeschwindigkeit photokatalysierter Reaktionen nicht von der Lichtwellenlänge abhängt, sondern nur zum Absorptionskoeffizienten des Katalysatormaterials proportional ist. Diese in verschiedenen Übersichtsartikeln wiederholte Feststellung [Herrmann 2001, Herrmann 2005] geht auf eine Untersuchung aus dem Jahr 1979 zurück [Herrmann 1979]. In dieser Arbeit wurde neben der Geschwindigkeit der photokatalytischen Partial- und Totaloxidation von Isobutan die Photoleitfähigkeit als Funktion der Lichtwellenlänge bestimmt. Beide Meßgrößen sind nach Herrmann direkt proportional zum Absorptionsgrad des Katalysatormaterials. Jedoch berichten diese Autoren auch von experimentellen Problemen. So mußten die Experimente in einem Satzreaktor durchgeführt werden, da sich die Reaktionsgeschwindigkeit für einen kontinuierlichen Reaktor als viel zu gering erwies. Dies ist problematisch, da ein stationärer Zustand im Satzreaktor nicht erreicht wird und Adsorption und Reaktion nicht sicher getrennt werden können. Die von Herrmann verwendete Quecksilberdampf Lampe vom Typ Philips HPK 125W hat einen UV-Strahlungsfluß von insgesamt nur ca. 25 W. Sie verfügt über ein für Hg-Höchstdrucklampen typisches Linienspektrum mit verbreiterten Hg-Linien bei 365 nm, 435 nm, 313 nm, 253 nm und 404 nm. Diese Linieneigenheit ist für Untersuchungen verschiedener Wellenlängen problematisch, da zwischen den Linien nur sehr wenig Licht emittiert wird. Die erzielbaren Bestrahlungsstärken sind daher sehr gering. Schließlich war auch die Aktivität der damals verfügbaren Photokatalysatoren deutlich geringer als bei heutigem Material mit meist wesentlich größerer BET-Oberfläche bis zu $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die Beobachtungen von Hermann und Teichner überraschen, bedeuten sie doch, daß die Geschwindigkeit einer photokatalysierten Reaktion u.a. von der Lebensdauer der erzeugten Elektron-Loch-Paare unabhängig ist. Da diese Größe von der Art der Übergänge (z.B. indirekter oder direkter Übergang) und damit von der Bandstruktur des Halbleiters abhängt, würde man eigentlich eine andere Aussage erwarten. Neuere Untersuchungen [Kleinschmidt 2001] deuten darauf hin, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht unabhängig von der Lichtwellenlänge ist. Für diese Experimente wurden jedoch Kurzpaßfilter (diese lassen kurze Wellenlängen passieren) verwendet. Ein eng begrenztes Wellenlängenintervall konnte damit nicht realisiert werden. Es erscheint daher sinnvoll, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit photokatalysierter Reaktionen von der Lichtwellenlänge mit verbesserten Methoden zu untersuchen. Dies bedeutet primär, eine ausreichend hohe Bestrahlung des Katalysators in engen Wellenlängenbereichen zu realisieren, so daß in einem Durchflußrührkessel gut meßbare Reaktionsgeschwindigkeiten im stationären Zustand erreicht werden können.

Für die erforderlichen Experimente wurde der Versuchsaufbau wie folgt modifiziert: Es wurden Bandpaßfilter (Corning) mit einem Durchlaßbereich von ca. 10 nm eingesetzt. Bei den angegebenen Wellenlängen handelt es sich um den Wert der Wellenlänge im Zentrum der Intervalle (äquivalente Energie in Klammern): 318 nm (3,9 eV), 351 nm (3,5 eV), 363 nm (3,4 eV), 371 nm (3,3 eV), 399 nm (3,1 eV). Diese Werte können etwas variieren, da die spektrale Strahlungsverteilung der Lampe ebenfalls einen Einfluß hat. Diese ändert sich geringfügig, auch in Abhängigkeit von der Betriebsdauer der Lampe.

Die Belichtung erfolgte mit einer Hg-Hochdrucklampe Philips HPA 1000/20. Sie eignet sich aufgrund eines hohen UV-Strahlungsflusses von ca. 200 W und eines vergleichsweise kontinuierlichen UV-Spektrums für dieses Experiment (siehe Kap. 3.2). Die Bestrahlungsstärke wurde durch den Abstand der Lampe zum Reaktor eingestellt, wobei auch geringe Abstände unter 5 cm realisiert werden mußten. Für die Wellenlänge von 316 nm wurde zusätzlich ein Reflektor zur Erhöhung der Bestrahlungsstärke verwendet. Diese Maßnahmen waren notwendig, da auch diese Lampe nicht in jedem Wellenlängenbereich einen hohen Strahlungsfluß emittiert und die Bandpaßfilter nur einen Teil des Spektrums passieren lassen. Im Durchlaßbereich beträgt deren durchschnittlicher Transmissionsgrad ca. 50%. Die thermisch

nur bis ca. 50°C belastbaren Bandpaßfilter mit einer Fläche von 10 cm x 10 cm wurden auf den Reaktor gelegt und thermisch gegen den (heizbaren) Reaktor isoliert. Zur Absorption von IR-Strahlung der Lampe wurde eine Quarzglasscheibe auf Distanzstücken 1 cm oberhalb des Bandpaßfilters angebracht, Bandpaßfilter und Quarzglasscheibe wurden mit Druckluft gekühlt. Auf diese Weise wurde zudem sichergestellt, daß von der Lampe emittierte IR-Strahlung die Temperatur der Katalysatorprobe nicht verändert. Es wurde die Temperatur des Katalysatorträgers und des Gasraumes überwacht.

Für den Wellenlängenbereich unter 315 nm und über 400 nm ist mit der beschriebenen Apparatur keine ausreichend hohe Bestrahlungsstärke realisierbar. Daher kam hierfür eine andere Beleuchtungseinheit zum Einsatz, in welcher eine Hg/Xe-Höchstdrucklampe mit 1000 W Leistungsaufnahme (Perkin-Elmer HVS 1000/17) als Lichtquelle verwendet wurde. Diese Kurzbogenlampe mit einem Bogenabstand von 2,1 mm wird mittels Reflektor in einen Gittermonochromator abgebildet. Die Strahlung kann durch einen Lichtwellenleiter auf den Reaktor eingekoppelt werden. Der Vorteil dieser Lichtquelle besteht in der freien Durchstimmbarkeit, wobei die spektrale Strahlungsverteilung der Lampe hierbei Grenzen setzt, da einige Hg-Linien mit hoher Leistung das Spektrum dominieren. Diese Lampe wurde für Untersuchungen mit mittleren Wellenlängen von 251 nm (4,9 eV) und 437 nm (2,8 eV) verwendet.

Das Spektrum der Bestrahlungsstärke $I_0(\lambda)$ auf der Katalysatorplatte wurde spektrometrisch erfaßt, ebenso die Abhängigkeit des Remissions- sowie des Transmissionsgrades von der Lichtwellenlänge des verwendeten Anatas. Die Flächenmasse des Materials (46 g/m^2) bei der Transmissionsmessung entspricht dabei der Flächenmasse der Katalysatorprobe im Photoreaktor. Aus diesen Daten wurde die vom Katalysator absorbierte Bestrahlungsstärke I_{abs} ermittelt. Diese wurde auf einen Ausgangswert von ca. 10 W/m^2 eingestellt, wodurch hinreichend genau meßbare Umsätze im Durchflußrührkessel gewährleistet waren. Aus der absorbierten Bestrahlungsstärke und der Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Quantenausbeute ermittelt. Die spektrale Strahlungsverteilung des Lichtes in den jeweiligen Intervallen ist in Abb. 4.67 dargestellt.

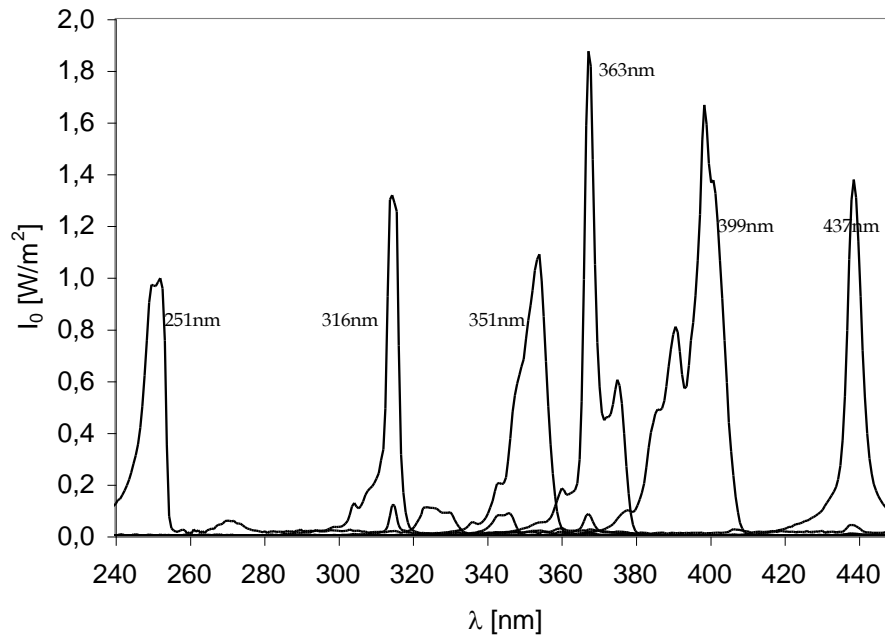


Abb. 4.67: Spektrale Strahlungsverteilung des eingestrahlenen Lichtes in den verschiedenen Intervallen.

