

# **Untersuchungen zur photokatalytischen NO- Reduktion in Gegenwart von Sauerstoff und Propen**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaft  
Dr. rer. nat.

**genehmigte Dissertation**

von

Dipl.-Chem. Martina Kösters  
geboren am 9. Dezember 1966 in Meppen

1999

Referent: Prof. Dr. D. Hesse  
Korreferent: Prof. Dr. G. Rotzoll  
Tag der Promotion: 22. Januar 1999

# Abstract

## **Untersuchungen zur photokatalytischen NO-Reduktion an TiO<sub>2</sub> in Gegenwart von Sauerstoff und Propen.**

Im Rahmen dieser Arbeit werden reaktionskinetische Messungen zur Ermittlung der Einflußgrößen auf die photokatalytische NO-Reduktion in einem Plattenreaktor mit Abgasrückführung durchgeführt. Hierbei wird festgestellt, daß NO bei Sauerstoffüberschuß an belichtetem TiO<sub>2</sub> nicht nur zu NO<sub>2</sub> oxidiert sondern zum Teil auch reduziert wird. Die Geschwindigkeit des NO-Verbrauchs ist abhängig von der Reaktionstemperatur und der Strahlungscharakteristik der eingesetzten UV-Lampe. Auf der Grundlage von Untersuchungen zum Einfluß von Licht auf die Adsorption der Reaktionskomponenten an TiO<sub>2</sub> wird ein Modell für den Verlauf der Geschwindigkeit der NO-Oxidation und NO-Reduktion in Gegenwart von Sauerstoff aufgestellt, was anhand der Meßdaten verifiziert wird. Das kinetische Modell berücksichtigt eine photoassistierte Adsorption der Reaktionspartner an erzeugten Elektron-Loch-Paaren des Halbleiters.

Die durch Sauerstoff geförderte Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> wird durch Zugabe von Propen zu gunsten der photokatalytischen Reduktion von NO zurückgedrängt. In Gegenwart von Propen erfolgt ein Anstieg der photokatalytischen Reduktionsgeschwindigkeit von NO, die von einer Oxidation von Propen zu CO<sub>2</sub> begleitet ist. Dabei erfolgt allerdings bei einer zu hohen Zugabe von Propen ein Einbruch der Katalysatoraktivität durch eine starke Anreicherung der Oberfläche mit partiell oxidierten Kohlenwasserstoffverbindungen, die eine Abnahme der photokatalytischen Umsetzung von NO und Propen zur Folge hat.

In Hinblick auf die technische Nutzung der photokatalytischen NO-Reduktion an belichtetem TiO<sub>2</sub> in der Abgasnachbehandlung von Verbrennungseinheiten wird der Einsatz eines Monoliths als Trägermaterial für den Photokatalysator TiO<sub>2</sub> untersucht. Anhand eines Modells wird die Lichtverteilung auf der beschichteten Kanaloberfläche beschrieben und die Aktivität eines Monolith-Photokatalysators bei der photokatalytischen NO-Reduktion in Gegenwart von Sauerstoff und Propen aufgezeigt.

Stichworte: Titandioxid, Photokatalysator, photokatalytische NO-Reduktion

# Abstract

## Investigations in photocatalytic reduction of NO on TiO<sub>2</sub> in presence of oxygen and propen.

The reaction kinetic of NO on TiO<sub>2</sub> in presence of excess oxygen are studied in a plate reactor with exhaust gas recirculation. It is shown that NO in oxygen rich atmospheres not only oxidized to NO<sub>2</sub> but also reduced in presence of UV-light. The reaction rate of the NO decomposition depends on reaction temperature and characteristic of UV source. It is developed a kinetic model to description the reaction processes of NO oxidation and NO reduction in oxygen atmospheres. This model is based on adsorption behaviour of the reaction components on exposed TiO<sub>2</sub> and take into account photo-assisted adsorption on electron hole pairs.

It is shown that photocatalytic oxidation of NO to NO<sub>2</sub> is superseded from NO-reduction with the addition of propen. The increase of photocatalytic reduction rates of NO is combined with oxidation of propen to CO<sub>2</sub>. It is found that in case of high propen concentration the catalytical activity of exposed TiO<sub>2</sub> breaks down. Photocatalytic conversation of NO and propen decrease by the enrichment of surface with partial oxidized hydrocarbons.

The insert of a TiO<sub>2</sub> coated monolithic carrier are tested for applications in emission control of combustion engines. The distribution of light in the supported channel surface and the activities of the monolith photocatalyst in the NO-reduction was described in presence of oxygen and propen.