Folgende Modellreaktionen wurden untersucht:

1. Die Totaloxidation von Propan und Propen ($x_{\text{HC}}^0 = 300 \text{ ppm}$) in einer Atmosphäre aus 10 % Sauerstoff und 90 % Stickstoff (Rest: Stickstoff).
 2. Ein weiteres Modellsystem entsteht durch Zugabe von NO ($x_{\text{NO}}^0 = 300 \text{ ppm}$) zum oben beschriebenen System. Unter diesen Bedingungen wird NO in sauerstoffhaltiger Atmosphäre zu Stickstoff reduziert. Der Kohlenwasserstoff durchläuft eine Totaloxidation. Der Einfluß einer homogenen Photoreaktion in der Gasphase (Zersetzung von NO_2 zu NO und O_2 bei Wellenlängen $< 400 \text{ nm}$) konnte unter den gewählten Reaktionsbedingungen (Verweilzeit, Bestrahlungsstärke) aufgrund entsprechender Experimente als vernachlässigbar gering eingestuft werden.
- Bei den Experimenten wurden stets die gleichen Zulaufbedingungen eingestellt. Um verlässliche Aussagen zu erzielen, waren die Umsätze nicht differentiell, d.h. die Konzentrationswerte der Reaktionsteilnehmer im Reaktor wichen deutlich von denen im Zulauf ab. Ein differentieller Umsatz ist bei den untersuchten Modellreaktionen nicht zwingend nötig, solange die Reaktionsgeschwindigkeit einem Gesetz nullter Ordnung folgt. Diese Voraussetzung war hier erfüllt (vgl. Kap 4.1). Zusätzlich wurde die Bestrahlungsstärke ausgehend vom Ausgangswert so verändert, daß sich für jede der Wellenlängen die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit, d.h. der Sättigungswert, ergab. So spielt der Einfluß einer Konzentrationsänderung beim Vergleich der

Quantenausbeuten prinzipiell keine Rolle. Für die Wellenlängen von 251 nm (4,9 eV) und 437 nm (2,8 eV) war dies aufgrund der sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeit jedoch nicht möglich. Die Voraussetzung für einen differentiellen Umsatz war hier jedoch erfüllt.

Die Quantenausbeute als Funktion der Lichtwellenlänge für die Totaloxidation von Propan in einer Atmosphäre aus 10% Sauerstoff ist in Abb. 4.68 dargestellt, wobei zum Vergleich die Werte aufgenommen wurden, die man erhält, wenn die eingestrahlte Bestrahlungsstärke als Grundlage der Berechnung der Quantenausbeute verwendet wird (in der Literatur wird diese Größe auch als "quantum efficiency" bezeichnet).

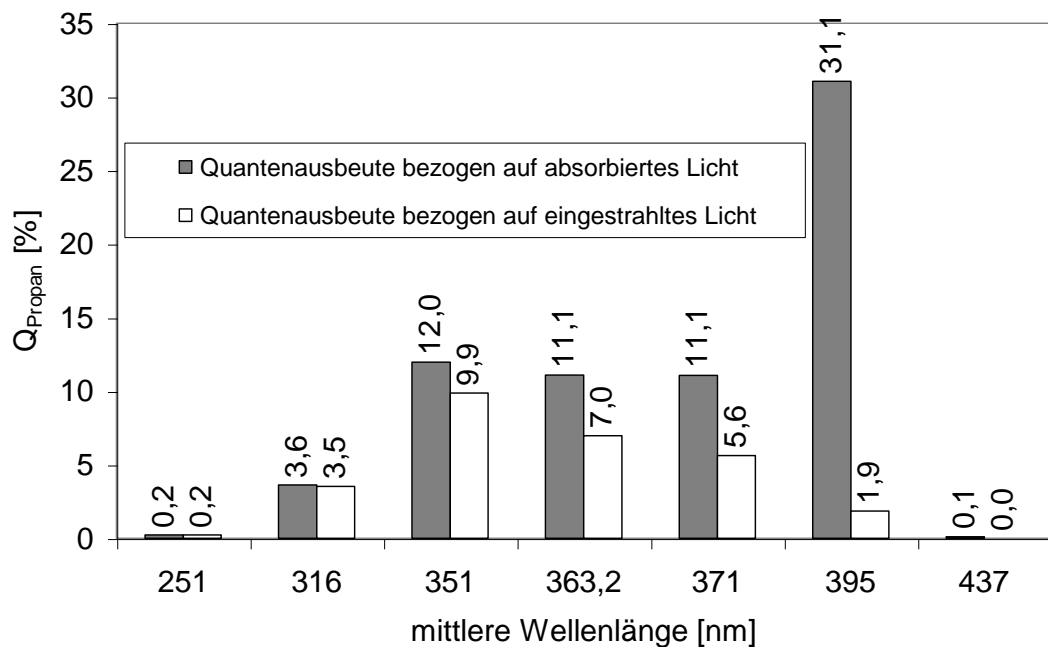


Abb. 4.68: Quantenausbeute der Totaloxidation von Propan mit Sauerstoff als Funktion der Lichtwellenlänge, $T = 433\text{K}$, $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 300\text{ppm}$, $x_{\text{O}_2}^0 = 10^5\text{ ppm}$ (10%), Rest N_2

Der in Abb. 4.68 dargestellte Zusammenhang wurde qualitativ auch für die Totaloxidation von Propen mit Sauerstoff gefunden (hier nicht dargestellt), allerdings ist die Quantenausbeute für diese Reaktion etwa doppelt so hoch, wie für die Totaloxidation von Propan (vgl. Kap 4.6.1). Ein qualitativ gleiches Bild ergibt sich auch für die NO-Reduktion, siehe Abb. 4.69. Für alle Modellsysteme hat die Lichtwellenlänge keinen Einfluß auf die Produktverteilung.

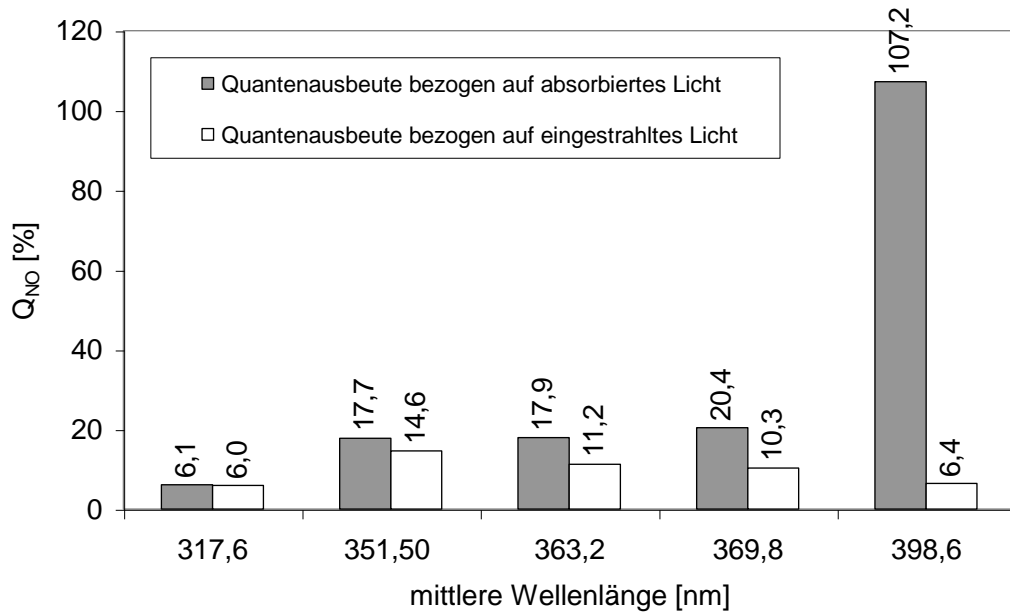


Abb. 4.69: Quantenausbeute der NO-Reduktion zu N_2 als Funktion der Lichtwellenlänge. $T = 433 \text{ K}$, $x_{C_3H_8}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{NO}^0 = 300 \text{ ppm}$, $x_{O_2}^0 = 10^5 \text{ ppm}$ (10%), Rest N_2 .

Zunächst ist festzustellen, daß die hier erhaltenen Ergebnisse von den in der Literatur beschriebenen Zusammenhängen abweichen. Die Quantenausbeute hängt stark von der Lichtwellenlänge ab. Bei Wellenlängen einer Energie äquivalent der Bandlücke (3,2 eV, ca. 390 nm) ist sie maximal und erreicht Werte bis zu 100%. Dies kann leicht übersehen werden, da der Absorptionskoeffizient von TiO_2 hier schon sehr gering ist. Zwischen ca. 350 nm und 370 nm ist sie deutlich geringer als an der Bandkante. Unterhalb 350 nm und bei Wellenlängen einer Energie kleiner der Bandlücke (437 nm) wurden die geringsten Quantenausbeuten gefunden.

Aus der Literatur ist jedoch ein durch Licht aktivierter Prozeß an TiO_2 bekannt, der eine Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge zeigt: Teichner [Teichner 1971] hat an belichtetem TiO_2 adsorbierte Hyperoxid-Anionen (O_2^-) mittels Elektronenspinresonanz (ESR bzw. EPR) nachgewiesen. Dabei wurde ein ausgeprägtes Maximum des ESR-Signals von O_2^- bei Anregung mit Licht einer Energie entsprechend der Bandlücke (390 nm) gefunden. Die Abhängigkeit physikalischer Eigenschaften des TiO_2 von der Lichtwellenlänge kann zur Deutung der Abhängigkeit chemischer Prozesse von der Lichtwellenlänge herangezogen werden. Tang und Mitarbeiter konnten an Anatas-Filmen nachweisen, daß die Photoleitfähigkeit stark von der Lichtwellenlänge

abhängt [Tang 1993]. Dies widerspricht den Ergebnissen von Herrmann [Herrmann 1979]. In der Nähe der Bandkante ist die Photoleitfähigkeit nach Tang maximal und nimmt zu kleineren Wellenlängen hin ab. Diese Autoren führen dies darauf zurück, daß für Wellenlängen kleiner 326 nm mehrere direkt erlaubte Übergänge nachgewiesen wurden, während für größere Wellenlängen indirekt erlaubte Übergänge vorliegen. Die Rekombinationswahrscheinlichkeit von Elektronen-Loch-Paaren ist bei indirekt erlaubten Übergängen geringer als bei direkt erlaubten Übergängen, da sich der Wellenvektor k der Elektronen ändern muß. Die Impulserhaltung erfolgt dabei durch die Anregung von Phononen (Gitterschwingungen). Somit ist auch die Lebensdauer der erzeugten Elektronen-Loch-Paare bei indirekt erlaubten Übergängen größer. Die geringe Quantenausbeute für die untersuchten Wellenlängen von 316 nm und 251 nm läßt sich auf direkt erlaubte Übergänge in diesem Wellenlängenbereich zurückführen. Bei größeren Wellenlängen liegen indirekt erlaubte Übergänge vor, die Folge ist eine höhere Quantenausbeute. Zur Prüfung dieses Ansatzes könnte die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Lichtwellenlänge für Rutil ermittelt werden. Rutil besitzt auch im Bereich der Bandkante direkt erlaubte Übergänge. Dies ist bisher jedoch schwierig, da Rutil mit einer großen BET-Oberfläche und einer entsprechend hohen katalytischen Aktivität nicht zur Verfügung steht.

Da im gesamten Wellenlängenbereich von ca. 330 nm bis 390 nm indirekt erlaubte Übergänge vorliegen, muß das Maximum der Quantenausbeute bei einer mittleren Lichtwellenlänge, die der Bandlücke von Anatas entspricht (390 nm) noch eine andere Ursache haben. Zur Deutung dieses Maximums ist eine weitere Beobachtung von Tang [Tang 1994] von Bedeutung. Die Autoren wiesen nach, daß die Photolumineszenz von Anatas bei Anregung mit Licht einer Energie äquivalent zur Bandlücke ein ausgeprägtes Maximum aufweist. Die Ursache hierfür ist die Rekombination von "self-trapped" Exzitonen. Dies sind besonders langlebige Elektronen-Loch-Paare, die in reinem Anatas auftreten. Eine Dotierung von Anatas führt dagegen zu "impurity-trapped" Exzitonen mit einer wesentlich geringeren Lebensdauer [Tang 1993b]. Ergebnisse von Scheller [Scheller 2001], wonach die Dotierung von Anatas oft zu einer Verringerung der katalytischen Aktivität führt, lassen sich möglicherweise mit dieser Beobachtung deuten. Die aktivsten Plätze sind also langlebige Elektronen-Loch-Paare, die sich in reinem Anatas bilden. Möglicherweise ist die räumliche Nähe dieser Paare eine zusätzliche Einflußgröße, die zu einer hohen Quantenausbeute beiträgt. Die sehr geringe Quantenausbeute bei Anregung mit Licht einer Energie

kleiner als der Energiedifferenz zwischen Valenzband und Leitungsband kann dadurch gedeutet werden, daß hierbei nur Elektronen aus Störstellen (Donatoren) ins Leitungsband oder vom Valenzband in Störstellen (Akzeptoren) angeregt werden. In der Literatur wird über Versuche berichtet, TiO_2 durch Dotierung mit Donatoren auch im sichtbaren Bereich absorbierend zu machen (z.B. [Serpone 2007]), um einen größeren Anteil des Spektrums des Sonnenlichts für die Photokatalyse zu nutzen. Ob dieser Weg zielführend ist, erscheint in Anbetracht der an reinem TiO_2 gewonnenen Erkenntnisse hinterfragenswert. Es reicht offenbar nicht aus, Elektronen bereitzustellen und damit bei Anwesenheit von Sauerstoff in der Gasphase am TiO_2 adsorbierte Hyperoxid-Anionen zu erzeugen, um eine Photokatalyse anzuregen. Dies zeigen auch die ESR-Experimente von Formenti und Teichner [Teichner 1971], die an TiO_2 adsorbierte O_2^- -Ionen bei Anregungswellenlängen bis 520nm nachgewiesen haben. Bei diesen Wellenlängen haben die Autoren ebenfalls keine photokatalytische Aktivität beobachtet. Hyperoxid-Anionen konnten desweiteren auch an Metalloxiden wie MgO nachgewiesen werden (siehe z.B. [Tench 1974]), die keine photokatalytische Aktivität aufweisen.

Wertet man die Daten von Formenti und Teichner [Teichner 1971] zur Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lichtwellenlänge genauer aus, erweist sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit entgegen der Interpretation der Autoren nicht unabhängig von der Energie der Photonen ist. Teichners Daten zur katalytischen Aktivität ("activity") und zur Lichtabsorption der Katalysatorproben ("absorption") als Funktion der Lichtwellenlänge wurden für eine erneute Auswertung mittels Raster aus den beiden originalen Grafiken entnommen und in einer Graphik als Funktion der Lichtwellenlänge neu aufgetragen (siehe Abb. 4.70). Die katalytische Aktivität ("activity") ist nicht direkt proportional zum Absorptionskoeffizienten ("absorption"). Um dies genauer zu zeigen, wurde aus Teichners Daten ein Quotient aus Aktivität und Absorption errechnet, der direkt proportional zur Quantenausbeute ist. Dieser zeigt ein Maximum in der Nähe der Bandkante in einer Größenordnung, wie es auch in dieser Untersuchung gefunden wurde (siehe Abb. 4.70).

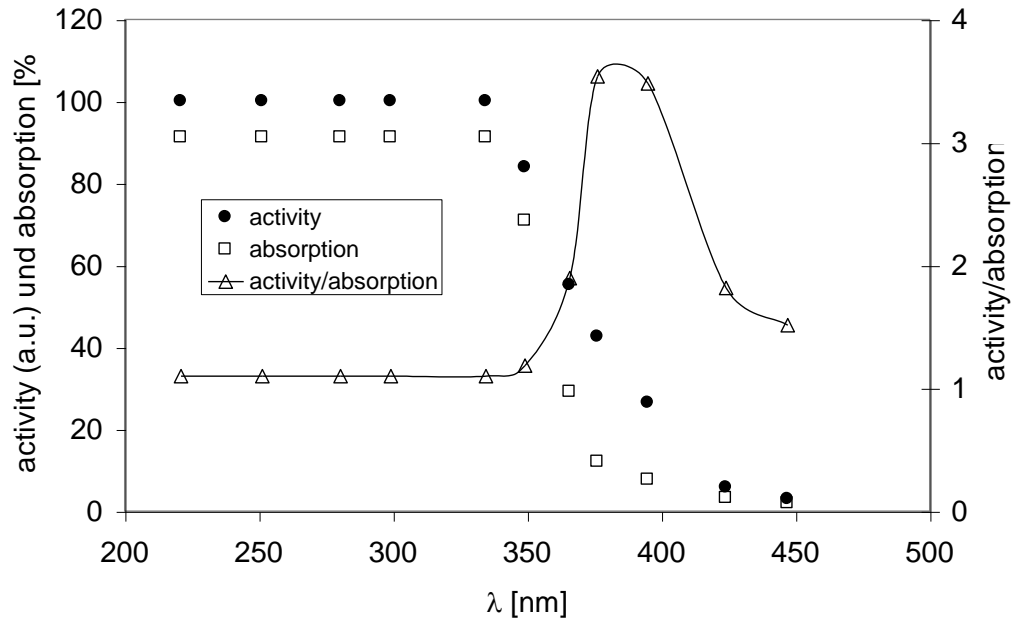


Abb. 4.70: Katalytische Aktivität und Absorptionskoeffizient des Katalysators aus den Daten von Teichner. Der Quotient "activity/absorption" wurde aus diesen Daten errechnet.