Keywords: titanium dioxid, photocatalyst, photocatalytic NO<sub>x</sub>-reduction

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Zielsetzung dieser Arbeit</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>6</b>
<b>3.1</b>	<b>Einführung in die heterogene Photokatalyse</b>	<b>6</b>
<b>3.2</b>	<b>Präparation und Eigenschaften von TiO<sub>2</sub></b>	<b>13</b>
3.2.1	Herstellung und Struktureigenschaften von Titandioxid	13
3.2.2	Beschaffenheit von TiO <sub>2</sub> des Typs Hombifine N	16
3.2.2.1	Aufnahmen mit einem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM)	16
3.2.2.2	Röntgenbeugungsdiagramm	17
3.2.2.3	Verunreinigungen	18
3.2.2.4	Sorptionsisotherme	18
<b>3.3</b>	<b>Adsorption</b>	<b>23</b>
3.3.1	Allgemeine Grundlagen zur Adsorption	23
3.3.2	Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten	24
3.3.3	Einfluß von Licht auf die Adsorption von O <sub>2</sub> ,NO und C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> an TiO <sub>2</sub>	26
<b>4</b>	<b>Meßvorrichtung und Auswertverfahren</b>	<b>31</b>
<b>4.1</b>	<b>Beschreibung der Versuchsanlage</b>	<b>31</b>
4.1.1	Gasversorgung	32
4.1.2	Analytik	32
4.1.3	Verwendete Photoreaktoren	34
4.1.3.1	Platten-Photoreaktor mit Abgasrückführung	35
4.1.3.2	Monolith-Photoreaktor	37
<b>4.2</b>	<b>Eigenschaften der verwendeten UV-Lampen</b>	<b>38</b>
<b>4.3</b>	<b>Versuchsdurchführung</b>	<b>39</b>
<b>4.4</b>	<b>Auswertung der Meßergebnisse</b>	<b>40</b>
4.4.1	Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit	42
<b>5</b>	<b>Standzeit des Photokatalysators</b>	<b>44</b>
<b>6</b>	<b>Bestimmung von Einflußgrößen auf den Verlauf der photokatalytischen NO-Reduktion an TiO<sub>2</sub> in Gegenwart von O<sub>2</sub> und C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>47</b>

---

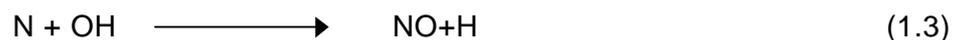
<b>6.1</b>	<b>Charakterisierung des Plattenreaktors mit Abgasrückführung</b>	<b>48</b>
6.1.1	Verweilzeitverhalten des verwendeten Reaktorsystems	48
6.1.2	Ausleuchtung der Trägerplatte	51
<b>6.2</b>	<b>Reaktionsverlauf der Reduktion und Oxidation von NO in Gegenwart von Sauerstoff</b>	<b>53</b>
6.2.1	Vorangehende Betrachtung des Reaktionssystems	53
6.2.2	Bestimmung der Kinetik der photokatalytischen Umsetzung von NO an TiO <sub>2</sub> bei Sauerstoffüberschuß	58
6.2.3	Einfluß der Strahlungsleistung von UV-Lampen	67
6.2.4	Einfluß der Temperatur	70
<b>6.3</b>	<b>Einfluß von Propen auf die photokatalytische Umsetzung von NO an Titandioxid bei Sauerstoffüberschuß</b>	<b>73</b>
<b>7</b>	<b>Anwendung eines Monolith-Photokatalysators zur Abgasreinigung</b>	<b>81</b>
<b>7.1</b>	<b>Lichtverteilung auf der Monolithoberfläche</b>	<b>84</b>
7.1.1	Experimentelle Bestimmung der Eindringtiefe des Lichtes im Monolith	84
7.1.2	Modell zur Beschreibung der Photonenvverteilung in einem Monolith	85
<b>7.2</b>	<b>Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität eines Monolith-Photokatalysators</b>	<b>90</b>
7.2.1	Umsatzverhalten des Systems NO/O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> im TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -Monolith	90
7.2.2	Umsatzverhalten des Systems NO/O <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /N <sub>2</sub> im TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -Monolith	92
7.2.2.1	Einfluß der Temperatur	93
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>96</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>98</b>
<b>10</b>	<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>108</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>111</b>
A.1	Verwendete Gase	111
A.2	Spektrale Empfindlichkeit des UV-Sensor-Moduls Typ H4103 der Fa. Hamamatsu	111
A.3	Tabellen der Meßwerte	112

# Kapitel 1

## Einleitung

Die bedeutsamste Quelle anthropogener  $\text{NO}_x$ -Emissionen sind Verbrennungsmotoren. In Deutschland stammten 1994 etwa 47,3% der  $\text{NO}_x$ -Gesamtemissionen aus dem Straßenverkehr, die übrigen Anteile werden von Kraftwerken, Industrieanlagen, Haushaltsfeuerungen u.a. erzeugt [1].

Die Stickoxide entstehen durch Oxidation des in der Verbrennungsluft und des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffs. In den meisten Verbrennungssystemen kommt es dabei primär zur Bildung von NO, die nach dem Radikalmechanismus von Zeldovic zu beschreiben ist und im wesentlichen durch die lokal vorliegende Temperatur und durch Luftüberschuß beeinflusst wird [2].



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der NO-Bildung ist die  $\text{N}_2$ -Spaltung, die nach Gleichung (1.1) eine extrem hohe Aktivierungstemperatur ( $T_A \sim 40.000 \text{ K}$ ) erfordert. In einer sauerstoffarmen Flammenfront wird die Spaltung des  $\text{N}_2$ -Moleküls durch die Reaktion mit Kohlenwasserstoff-Radikalen bereits bei niedrigen Temperaturen beschleunigt, wobei allerdings der hieraus hervorgehende NO-Anteil meist gering ist [3].