Dieses Maximum mag aufgrund der geringen Absorptionswahrscheinlichkeit zunächst wenig bedeutend erscheinen. Für die praktische Anwendung könnte sich diese Beobachtung jedoch als wichtig erweisen. Wenn die Wände eines geschlossenen Reaktors vollständig mit TiO_2 ausgekleidet sind, spielt eine geringe Absorptionswahrscheinlichkeit keine Rolle, da nicht absorbierte Photonen solange reflektiert werden, bis sie schließlich vom Katalysator absorbiert werden. Ein drei- bis fünfmal höherer Wirkungsgrad im Vergleich zu einer herkömmlichen Lampe wäre durch eine genaue Anpassung der Wellenlänge möglich. Weiterhin ist dieses Maximum bei der Anregung des Katalysators mit Sonnenlicht günstig, da im UV-Spektrum des Sonnenlichtes auf der Erde langwelliges UV-Licht überwiegt. Dieses ist für die Photokatalyse besonders wirksam. Bei typischen Plattenreaktoren wird jedoch der größte Teil des wirksamsten Lichtes in die Umgebung reflektiert und ist verloren. Durch eine Einkoppelung von Sonnenlicht in Photoreaktoren, bei der das gesamte Licht absorbiert wird, dürfte eine erhebliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeiten möglich sein.

4. 10 Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen durch Photokatalyse

Bei der Untersuchung der photokatalysierten Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen an TiO_2 konnte anhand der Kohlenstoffbilanz nachgewiesen werden, daß an frischen Katalysatorproben partiell oxidierte Kohlenwasserstoffe gebildet werden, die am TiO_2 adsorbiert sind. Im stationären Zustand ist der Katalysator im Temperaturintervall zwischen 270 K und 433 K in der Größenordnung einer Monoschichtkapazität mit Alkoholen, Aldehyden, Carbonsäuren und weiteren partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen bedeckt (siehe Kap. 4.4). In der Gasphase sind diese Verbindungen jedoch unter den in dieser Arbeit gewählten Reaktionsbedingungen, mit den verwendeten Katalysatoren und der eingesetzten Analytik nicht nachweisbar, da sie offenbar zu stark am TiO_2 adsorbiert sind.

Diese partiell oxidierten Kohlenwasserstoffe konnten jedoch mit Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität extrahiert werden. Mit einer GC/MS-Kopplung gelang eine Quantifizierung [Morwinski 2003]. Es wurde ebenfalls versucht, die am TiO_2 adsorbierten partiell oxidierten Kohlenwasserstoffe in einer inerten Atmosphäre thermisch zu desorbieren. Hierzu wurde die Temperatur von mit partiell oxidierten Zwischenprodukten bedeckten Katalysatorproben in einem Stickstoffstrom von 303 K auf 573 K erhöht. Als einzige Produkte in der Gasphase konnten bei diesen Experimenten jedoch nur CO und CO_2 nachgewiesen werden. Eine Quantifizierung ergab, daß die gesamte Stoffmenge an Adsorbaten während des Aufheizvorgangs zu CO und CO_2 umgesetzt wird. Wahrscheinlich kommt es zu einer Oxidation der Adsorbate mit Gittersauerstoff. Henderson [Henderson 1997] hat am Beispiel von an TiO_2 adsorbierter Ameisensäure gezeigt, daß bereits bei einer Temperatur von 350 K eine Reaktion zwischen Adsorbat und Unterlage einsetzt, wobei Sauerstoffdefekte im TiO_2 -Gitter gebildet werden.

Die Tatsache, daß polare Zwischenprodukte zwar gebildet werden, jedoch adsorbiert bleiben und nicht in der Gasphase nachweisbar sind, ist für die Anwendung der Photokatalyse zur Abgasreinigung ein Vorteil, denn die Freisetzung giftiger oder geruchsaktiver Verbindungen ist nicht wahrscheinlich. Eine Nutzung der Photokatalyse zur Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen erscheint aber nur schwer möglich. In zwei Fällen konnte jedoch eine Bildung von Produkten bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen an mit Licht aktiviertem TiO_2 beobachtet werden, die nicht aus einer Totaloxidation stammen.

Bei Versuchen mit Ethanol als Modell-Intermediat konnte Büngr [Büngr 2002] bei Temperaturen oberhalb 473 K eine Dehydatisierung von Ethanol zu Ethen gemäß Gl. (4.88) nachweisen, siehe Abb. 4.71. Weitere Produkte sind CO und CO₂.



Die Reaktion wurde über eine Dauer von ca. 12 Stunden beobachtet, daher handelt es sich vermutlich nicht um eine Gas-Feststoffreaktion, die langfristig zu einer Vergiftung des Katalysators führt. Diese Reaktion kann nur bei geringen Sauerstoff-Partialdrücken in der Atmosphäre beobachtet werden.

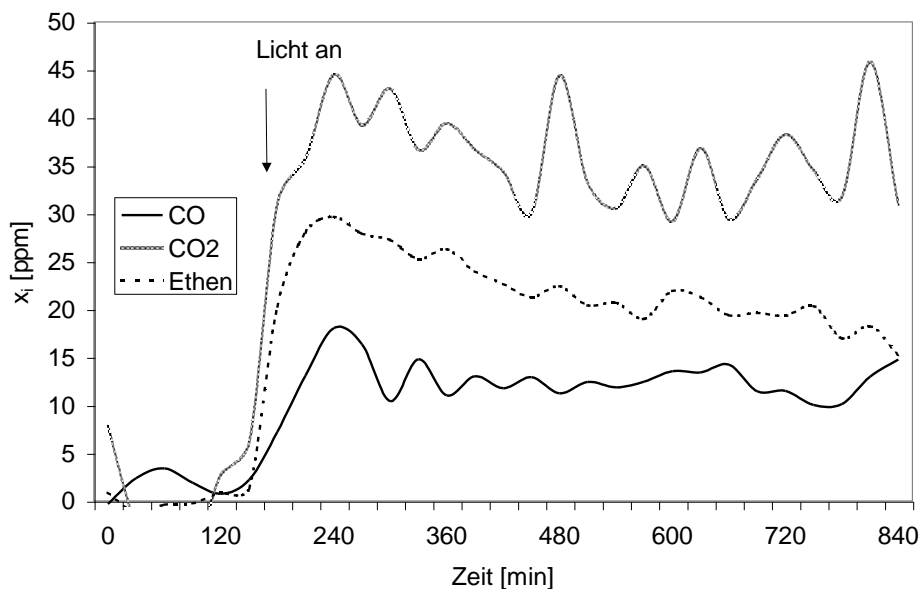


Abb. 4.71: Dehydatisierung von Ethanol als Funktion der Zeit, $x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0 = 300$ ppm, $x_{\text{O}_2}^0 = 200$ ppm, $T = 573$ K, $I_{\text{abs}} = 180$ W/m².

In einer Versuchsreihe zur Desaktivierung von Katalysatorproben durch Reduktion mit Propan konnte Propen in der Gasphase nachgewiesen werden, wenn der Sauerstoffgehalt in der Gasatmosphäre nur ca. 500 ppm betrug.

Wahrscheinlich kommt es unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen zu einer oxidativen Dehydrierung gemäß Gl. (4.89).



Neben Propen sind CO und CO₂ weitere Produkte. Zu Beginn der Reaktion dominieren CO und vor allem CO₂ die Produktverteilung stärker, als nach Erreichen des stationären Zustandes nach ca. 12 Stunden, siehe Abb. 4.72. Die lange Einlaufphase kann ein Hinweis darauf sein, daß der Katalysator zunächst durch die Betriebsbedingungen konditioniert wird. Bei diesem Experiment tritt eine dunkle Färbung des Katalysators mit zunehmender Reaktionsdauer auf, die mit einer Reduktion des TiO₂ in Verbindung gebracht werden kann (vgl. Kap. 4.3).

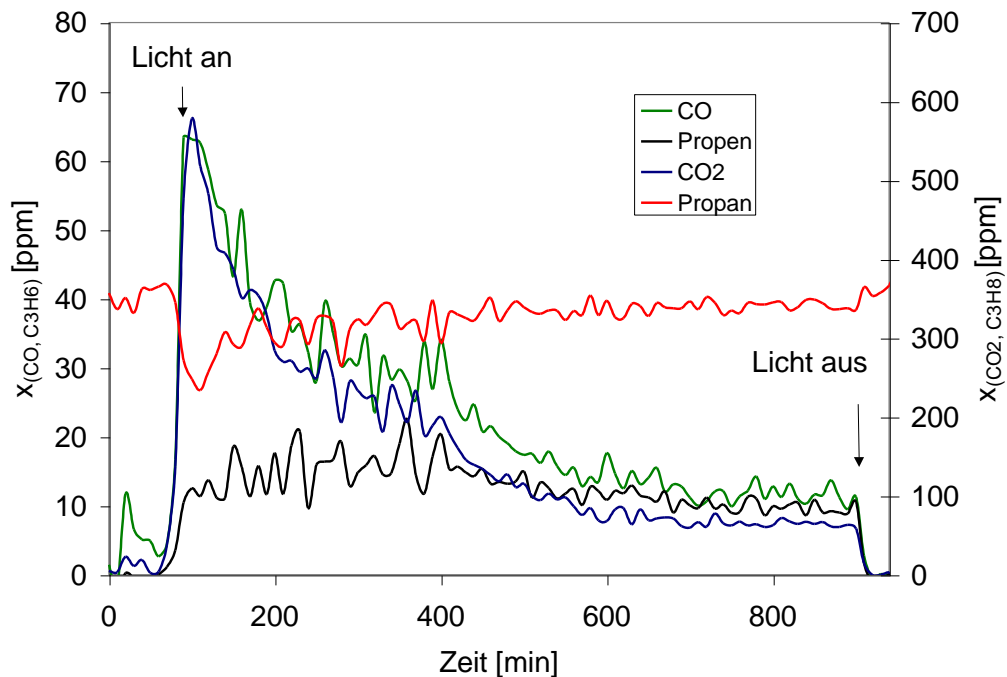


Abb. 4.72: Reaktionsverlauf als Funktion der Zeit, $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 360$ ppm, $x_{\text{O}_2}^0 = 500$ ppm, $T = 573$ K, $I_{\text{abs}} = 180$ W/m². Die Skalierung der beiden Ordinaten ist nicht identisch.

Die Quantenausbeute der Bildung von Propen beträgt im stationären Zustand nur ca. 0,1%. Es handelt sich also nicht um ein wirtschaftliches Verfahren zur Dehydrierung von Propan.

Bei dieser Reaktion könnte es sich auch um eine katalytische Dehydrierung gemäß Gl. 4.90 handeln.



Aus den Standardbildungsenthalpien von Propen (20 kJ/mol), Propan (-104 kJ/mol) und Wasser (- 242 kJ/mol) [Atkins] errechnet sich eine Reaktionsenthalpie für eine oxidative Dehydrierung von - 124 kJ/mol und für eine katalytische Dehydrierung von 118 kJ/mol. Da bei dem hier beschriebenen Experiment Sauerstoff in der Gasphase anwesend ist und die oxidative Dehydrierung thermodynamisch gegenüber der katalytischen Dehydrierung begünstigt ist, scheint die Bildung von Propen aus Propan durch eine oxidative Dehydrierung naheliegender, als durch eine katalytische Dehydrierung.

Die Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen an mit Licht aktiviertem TiO_2 ist bereits lange ein Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Pichat [Pichat 1979] hat die Bildung von Ethanal, Aceton, Acrolein und Propenoxid aus Propen beschrieben. Teichner berichtete über die Bildung von Aceton aus Isobutan [Teichner 1971]. Diese Autoren verwendeten jedoch andere Katalysatorproben, als sie in dieser Arbeit genutzt wurden und sie verwendeten einen Überschuß an Kohlenwasserstoff gegenüber Sauerstoff im Zulauf. Kleinschmidt [Kleinschmidt 2001] hat versucht, die Experimente von Pichat und Teichner mit einem oberflächenreichen TiO_2 (Hombifine N) nachzustellen. Die Ausbeute an partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen in der Gasphase blieb dabei jedoch weit hinter den Angaben dieser Autoren zurück.

Die Ursache dafür ist nach den Ergebnissen der hier vorliegenden Arbeit eine (zu) starke Adsorption der partiell oxidierten Zwischenprodukte am TiO_2 . Der Versuch einer thermischen Desorption partiell oxidierter Kohlenwasserstoffe in einer Stickstoffatmosphäre gelang nicht, statt dessen kommt es zu einer Oxidation der Adsorbate zu CO und CO_2 , vermutlich mit Gittersauerstoff. Weniger polare Produkte wie Ethen oder Propen, die schwächer an TiO_2 adsorbiert werden, können jedoch unter bestimmten Reaktionsbedingungen wie hoher Temperatur und geringem Sauerstoffgehalt in der Gasphase nachgewiesen werden.

5 Vorschlag für einen katalytischen Kreis der photokatalytischen Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff

Auf der Basis der experimentellen Ergebnisse kann am Beispiel der photokatalytischen Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff ein katalytischer Kreis aufgestellt werden, in dem Sauerstoffdefekten die Rolle der aktiven Zentren zukommt, siehe Abb. 5.1:

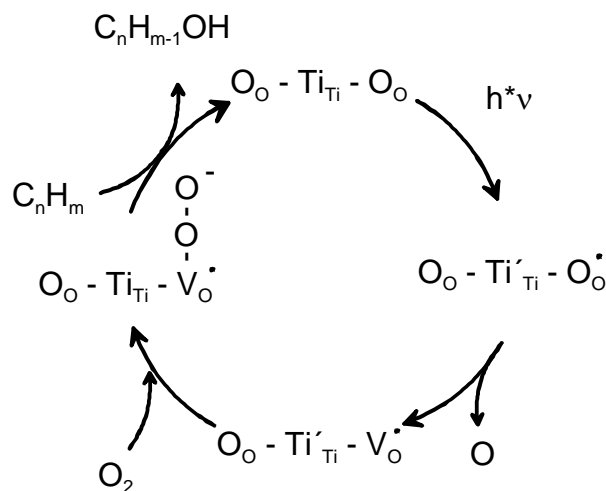


Abb. 5.1: Vorschlag eines katalytischen Kreises für die photokatalytische Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff am TiO_2 .

Im ersten Schritt wird durch die Absorption eines Photons ein Elektron vom Leitungsband ins Valenzband angehoben. Dabei gelangt ein Elektron aus einem 2p-Orbital des Gittersauerstoffs in ein 3d-Orbital eines Ti-Atoms. Es ist bekannt, daß die Belichtung von TiO_2 mit Licht einer Energie größer als ΔE_{TiO_2} bei Raumtemperatur zu einer Photoreduktion führt (vgl. [Anpo 2007]). Dabei wird ein Sauerstoffatom frei und eine Sauerstoffdefekt bleibt im Kristallgitter zurück. Die Beobachtung, daß es an belichtetem TiO_2 mit $^{18}\text{O}_{2,g}$ zu einem Isotopenaustausch kommt [Pichat 1976] zeigt ebenfalls, daß im TiO_2 -Gitter durch Absorption von Licht Sauerstofflücken gebildet und in Anwesenheit von Sauerstoff wieder ausgeheilt werden. Ein durch Belichtung gebildetes Sauerstoffatom kann mit verschiedenen Reaktionspartnern reagieren, z.B. mit einem adsorbierten Kohlenwasserstoffmolekül oder auch mit einem Sauerstoffatom. Es bleibt ein Sauerstoffdefekt zurück, der als Zentrum einer dissoziativen Adsorption z.B. von partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen, aber auch von O_2 dient

(vgl. [Yates 1995]). Dieser Defekt kann als aktives Zentrum der Photokatalyse aufgefaßt werden, an dem die Eduktmoleküle kooperativ adsorbiert werden. Beim Ausheilen des Defektes mit Sauerstoff wird wiederum atomarer Sauerstoff frei, welcher als Oxidationsmittel für den Kohlenwasserstoff dient.

6 Zusammenfassung

Es wurde der Einfluß der Katalysatortemperatur, der Lichtwellenlänge, der Bestrahlungsstärke und der Zusammensetzung der Reaktionsmischung auf die Geschwindigkeit der photokatalytischen Totaloxidation kurzketziger Kohlenwasserstoffe am TiO_2 untersucht. Als Oxidationsmittel dienen O_2 , NO_2 , und Mischungen aus NO_2 und O_2 sowie NO und O_2 . Als Katalysatormaterial wurde nanokristalliner Anatas mit einer BET-Oberfläche von ca. $300 \text{ m}^2/\text{g}$ genutzt, weitere Katalysatorproben wurden durch Kugelmahlen von mikrokristallinen Rutil- und Anatas-Ausgangsmaterialien mit BET-Oberflächen kleiner als $10 \text{ m}^2/\text{g}$ präpariert. Die Katalysatorproben wurden vor und nach der Reaktion genauer charakterisiert.

Die Geschwindigkeit der photokatalysierten Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit O_2 durchläuft als Funktion der Katalysatortemperatur im untersuchten Temperaturintervall zwischen 268 K und 573 K ein Maximum. Die Temperatur, bei der eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird, hängt sowohl vom Partialdruck des Sauerstoffs, wie auch des Kohlenwasserstoffs in der Gasphase ab. Je höher der Partialdruck des Kohlenwasserstoffs und je geringer der Partialdruck des Sauerstoffs ist, um so geringer ist die optimale Katalysatortemperatur.

Die Ursache für die mit zunehmendem Kohlenwasserstoffpartialdruck und abnehmenden Sauerstoffpartialdruck sinkende Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Katalysatordesaktivierung durch Reduktion. Hohe Katalysatortemperaturen begünstigen diese Desaktivierung. Die Desaktivierung geht mit einer Färbung einher, die wahrscheinlich durch F-Zentren und/oder Ti_3^+ -Ionen hervorgerufen wird: Während frische Katalysatorproben im Bereich sichtbarer Wellenlängen nahezu totalreflektierend sind, kann in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen eine Lichtabsorption im Bereich sichtbarer Wellenlängen auftreten. Zur Charakterisierung dieser breitbandigen Lichtabsorption wurde der Absorptionskoeffizient bei $\lambda = 520 \text{ nm}$ ($a_{\text{TiO}_2}^{520\text{nm}}$) ausgewählt. Beim Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit nimmt der Wert von $a_{\text{TiO}_2}^{520\text{nm}}$ einen Wert von ca. 0,1 an. Steigt $a_{\text{TiO}_2}^{520\text{nm}}$ darüber hinaus, verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit. Die elektrische Leitfähigkeit von TiO_{2-x} nimmt mit steigendem x zu. Für die Photokatalyse wird jedoch ein Halbleiter benötigt, da bei einem Halbleiter die

Energie, die durch Absorption eines Photons aufgenommen wird, lokalisiert ist und ein aktives Zentrum bilden kann.