NO wird zum Großteil erst im Abgassystem oder in der Atmosphäre zu  $\text{NO}_2$  oxidiert. Diese Stickoxide, die in der Betrachtung als Schadstoffgruppe  $\text{NO}_x$  zusammengefaßt werden, tragen zur Bildung von Ozon sowie anderen Photooxidantien und damit zur Ausbildung des photochemischen Smogs bei. Zudem gelten sie in Verbindung mit Wasser als Mitverursacher des "sauren Regens", der zur Schädigung von Vegetation und Bauwerken führt [4,5,6].

Das in den letzten Jahren stark zunehmende Umweltbewußtsein sowie der jährlich wachsende Fahrzeugbestand, der mit einer Erhöhung der Gesamtfahrleistung verbunden ist, haben zu einer Verschärfung der Abgasgesetzgebung geführt, die neben der Abgasnachbehandlung auch die Entwicklung von Motoren stark beeinflusst hat [7]. Seit den letzten Jahren ist das zentrale Thema in der Fahrzeugindustrie die Senkung des Kraftstoffverbrauchs und der damit verbundenen Rohemissionen. In diesem Zusammenhang wird auf neue wirkungsoptimierende Technologien basierend auf direkteinspritzenden Diesel- und Magermix(Otto)-Motoren gesetzt.

Der Dieselmotor erreicht bereits aufgrund des höheren Verdichtungsverhältnisses und der ungedrosselten Leistungsregelung einen höheren effektiven Wirkungsgrad als der Ottomotor. Die dieselmotorischen Emissionen an Kohlenmonoxid (CO) und unverbranntem Kohlenwasserstoff (HC) sind mit denen eines Ottomotors mit lambdageregeltem Drei-Wege-Katalysator vergleichbar, wobei der durchschnittliche Kraftstoffverbrauch und damit die CO<sub>2</sub>-Emission beim Dieselmotor deutlich niedriger liegt [13,8].

Der Drei-Wege-Katalysator, der sich zur Abgasnachbehandlung von Ottomotoren weitgehend durchgesetzt hat, ermöglicht eine gleichzeitige und effektive Minderung der Schadgaskomponenten NO<sub>x</sub>, HC und CO bei stöchiometrischem Luft-Kraftstoff-Verhältnis ( $\lambda=1$ ). Zur Einhaltung der extrem niedrigen Abgasgrenzwerte wird die stöchiometrische Betriebsweise des Motors mit Hilfe einer Lambda-Sonde elektronisch gesteuert.

Magermixmotoren und Dieselmotoren arbeiten mit einem überstöchiometrischen Luft-Kraftstoffverhältnis ( $\lambda > 1,2$ ), was im Vergleich zum Abgas eines Ottomotors zu höheren NO<sub>x</sub>-Emissionen, hohem Restanteil Sauerstoff und niedrigeren Abgastemperaturen führt. Die Abgaszusammensetzung sowie -temperatur ist dabei abhängig von der Arbeitsweise des Motors (s. Tab.1.1).

	Abgastemperatur im Leerlauf	Abgastemperatur bei Vollast
Ottomotor	ca. 500°C	ca. 900°C
Dieselmotor	100...200 °C	550...750 °C

Tab. 1.1: Abgastemperaturen von Otto- und Dieselmotoren [9]

Zur Abgasnachbehandlung von Dieselmotoren hat sich in den vergangenen Jahren der Oxidationskatalysator etabliert. Platinhaltige Katalysatoren zeichnen sich dabei insbesondere durch ihre geringen Anspringtemperaturen und ihre effektive Wirkungsweise bei der Oxidation von CO und HC zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O aus. Aufgrund des hohen Sauerstoffanteils in dieselmotorischen Abgasen, der bis zu 17 % beträgt, ermöglicht dieses Katalysatorsystem jedoch keine Entstickung des Abgases. Erst durch die Zudosierung von Kraftstoff kann in einem Temperaturfenster zwischen 200 bis 300 °C eine nennenswerte NO<sub>x</sub>-Reduktion

erzielt werden. Dabei wird allerdings nur ein geringer Anteil der umgesetzten  $\text{NO}_x$ -Menge zum gewünschten Produkt  $\text{N}_2$  reduziert; der Hauptanteil von ca. 80 % reagiert zu  $\text{N}_2\text{O}$ , welches in der Atmosphäre als Treibhausgas wirkt. Da in den vergangenen Jahren trotz intensiver Bemühung keine nennenswerte Optimierung der  $\text{NO}_x$ -Reduktion zu  $\text{N}_2$  erreicht werden konnte, erscheint dieses System zur Zeit für die Erfüllung der künftigen  $\text{NO}_x$ -Emissionsgrenzwerte als unzureichend [8,10,11].

Als zukunftssträchtiges Verfahren gilt die neue Technologie des  $\text{NO}_x$ -Absorber-Systems mit der die  $\text{NO}_x$ -Emissionsminderung bereits im sauerstoffreichen Abgas durch Speicherung der Stickoxide als Nitrat erfolgt. Die notwendige Regenerierung des Katalysators und Reduktion der Stickoxide erfolgt durch eine kurzzeitige Verringerung des Luft-Kraftstoffverhältnisses ( $\lambda \leq 1$ ) verbunden mit einem Anstieg der Abgastemperatur auf über  $170^\circ\text{C}$ . Um eine optimale Arbeitsweise des Katalysators zu erzielen, schließt das Abgasnachbehandlungskonzept eine zusätzliche Steuerung des Motorbetrieb mit ein. Als problematisch erweist sich bei diesem Verfahren insbesondere der  $\text{SO}_2$ -Anteil im Abgas, der durch den Schwefelanteil im Kraftstoff bestimmt wird und die Speicherkapazität des Katalysators herabsetzt [12].

Ein anderes Nachbehandlungskonzept, das bereits aus der Kraftwerkstechnik als wirkungsvolles Entstickungsverfahren bekannt ist und dessen Übertragbarkeit auf Dieselmotorkraftfahrzeuge zur Zeit geprüft wird, ist das SCR-Verfahren. Das Verfahren ermöglicht eine  $\text{NO}_x$ -Reduktion in sauerstoffreichen Abgasen durch Zugabe von Ammoniak bzw. ammoniakhaltigen Verbindungen, z.B. Harnstoff. Durch den Kontakt an einem  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -Katalysator erfolgt die Reaktion oberhalb von  $300^\circ\text{C}$  und ermöglicht eine nahezu vollständige Umsetzung der Stickoxide bei stöchiometrischer Zugabe von Reduktionsmittel [13]. Bei der Anwendung des SCR-Verfahrens zur Abgasreinigung instationär betriebener Verbrennungsmotoren erweist sich jedoch die lastabhängige Zudosierung des Reduktionsmittels, bei der ein  $\text{NH}_3$ -Schlupf aufgrund der gefährlichen Eigenschaften von Ammoniak zu vermeiden ist, als problematisch. Des weiteren ist ein zusätzlicher Tank erforderlich, der nach strengen Sicherheitsbestimmungen gestaltet werden muß. Zudem wirkt sich bei Diesel-PKW die relativ hohe Anspringtemperatur des SCR-Katalysators nachteilig aus, da die Abgastemperaturen von in dem für Europa gesetzlich vorgeschriebenen MVEG-Fahrzyklustest überwiegend unter  $200^\circ\text{C}$  liegen [14].

Um eine effektive  $\text{NO}_x$ -Umsetzung auch bei niedrigen Abgastemperaturen zu erreichen, wird in letzter Zeit verstärkt über die Anwendbarkeit der Plasmatechnologie zur Reinigung dieselmotorischer Abgase diskutiert. Bei diesem Verfahren wird die notwendige Energie zur Umsetzung der Schadstoffe HC, CO und  $\text{NO}_x$  z.B. durch eine sogenannte „dielektrisch behinderte Hochfrequenz-Entladung“ in den Abgasstrang eingebracht. Das hierdurch erzeugte Plasma ist jedoch zur Zeit noch mit einem hohen zusätzlichen Energieaufwand

---

verbunden, der etwa 30% der Motorleistung entspricht [15]. Ferner wird bei Einsatz der Plasmatechnologie zur NO-Reduktion in sauerstoffreichen Abgasen eine hohe Umsatzrate von NO zu NO<sub>2</sub> gefunden, die durch Bildung von O-Radikalen und Ozon in der Reaktionszone begünstigt wird [16].

## Kapitel 2

### Zielsetzung dieser Arbeit

Die Entwicklungsrichtung der Technologie von Verbrennungsmotoren sowie die zukünftig zu erfüllenden Emissionsgrenzwerte durch die Gesetzesinitiative der Europäischen Gemeinschaft, die von 1995 bis 2005 in einem Stufenkonzept eine HC+NO<sub>x</sub>-Minderung von 0,7 g/km auf 0,3 g/km für Diesel-PkW vorschreibt, erfordert neue Abgasnachbehandlungssysteme, die eine NO<sub>x</sub>-Reduktion unter oxidierender Atmosphäre bei niedrigen Abgastemperaturen ermöglichen.

Ein Weg, der in der vorliegenden Arbeit verfolgt wird, ist die photokatalytische Umsetzung von NO<sub>x</sub> an Titandioxid. Hierbei wird das katalytisch wirkende Halbleitermaterial durch UV-Licht aktiviert, so daß bereits unmittelbar nach dem Start des Motors, d.h. bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, die Möglichkeit gegeben ist, eine NO<sub>x</sub>-Minderung im Abgas zu erzielen.

Der Einsatz der photokatalytischen Abgasreinigung birgt jedoch neue Probleme, die es zu untersuchen gilt. So soll im folgenden ein grundlegendes Verständnis über den Einfluß von Sauerstoff und Kohlenwasserstoff auf den Reaktionsverlauf der photokatalytischen NO-Umsetzung an Titandioxid gewonnen werden, um Ansätze zur Optimierung der Aktivität des Halbleiters in der NO<sub>x</sub>-Reduktion zu ermitteln. Dabei wird Propen als Modellsubstanz für eine reaktive Kohlenwasserstoffverbindung gewählt.

Des weiteren wird zur Entwicklung einer Vorrichtung zur photokatalytischen Reinigung hoher Abgasvolumenströme die Anwendbarkeit eines mit Titandioxid beschichteten Monoliths untersucht. Hierzu wird die Ausleuchtung der Monolithoberfläche ermittelt und die Aktivität des Systems anhand eines Anwendungsbeispiels aufgezeigt.