Desaktivierte Proben können ohne Belichtung durch Überleiten einer Gasmischung, die ein starkes Oxidationsmittel wie NO_2 oder O_2 enthält, wieder aktiviert werden. Nach der Wiederoxidation kann $a_{\text{TiO}_2}^{520\text{nm}}$ den Wert von frischen Katalysatorproben annehmen.

Im Gegensatz zu O_2 wird mit NO_2 als Oxidationsmittel eine Katalysatordesaktivierung im untersuchten Temperaturintervall bis 573 K nicht beobachtet, auch wenn bloß Spuren von NO_2 in der Gasphase vorhanden sind. Der Wert von $a_{\text{TiO}_2}^{520\text{nm}}$ bleibt unter allen Reaktionsbedingungen deutlich kleiner als 0,1. Die Reaktionsgeschwindigkeit durchläuft kein Maximum als Funktion der Temperatur, sondern strebt mit zunehmender Temperatur gegen einen Grenzwert. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß NO_2 Sauerstoffdefekte im TiO_2 sehr leicht ausheilt und daher eine Desaktivierung durch Reduktion nicht auftritt. Bei der photokatalysierten Oxidation von Kohlenwasserstoffen kann NO_2 zu NO , N_2O und auch zu N_2 reduziert werden. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit NO_2 ist jedoch nur etwa halb so groß, wie die entsprechende Reaktionsgeschwindigkeit mit O_2 als Oxidationsmittel. Dies kann nicht auf eine Konkurrenz zwischen $\text{NO}_{x,\text{ads}}$ und partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen um Adsorptionsplätze zurückgeführt werden. Es liegt daher die Schlußfolgerung nahe, daß es eine für die Reaktionsgeschwindigkeit optimale Oberflächenkonzentration an Sauerstoffdefekten gibt, die mit NO_2 als Oxidationsmittel nicht erreicht wird.

Im Gegensatz zu O_2 und NO_2 erweisen sich NO und N_2O als wenig wirksame Oxidationsmittel für die photokatalysierte Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen, obwohl zumindest NO am TiO_2 photoadsorbiert wird. Das Überleiten von Mischungen aus NO oder N_2O in Stickstoff über vorreduzierte Katalysatorproben führt zu einer wesentlich langsameren Entfärbung und Wiederoxidation der Proben, als dies mit O_2 oder NO_2 der Fall ist.

NO , nicht jedoch N_2O , wird mit Sauerstoff aus der Gasphase photokatalytisch leicht zu NO_2 oxidiert. Dieses wird als $\text{NO}_{2,\text{ads}}$ oder $\text{NO}_{3,\text{ads}}$ stärker am TiO_2 chemisorbiert als $\text{O}_{2,\text{ads}}$. Auch bei hohen Sauerstoffpartialdrücken und geringen NO -Partialdrücken

in der Gasphase ist die Oberflächenkonzentration von $\text{NO}_{x,\text{ads}}$ höher als von $\text{O}_{x,\text{ads}}$. NO_2 heilt weiterhin Sauerstoffdefekte im TiO_2 leichter aus als O_2 . Die Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit Gemischen aus O_2 und NO erfolgt aus diesen Gründen mit einem überproportionalen Sauerstoffanteil aus NO im Verhältnis zum NO -Molenbruch in der Gasphase. Dabei wird $\text{NO}_{x,\text{ads}}$ überwiegend zu N_2 reduziert. Bei Reaktionsmischungen, die einen Kohlenwasserstoff, Sauerstoff und NO enthalten, kann daher in der Summe eine selektive photokatalytische Reduktion von NO zu N_2 in einer sauerstoffreichen Atmosphäre beobachtet werden. Da N_2O photokatalytisch nicht zu NO_2 oxidiert wird, ist eine photokatalytische N_2O -Reduktion hingegen nicht möglich.

Das Ausmaß der Katalysatordesaktivierung bei der photokatalysierten Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff kann durch Zudosierung geringer Mengen NO_2 oder NO erheblich verringert werden. Da vorwiegend eine Reduktion zum ungiftigen N_2 auftritt, stellt die Zudosierung von NO_2 oder NO eine Möglichkeit dar, die Abgasreinigung mit Photokatalyse optimaler zu gestalten.

Die Hypothese, daß sich Gitterstörungen in geringer Konzentration positiv, in höherer Konzentration jedoch negativ auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirken, wird durch die Ergebnisse mit kugelmahlenden Katalysatorproben bestätigt. Mit zunehmender Mahldauer nimmt die Menge an Ti^{3+} zu, proportional dazu steigt auch $a_{\text{TiO}_2}^{520\text{nm}}$. Durch Mahldauern in der Größenordnung bis 30 Minuten kann das Katalysatormaterial durch Kugelmahlen aktiviert werden, bei längeren Mahldauern wird es jedoch deaktiviert. Die Lichtabsorption im Bereich sichtbarer Wellenlängen trägt nicht oder nicht meßbar zur Photokatalyse bei. Es ist offenbar keine hinreichende Voraussetzung für die Photokatalyse, Ladungsträger durch Absorption eines Lichtquants zu erzeugen. In der Literatur häufig beschriebene Versuche, Photokatalysatoren z.B. durch Dotierung oder Adsorption von Farbstoffmolekülen so zu modifizieren, daß sie mit einer Lichtenergie kleiner ΔE_{TiO_2} angeregt werden, um einen größeren Anteil des Spektrums des Sonnenlichts nutzen zu können, müssen daher kritisch hinterfragt werden.

Die vom Katalysator *absorbierte* Bestrahlungsstärke wurde in einem für die Photokatalyse ungewöhnlich großen Intervall zwischen ca. 1 W/m^2 und 650 W/m^2

verändert. Dabei erwies sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen als proportional zur absorbierten Bestrahlungsstärke. Dies widerspricht einem in anderen Veröffentlichungen beschriebenen Zusammenhang, wonach die Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen Bestrahlungsstärken proportional zur Wurzel der Bestrahlungsstärke sei. Daraus würde resultieren, daß Photoreaktoren für die technische Anwendung einem Zielkonflikt zwischen der Raumzahl und der Ausnutzung des Lichts unterlägen. Nach der vorliegenden Untersuchung ist hingegen die Realisierung von technischen Photoreaktoren, die hohe Raumzahlen durch hohe Bestrahlungsstärken erreichen, ohne Nachteile bezüglich der Ausnutzung des Lichts möglich.

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lichtwellenlänge hat sich herausgestellt, daß Licht mit einer Energie, die der Bandlücke des TiO_2 entspricht, am effektivsten für die Photokatalyse ist. Dies kann leicht übersehen werden, da der Absorptionskoeffizient des TiO_2 bei solchen Wellenlängen vergleichsweise gering ist. Lichtwellenlängen zwischen ca. 350 nm und 380 nm sind weniger wirksam, während Lichtwellenlängen zwischen 245 nm und 313 nm kaum zu einer Photokatalyse führen. Auch Wellenlängen größer als 400 nm führen zu keiner Photokatalyse. Dies gilt auch dann, wenn die TiO_2 -Proben z.B. durch Kugelmahlen oder bedingt durch die Reaktionsbedingungen in diesem Wellenlängenbereich stärker Licht absorbieren, als frische Katalysatorproben, deren Absorptionskoeffizient oberhalb 400 nm sehr gering ist.

7 Literaturverzeichnis

[Amade 2005] R. Amade, Influence of Structure and UV Light Absorption of the Electrical Conductivity of TiO₂ and Comparison with its Catalytic Activity, Dissertation, Universität Hannover 2005

[Anpo 2003] M. Anpo, M. Takeuchi, Journal of Catalysis **216** (2003), S. 505-516

[Anpo 2007] M. Anpo, M. Takeuchi, G. Matra, S. Coluccia, Journal of Physical Chemistry C **111** (2007), S. 9822-9817

[Arpe 2007] Hans-Jürgen Arpe, Industrielle Organische Chemie, 6. Auflage; Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2007, S. 158 ff.

[Atikins] Peter. W. Atkins, Physikalische Chemie, 3. korrigierte Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2001, S. 1034 ff.

[Bünger 2002] K. Bünger, Gasreaktionen an Titandioxid-Oberflächen, Protokoll zum Schwerpunktpraktikum, Universität Hannover 2002

[Bendeliani 1966] N. A. Bendeliani, S. V. Popova, L. F. Verescag, Acta Crystallographica **S 21** (1966), S. A 42

[Bredemeyer 2001] N. Bredemeyer, Untersuchungen zur photokatalytischen NO_x-Reduktion in sauerstoffreichen Modellabgasen, Dissertation, Universität Hannover 2001

[Campbell 1996]: L. Gamble, L. S. Jung, C. T. Campbell, Surface Science **348** (1996), S. 1-16

[Diebold 1992] J.-M. Pan, B. L. Maschhoff, U Diebold und T. E. Madey, Journal of Vacuum Science and Technology A, **10** (1992), S. 2470-2476

[Diebold 2000] M. Li, W. Hebenstreit, U. Diebold, Journal of Physical Chemistry B, **104** (2000), S. 4944-4950

[Dutta 1999] P. K. Dutta, A. Ginwalla, B. Hogg, B. R. Patton, B. Chwieroth, Z. Liang, P. Gouma, M. Mills and Sheikh Akbar, Journal of Physical Chemistry B, **103** (1999), S., 4412-4422

[Finger 2003] M. Finger, Einfluß des Kugelmahlens auf die katalytische und photokatalytische Aktivität von nanokristallinem Titandioxid am Beispiel der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen, Diplomarbeit, Universität Hannover 2003

[Finger 2007] M. Finger, Einflußgrößen der photokatalytischen und thermischen Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen an Zinndioxid am Beispiel der Reaktion von Propen mit Sauerstoff, Dissertation, Universität Hannover 2007

[Fischer 2007] F. Fischer, Entwicklung und technischer Einsatz eines Photokatalysators am Beispiel der Totaloxidation von Ammoniak mit Sauerstoff, Dissertation, Universität Hannover 2007

[Fox 1990] R. B. Draper und M. A. Fox, Langmuir **6** (1990), S. 1396-1402

[Fox 1993] M. Fox und M. Dulay, Chemical Reviews **93** (1993), S. 341-357

[Freihaut 2000] L. Cao, Z. Gao, L. Suib, T. N. Obee, S. O. Hay and J. D. Freihaut, Journal of Catalysis **196** (2000), S. 251-263

[Fujishima 1999] R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe und K. Hashimoto, Journal of Physical Chemistry B, **103** (1999), S. 2188-2194

[Fujita 1958] Y. Fujita und T. Kwan, Bulletin of the Chemical Society of Japan **31** (1958), S. 379-380

- [Gerischer 1993] Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air: Proceedings of the 1 st International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier 1993, S. 1-16
- [Gmelin] Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, Bd. 41, 8. Auflage, VCH Weinheim 1951, S. 210 ff.
- [Grätzel 1985] G. Rothenberger, J. Moser, M. Grätzel, N. Serpone and D. K. Sharma, Journal of the American Chemical Society **107** (1985), S. 8055-8059
- [Henderson 1996] M. A. Henderson, Langmuir 1996 **12** (1996), S. 5093-5098
- [Henderson 1997] M. A. Henderson, Journal of Physical Chemistry B **101** (1997), S. 221-229
- [Herrmann 1979] J.-M. Herrmann, J. Disdier et al., Journal of Catalysis **60** (1979), S. 369-377
- [Herrmann 1996] A. Scalfani, J. M. Herrmann, Journal of Physical Chemistry **100** (1996), S. 13655-13661
- [Herrmann 2001] J.-M. Herrmann, Helvetica Chimica Acta **84** (2001), S. 2731-2750
- [Herrmann 2005] J.-M. Herrman, Topics in Catalysis **34** (2005), S. 49-65
- [Hesse 2004a] A. Haeger, O. Kleinschmidt and D. Hesse, Chemical Engineering & Technology **27** (2004), S. 181-188
- [Hesse 2004b] A. Haeger, O. Kleinschmidt and D. Hesse, Chemical Engineering & Technology **27** (2004), S. 1019-1026
- [Hesse 2005] M. Finger, A. Haeger, D. Hesse, Chemical Engineering & Technology **28** (2005), S. 783-789

[Hoffmann 1995] M. R. Hoffmann, N. J. Peill, Environmental Science & Technology **29** (1995), S. 2974-2981

[Indris 2005] S. Indris, R. Amade, P. Heitjans, M. Finger, A. Haeger, D. Hesse, W. Grunert, A. Borger, K. D. Becker, Journal of Physical Chemistry B **109** (2005), S. 23247-23287

[Jacobsen 1949] A. E. Jacobsen, Industrial and Engineering Chemistry **41** (1949), S. 523-526

[Juillet 1965] F. Juillet, J. Long, S. J. Teichner, Comptes rendus du Congrès National des Sociétés Savantes, Nice 1965, Tome 1, S. 155-160

[Kösters 1999] M. Kösters, Untersuchungen zur photokatalytischen NO-Reduktion in Gegenwart von Sauerstoff und Propen, Dissertation, Universität Hannover 1999

[Kisch 2007a] H. Kisch, S. Sakthivel, M. Janczarek et al., Journal of Physical Chemistry C **111** (2007), S. 11445-11449

[Kisch 2007b] H. Kisch, E. Lips, E. A. Konstantinova, A. Kokorin, S. Sakthivel, Chimia **61** (2007), s. 810-814

[Kleinschmidt 2001] O. Kleinschmidt, Photokatalytische Oxidation von Alkenen und Alkanen mit Sauerstoff an belichtetem Titandioxid, Dissertation, Universität Hannover, 2001

[Knözinger 2005] T. Berger, M. Sterrer, O. Diwald, M. Knözinger et. al., Journal of Physical Chemistry B, **109** (2005), S. 6061-6068

[Krause 2002] M. P. de Lara-Castells, J. L. Krause, Chemical Physics Letters **354** (2001), S. 483-490

[Lyashenko 1979] L. V. Lyashenko, G. I. Batalin, V. I. Stepanenko, F. A. Yampol'skaya, *Urkainskii Khimicheskii Zhurnal* **44** (1979), S. 1017-1020

[Mars 1954] P. Mars und D. W. van Krevelen, *Chemical Engineering Science* **3** (1954), S. 41-59, Special supplement issue.

[Mills 1997] A. Mills, S. Le Hunte, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **108** (1997), S. 1-35

[Morwinski 2003] U. Morwinski, Bestimmung von Zwischenprodukten bei der photokatalytischen Oxidation von Alkanen und Alkenen an Titandioxid, Diplomarbeit, Universität Hannover 2003

[Nimlos 1993] M. Nimlos, W. Jacoby, D. Blake and T. Millne, *Environmental Science & Technology* **27** (1993), S. 732-740

[Ollis 1997] J. Peral, X. Domènech, D. F. Ollis, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **70** (1997), S. 117-140

[Ollis 2005] D. F. Ollis, *Topics in Catalysis* **35** (2005), S. 217-223

[Pichat 1976] H. Courbon, M. Formenti and P. Pichat, *The Journal of Physical Chemistry* **81** (1977), S. 550-554

[Pichat 1977] H. Courbon, M. Formenti, P. Pichat, *The Journal of Physical Chemistry*, **81** (1977), S. 550-564

[Pichat 1979] P. Pichat, J.-M. Herrmann, J. Disdier and M.-N. Mozzanega, *The Journal of Physical Chemistry*, **83** (1979), S. 3122-3126

[Pichat 1981] P. Pichat et al., *Proceedings of the 7th International Congress of Catalysis Part B*, Elsevier 1981, S. 1498-1499.

- [Plumb 2007] L. K. Randeniya, A. B. Murphy and I. C. Plumb, Journal of Materials Science Letters (2007) DOI: 10.1007/s10853-007-2309-z
- [Renz 1921] C. Renz, Helvica Chimica Acta **4** (1921), S. 961-968
- [Rodriguez 2001] J. A. Rodriguez, T. Jirsak, G. Liu, J. Hrbek, J. Dvorak and A. Maiti, Journal of the American Chemical Society **123** (2001), S. 9597-9605
- [Sato 2006] S. Yin, M. Komatsu, Q Zhang, F. Saito and T. Sato, Journal of Materials Science Letters (2006), DOI: 10.1007/s10853-006-1231-0
- [Scheller 2001] M. Scheller: Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität verschiedener Titandioxide, Dissertation, Universität Hannover, 2001.
- [Serpone 2007] A. V. Emeline, V. N. Kuznetsov, V. K. Rybchuk and N. Serpone, International Journal of Photoenergy **2008**, Artikel Nr. 258394, DOI: 10.1155/2008/258394
- [Somorjai 1978] W. J. Lo, Y. W. Chung and G. A. Somorjai, Surface Science **71** (1978), S. 199-219
- [Tang 1993] H. Tang, E. Schmid, K. Prasad, and F. Levy, Journal of Applied Physics **75** (1994), S. 2042-2047
- [Tang 1993b] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Levy, and G. Burri, Solid State Communications **87** (1993), S. 847-850
- [Tang 1994] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid and F. Levy, Solid State Communications **92** (1994), S. 267-271
- [Teichner 1971] M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau, S.I. Teichner, Chemical Technology **1** (1971), S. 680-686