## Kapitel 3

### Grundlagen

#### 3.1 Einführung in die heterogene Photokatalyse

Der Begriff Photokatalyse umfaßt im allgemeinen Photoreaktionen, die durch Katalysatoren beschleunigt werden können. Dabei werden die Reaktionen häufig über den Ort der initiierten Photoaktivierung weiter unterteilt, wobei generell zwischen der photochemischen Anregung des umzusetzenden Moleküls und der photochemischen Anregung bzw. Bildung des Katalysators unterschieden wird [17,18,19]:

Tritt ein photoaktiviertes Molekül mit einem Katalysator in Wechselwirkung, der sich im elektronischen Grundzustand befindet, wird von einer katalytischen Photoreaktion gesprochen. Dem Katalysator wird die gleiche Wirkung wie bei der klassischen Katalyse zugesprochen, jedoch sind zur Beschreibung des Reaktionsverlaufs die speziellen Eigenschaften elektronisch angeregter Spezies zu berücksichtigen. Die photochemische Anregung des Moleküls bewirkt eine Änderung der Elektronenkonfiguration, die zu veränderten Moleküleigenschaften führt. Der energiereiche elektronisch angeregte Zustand des Moleküls, der durch die Absorption des einstrahlenden Photons erzeugt wird, ist im allgemeinen sehr kurzlebig, da die aufgenommene Energie schnell relaxiert. Durch Elektronentransfer zum Katalysator stabilisiert sich das Molekül in einem energetisch niedrigeren Zustand [20,21]. Die feste Bindung zwischen Molekül und Katalysator führt zu einer bathochromen Verschiebung, durch die die Reaktion bereits aktiviert werden kann [22,23,24].

Wird durch die Photoabsorption der Katalysator in einen elektronisch angeregten Zustand überführt, spricht man von einer photosensitiven Katalyse, wobei zwischen der photoinduzierten und der photoassistierten Katalyse zu unterscheiden ist [33,25].

Bei der photoinduzierten Reaktion wird durch einmalige Bestrahlung ein Katalysator erzeugt, der mehrere Reaktionszyklen durchlaufen kann. Der photochemisch gebildete

Katalysator greift in eine nachfolgende thermische Reaktion ein und bewirkt die katalytische Substratumwandlung (s. Abb.3.1).

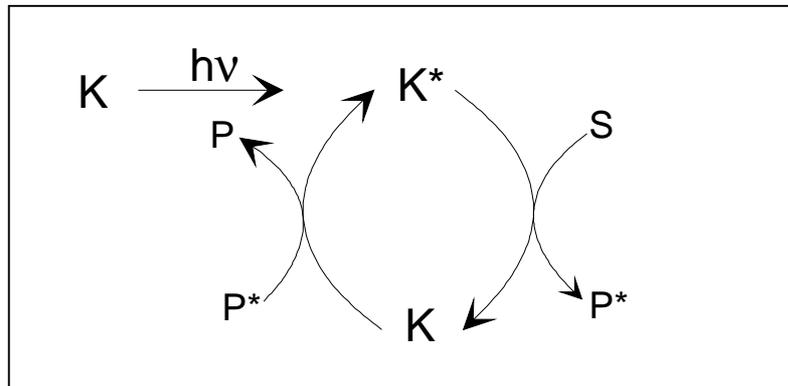


Abb. 3.1: Schema der photoinduzierten katalytischen Reaktion

(K=Katalysator, S=Substrat, P=Produkt, \* kennzeichnet den angeregten Zustand)

Im Gegensatz zur photoinduzierten erfordert die photoassistierte Reaktion eine permanente Einwirkung von Licht geeigneter Wellenlänge zur Erzeugung des angeregten Zustandes bzw. zur Neubildung des Katalysators (s. Abb.3.2).

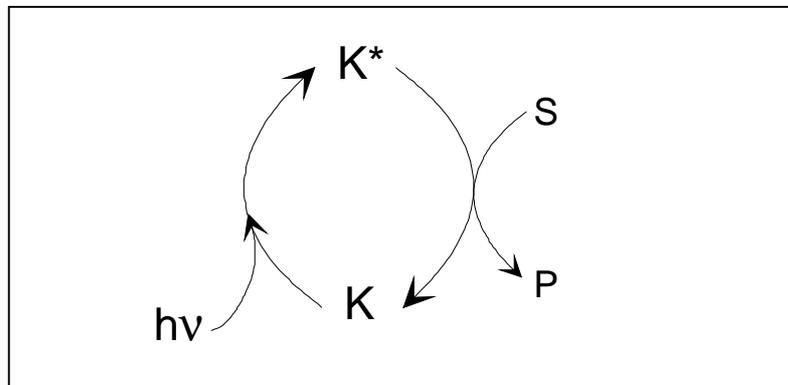


Abb. 3.2: Schema einer photoassistierten Reaktion

(K=Katalysator, S=Substrat, P=Produkt, \* kennzeichnet den angeregten Zustand)