- [Teichner 1972] M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau, S.I. Teichner, Proc. 5th Int. Congr. Catalysis, Art.-Nr. 70, S. 1011-1019, 1972
- [Tench 1974] M. Che, B. Shelimov, J. F. J. Kibblewhite and A. J. Tench, Chemical Physics Letters **28** (1974), S. 387-389
- [Teichner 1976] M. Formenti, F. Juillet und S. J. Teichner, Bulletin de la Société Chimique de France **9-10** (1976), S. 1315-1320
- [Teichner 1977] A. Walker, M. Formenti, P. Meriaudeau, S. J. Teichner, Journal of Catalysis **50** (1977), S. 237
- [Troe 2000] J. Troe, Zeitschrift für Physikalische Chemie **214** (2000), S. 573-581
- [Van Hoeck 1930] C. P. van Hoeck, Farben-Zeitung **36** (1939), S. 267
- [Volodin 1981] A. M. Volodin, V. S. Zakharenko und A. E. Cherkashin, Reaction Kinetics and Catalysis Letters **18** (1981), S. 321-324
- [Wang 1995] L. Q. Wang, D. R. Baer, M. H. Engelhard, A. N. Shulz, Surface Science **344** (1995), S. 237
- [Yates 1994] G. Lu, A. Linsebigler, J. T. Yates, Jr., Journal of Physical Chemistry **99** (1995), S. 7626-7631
- [Yates 1995] G. Lu, A. Linsebigler and J. T. Yates Jr, The Journal of Physical Chemistry, **102** (1995), S. 4657-4662
- [Yates 2000] D. C. Sorescu, C. N. Rusu, J. T. Yates, Journal of Physical Chemistry B, **104** (2000), S. 4408-4417
- [Yates 2003] S. Mezheny, P. Maksymovych, T. L. Thompson, O. Diwald, D. Stahl, S. D. Walck, J. T. Yates Jr., Chemical Physics Letters **369** (2003), S. 152-158

8 Abkürzungsverzeichnis

α		Anteil des thermisch aktivierten Abbaus von Zwischenprodukten
$\alpha(\lambda)$		Absorptionskoeffizient
$\alpha_{TiO_2}^{520nm}$		Lichtabsorptionskoeffizient von TiO_2 bei $\lambda = 520$ nm
β		Anteil des mit Licht aktivierten Abbaus von Zwischenprodukten
β		Zur Oxidation eines Moles Edukt benötigte Mole Sauerstoff
$\beta(\lambda)$		Remissionskoeffizient (Koeffizient diffuser Reflexion)
χ		Parameter
ε		Parameter
γ_1		Geschwindigkeit der photokatalysierten Reaktionen
γ_2		Geschwindigkeit der thermisch aktivierten Reaktionen
ΔE_{TiO_2}	[eV]	Bandlücke von TiO_2
η		Wirkungsgrad (z.B. von Lampen)
λ	[nm]	Lichtwellenlänge
ν_i		stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i
Θ		Bedeckung
Θ_i		Bedeckungsgrad der Komponente i
A	[m ²]	Fläche
A_R	[m ²]	belichtete Reaktorfläche
$A_{(O)}^{NO_2/O_2}$		Anteil des Sauerstoffs aus NO_2 in den Produkten der Totaloxidation eines Kohlenwasserstoffs, wenn gleichzeitig O_2 und NO_2 in der Gasphase vorhanden sind.
$A_{(O)}^{NO/O_2}$		Anteil des Sauerstoffs aus NO in den Produkten der Totaloxidation eines Kohlenwasserstoffs, wenn gleichzeitig O_2 und NO_2 in der Gasphase vorhanden sind.

A_{KW}^{NO}		Anteil eines Kohlenwasserstoffs KW, der mit Sauerstoff oxidiert wird, welcher aus der Reaktion von NO_2 zu NO stammt.
$A_{KW}^{N_2O}$		Anteil eines Kohlenwasserstoffs KW, der mit Sauerstoff oxidiert wird, welcher aus der Reaktion von NO_2 zu N_2O stammt.
$A_{KW}^{N_2}$		Anteil eines Kohlenwasserstoffs KW, der mit Sauerstoff oxidiert wird, welcher aus der Reaktion von NO_2 zu N_2 stammt.
An_{KW}^{NO}		Anteil eines Kohlenwasserstoffs, der mit Sauerstoff aus aus der Reaktion von NO_2 zu NO oxidiert wurde, wenn NO_2 und O_2 in der Gasphase vorhanden sind.
$An_{KW}^{N_2O}$		Anteil eines Kohlenwasserstoffs, der mit Sauerstoff aus aus der Reaktion von NO_2 zu N_2O oxidiert wurde, wenn NO_2 und O_2 in der Gasphase vorhanden sind.
$An_{KW}^{N_2}$		Anteil eines Kohlenwasserstoffs, der mit Sauerstoff aus aus der Reaktion von NO_2 zu N_2 oxidiert wurde, wenn NO_2 und O_2 in der Gasphase vorhanden sind.
B		Konstante
b_i	$[m^3/mol]$	Adsorptionskoeffizient der Komponente i
c		Lichtgeschwindigkeit
c_i	$[mol/m^3]$	Konzentration der Komponente i
c_i^0	$[mol/m^3]$	Konzentration der Komponente i im Zulauf
c_i^E	$[mol/m^3]$	Konzentration der Komponente i im Ablauf
D	$[1/m^3]$	Raumzahl
DOI		Digital Object Information (zur Identifizierung von Online-Publikationen)
ESR (auch EPR)		Elektronenspinresonanz
E_{Phot}	[J]	Energie eines Photons
FT-IR		Fourier-Transformations Infrarot-Spektrometer
g		Parameter
h		Plancksches Wirkungsquantum
I_W	[W]	Von einer Katalysatorprobe absorbierte Lichtleistung
I_P	$[m^{-2} \cdot s^{-1}]$	Photonenabsorption pro m^2 und Sekunde

I	[mol/(m ² *s)]	Photonenabsorption pro m ² und Sekunde (= I _P /N _L)
I ₀ (λ)	[W/(m ² *nm)]	Spektrum der eingestrahlten Bestrahlungsstärke
I _a (λ)	[W/(m ² *nm)]	Spektrum der vom Katalysator absorbierten Bestrahlungsstärke
I _{abs}	[W/m ²]	Von 1 m ² einer Katalysatorprobe absorbierte Lichtleistung
KW		Kohlenwasserstoff
k		Geschwindigkeitskonstante
k		Wellenvektor
m _{Kat}		Katalysatormasse
N		Zahl der Plätze
n _i	[mmol]	Stoffmenge der Komponente i
n _{i,ads}	[mmol/g]	Stoffmenge der Komponente i, die am TiO ₂ adsorbiert wurde.
N _L		Loschmidt-Zahl
n _{TiO₂} ^o	[mmol]	Stoffmenge von Sauerstoffatomen, die in das TiO ₂ -Gitter eingebaut wurde.
O _s		Sauerstoff aus dem TiO ₂ -Gitter
p _i	[bar]	Partialdruck der Komponente i
Q _i	[%]	Quantenausbeute der Komponente i
Q _i ^{437nm}	[%]	Quantenausbeute der Komponente i bei einer mittleren Lichtwellenlänge von z.B. 437 nm
Q _i ^j	[%]	Quantenausbeute der Totaloxidation der Komponente i mit dem Oxidationsmittel j
<i>Anatas</i> Q _i ^{norm}	[m ⁻²]	$\frac{Q_i}{S_{BET}}$ bei Anatas
<i>Rutil</i> Q _{C₃H₈} ^{norm}	[m ⁻²]	$\frac{Q_i}{S_{BET}}$ bei Rutil
Q _i ^{norm}		$Q_i^{norm} = \frac{Q_i^{max}}{Q_i^T}$
Q _i ^{max}		Q _i bei T _{Q_i^{max}}
Q _i ^T		Q _i bei der Temperatur T
r	[mol/s]	Reaktionsgeschwindigkeit
r _A	[mol/(s*m ²)]	flächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit

r_i	[mol/s]	Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente i
$r_{i,m}$	[mol/(s*g)]	Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente i, bezogen auf die Katalysatormasse
r_m	[mol/(s*g)]	Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf die Katalysatormasse
r_v	[mol/(s*l)]	volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit
$r_{KW}^{NO_2 \rightarrow NO}$	[mol/s]	Geschwindigkeit einer Teilreaktion bei der Totaloxidation eines Kohlenwasserstoffs mit NO_2 , wobei der Sauerstoff aus der Reaktion von von NO_2 zu NO stammt.
$r_{KW}^{NO_2 \rightarrow N_2O}$	[mol/s]	Geschwindigkeit einer Teilreaktion bei der Totaloxidation eines Kohlenwasserstoffs mit NO_2 , wobei der Sauerstoff aus der Reaktion von von NO_2 zu N_2O stammt.
$r_{KW}^{NO_2 \rightarrow N_2}$	[mol/s]	Geschwindigkeit einer Teilreaktion bei der Totaloxidation eines Kohlenwasserstoffs mit NO_2 , wobei der Sauerstoff aus der Reaktion von von NO_2 zu N_2 stammt.
R	[J/(K*mol)]	allgemeine Gaskonstante
S_{BET}	[m ² /g]	BET-Oberfläche
$S_{(i)}$		Selektivität der Komponente i
t		Zeit
T[K]		Temperatur
$T_{Q_i}^{max}$	[K]	Temperatur, bei der Q_i maximal ist
TEM		Transmissions-Elektronen-Mikroskopie
TPD		Temperature Programmed Desorption
TPO		Temperature Programmed Oxidation
\dot{V}	[cm ³ /min]	Volumenstrom
V_R	[cm ³]	Reaktorvolumen
w_{Phot}^m	[mol/s]	Photonen-Absorptionsgeschwindigkeit einer Katalysatorprobe
x_i^0		Molenbruch der Komponente i im Zulauf
x_i^E		Molenbruch der Komponente i im Ablauf
XPS		Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
XRD		Röntgenbeugung