Wird in der Photokatalyse ein Halbleiter als Katalysator eingesetzt, so sind im allgemeinen in der Literatur Reaktionen beschrieben, die durch permanente photochemische Anregung des Halbleiters aktiviert werden. Bei Bestrahlung des Halbleiters mit Licht geeigneter Wellenlänge werden Elektronen aus dem Valenzband über die Bandlücke, die bei Halbleitern in der Regel zwischen 0,5 und 3,5 eV beträgt, in das Leitungsband angehoben, so daß im Valenzband Elektronenleerstellen, sogenannte Löcher, zurückbleiben. Die durch Lichtabsorption vom Halbleiter aufgenommene

Energie muß dabei gleich oder größer als seine Bandlücke sein. Die Grenzwellenlänge läßt sich bei bekannter Bandlücke des Halbleiters nach dem Planck'schen Strahlungsgesetz wie folgt berechnen:

$$\lambda[\text{nm}] = \frac{h[\text{J} \cdot \text{s}] \cdot c[\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}]}{E_g[\text{J}]} = \frac{1240[\text{eV} \cdot \text{nm}]}{E_g[\text{eV}]} \quad (3.1)$$

Dabei ist  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $E_g$  die Energiebarriere zwischen Leitungs- und Valenzband des Halbleiters und  $\lambda$  die Grenzwellenlänge.

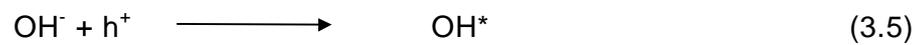
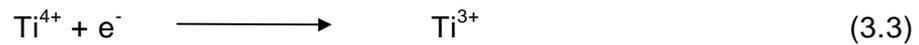
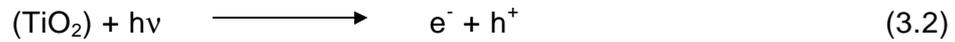
Die im Halbleiter durch Absorption von Photonen entstandenen Elektron-Loch-Paare besitzen einen bestimmten Quasiimpuls und die Energie ( $h\nu - E_g$ ). Die Verteilung der Ladung im Halbleiter wird durch die Coulombwechselwirkung zwischen den Ladungsarten bestimmt. Vor der strahlungslosen Rückkehr in den Grundzustand kann es zur Lokalisierung des Elektrons in ein Energieniveau der Bandlücke des Halbleiters kommen. Die zusätzlich im Halbleiter lokalisierten Energieniveaus entstehen z.B. durch Defekte, Verunreinigungen oder Dotierungen, welche zur Störung der regelmäßigen Abfolge der chemischen Bindungen im Kristall führen [26,27].

Bei photokatalytischen Reaktionen ist Titandioxid aufgrund seiner hohen Photoaktivität ein häufig eingesetztes Halbleitermaterial. Es handelt sich dabei um einen n-Halbleiter, der durch Sauerstoffdefekte nicht kompensierte Valenzelektronen in der Kristallstruktur aufweist, die ein sog. Donorniveau in der verbotenen Zone zwischen Valenzband und Leitungsband erzeugen. Ladungen im Donorniveau können bereits durch Zufuhr von thermischer Energie in das 0,1-0,2 eV höher liegende Leitungsband angehoben werden [28,29].

Titandioxid ist ein ausgesprochen starkes Absorbens für Strahlung unterhalb von 420 nm. Die Absorption, die bei einem kugelförmigen Partikel eine Funktion des Radius ist, erfolgt nur in dünnen, oberflächennahen Schichten, deren Dicke nach Berechnungen von Gerischer et al. [30] in einer Größenordnung von 1 bis  $10^{-2}$   $\mu\text{m}$  liegt. Die Zahl der Elektron-Loch-Paare, die pro Zeiteinheit an der Oberfläche vorhanden sind, wird außer durch die optische Generationsrate sehr stark durch die Lebensdauer der Ladungen bestimmt. Die Rekombination von generierten Elektron-Loch-Paaren des Titandioxids verläuft in einem Zeitraum von ca. 30 ns [31] und kann allgemein als eine materialabhängige Größe angesehen werden.

Kleine Titandioxidpartikel besitzen eine hohe Anzahl von Defektstellen, die u.a. auf eine nichtstöchiometrische Zusammensetzung, die große Grenzfläche und auf Ver-

setzungen im Kristall zurückgeführt werden können. Bei einer optischen Aktivierung werden die freien Ladungsträger sehr schnell über Defektstellen lokalisiert. Dabei wird entsprechend den Gleichungen (3.2) bis (3.5) angenommen, daß der Einfang der Elektronen über  $\text{Ti}^{4+}$ -Zentren und der Löcher über  $\text{O}^-$ -Zentren bzw. über OH-Gruppen der Oberfläche erfolgt [32,39]:



Dem lokalisierten Loch wird aufgrund der Bildung von photoaktivierten  $\text{OH}^*$ - bzw.  $\text{O}^*$ -Spezies eine hohe oxidative Wirkung in photokatalytischen Oxidationsprozessen zugeschrieben. Die Rekombination der lokalisierten Löcher erfolgt mit lokalisierten oder freien Elektronen. Des weiteren wurde beobachtet, daß ein geringer Teil der aktivierten  $\text{O}^*$ - bzw.  $\text{OH}^*$ -Spezies zu Peroxid-Ionen dimerisiert [33].

Fremdatome an einer Halbleiteroberfläche können durch Aufnahme eines Halbleiterelektrons zu einer positiven Ladungsanreicherung in der Oberflächenschicht führen, wodurch eine Verschiebung der Bandkanten zu höheren Energien erfolgt (s. Abb.3.3a). Im umgekehrten Fall, wenn ausschließlich negative Ladungen in der Halbleiterschicht angereichert werden, verbiegen sich die Bänder zur Grenzfläche hin zu niedrigeren Energien (s. Abb.3.3b).

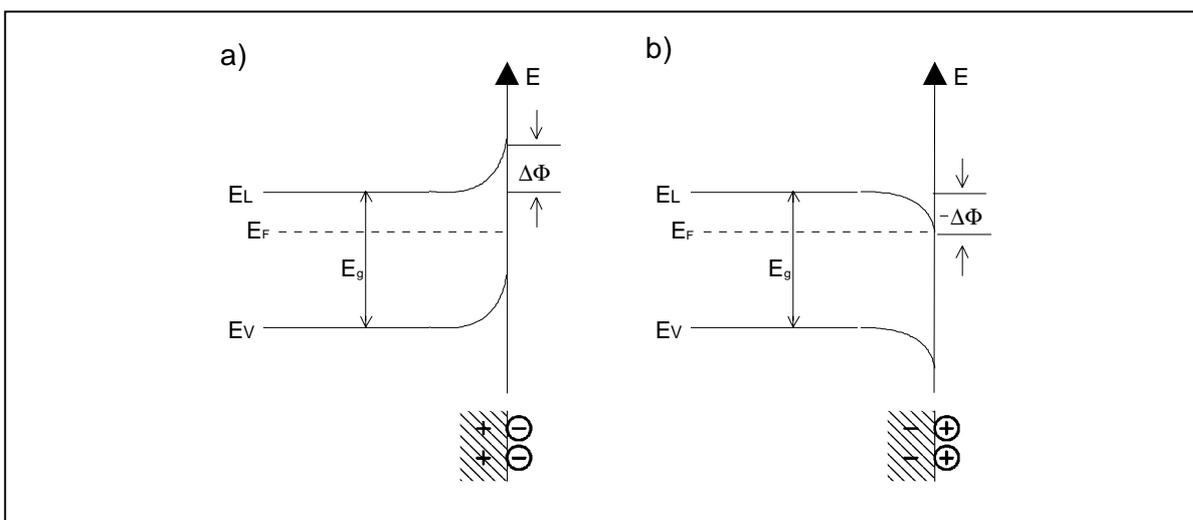


Abb. 3.3: Mögliche Bandverbiegungen an der Oberfläche eines n-Halbleiters.

Die Ausprägung der Raumladungszone im Halbleiter durch Anreicherung von Fremdatomen an der Oberfläche ist abhängig vom Radius des Partikels. Für gewöhnlich ist das Potentialgefälle zwischen der Grenzfläche und dem Halbleiterinneren bei Partikeln mit einer Größe im Nanometerbereich gering [34,35,36]. Dies wird darauf zurückgeführt, daß in nanokristallinen Partikeln durch Bildung von diskreten elektronischen Zuständen im Valenz- und Leitungsband Quanteneffekte auftreten, die zu einer Verbreiterung der Bandlücke und zu einer Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit von Elektron-Loch-Paaren im Kristall führen. Die physikalischen Eigenschaften nanokristalliner Partikel bewirken im Vergleich zu größeren Partikeln im Makrokristallinenbereich Veränderungen des chemischen Verhaltens und führen häufig zu einer Erhöhung der photokatalytischen Aktivität.

Für die Photoaktivierung eines Halbleiters wird angenommen, daß die Raumladungszone eine Separierung von Elektronen-Loch-Paaren im Halbleiter bewirkt [35]. Allgemein findet bevorzugt bei einer Bandverbiegung zu höheren Energiewerten eine Lokalisierung von freien Elektronen im inneren Volumen des Halbleiters statt, außer wenn an der Oberfläche Fremdatome angereichert sind, die ebenfalls eine Lokalisierung des Elektrons an der Oberfläche ermöglichen [32]. Werden beide Ladungsarten an der Oberfläche lokalisiert, kann dies zu einer gegenseitigen Stabilisierung führen, durch die die Rekombinationsrate der Ladungen an der Oberfläche abnimmt [36].

Die Fähigkeit eines belichteten Photokatalysators durch Elektronentransfer mit Molekülen aus der Gasphase sowohl als Oxidations- als auch als Reduktionsmittel zu wirken, ist abhängig von der energetischen Lage der Bandkanten relativ zum Redoxpotential der Reaktanden. Findet ein Elektronentransfer zwischen Molekül und Katalysator statt, so kann dieser eine Oberflächenreaktion einleiten oder aber zu einer stärkeren Bindung zwischen Katalysator und Molekül führen. Im letztgenannten Fall wird auch von einer Stabilisierung der Halbleiterladungen an der Oberfläche durch Photoadsorption bzw. photoassistierte Adsorption gesprochen. Wie Abbildung 3.4 verdeutlicht, ist das photokatalytische Reaktionssystem wie eine elektrochemische Redoxzelle zu beschreiben.

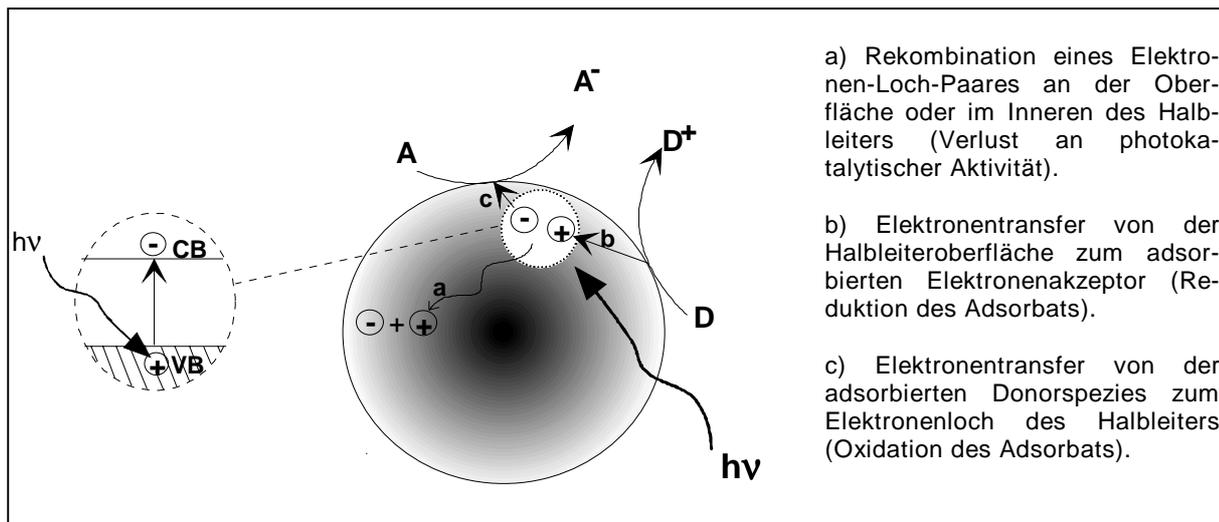


Abb. 3.4: Schema der Photoanregung eines Halbleiters mit möglichen Folgeprozessen des Elektronentransfers.

Um eine photokatalytische Reaktion durch effiziente Separierung der Ladungsträger zu optimieren, wird in der Literatur z.B. die Dotierung von Titandioxid mit Platin vorgeschlagen. Platin wirkt auf das generierte Elektron von Titandioxid als Elektronenakzeptor, so daß eine Oberflächendotierung die Raumladungszone im Halbleiter verändert [37,36,18,32]; nach Untersuchungen von Anpo et al. [38] kann durch diese Dotierung die photokatalytische Oxidation von Kohlenwasserstoff mit  $O_2$  an der Titandioxidoberfläche bei 298 K um ein Vielfaches erhöht werden.

Darüber hinaus können Dotierungen von  $TiO_2$  mit weiteren Halbleitern wie z.B. CdS nicht nur zur Erhöhung der Ladungsstabilität sondern auch zur effizienteren Nutzung des eingestrahlten Lichts führen. Cadmiumsulfid weist eine kleinere Bandlücke auf als Titandioxid und wird somit bei niedrigerer Energie photoaktiviert. Über das Kontaktpotential zwischen den Halbleitern wird das angeregte Elektron von CdS in einen niedrigeren Energiezustand des Leitungsbandes von  $TiO_2$  überführt; CdS wirkt somit als Sensibilisator für  $TiO_2$ . Eine derartige Halbleiterdotierung ist insbesondere von Interesse, wenn für die photokatalytische Reaktion die Aktivierung des Halbleiters durch Sonnenlicht erfolgen soll [39,32,18].

Zur Beschreibung von heterogen photokatalysierten Reaktionen müssen wie bei thermisch katalysierten Reaktionen folgende Teilschritte berücksichtigt werden, die jeweils in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen geschwindigkeitsbestimmend für die Umsetzung der Reaktanden an der Oberfläche sein können [40,41]:

1. Transport der Reaktionspartner aus der Strömung an die hydrodynamische Grenzschicht
2. Diffusion der Reaktionspartner durch die Grenzschicht der äußeren Oberfläche des Katalysators
3. Diffusion von der äußeren an die innere belichtete Oberfläche des Katalysatorkorns
4. Adsorption der Reaktanden
5. Oberflächenreaktion
6. Desorption des Produkts
7. Diffusion von der inneren an die äußere Oberfläche des Katalysatorkorns
8. Diffusion durch die hydrodynamische Grenzschicht
9. Übergang der Reaktionsprodukte in die Hauptströmung

Bei der photokatalytischen Reaktion werden dabei die Teilschritte 3. bis 5. durch Licht geeigneter Wellenlänge beeinflusst.

## 3.2 Präparation und Eigenschaften von $\text{TiO}_2$

Das in dieser Arbeit als Photokatalysator verwendete  $\text{TiO}_2$  des Typs Hombifine N wurde von der Fa. Sachtleben industriell hergestellt, wobei es speziell auf die Anwendung als Photokatalysator optimiert wurde. Im vorliegenden Kapitel wird allgemein auf die Herstellung und Struktur von  $\text{TiO}_2$  eingegangen und die Oberflächenbeschaffenheit des Typs Hombifine N vorgestellt.

### 3.2.1 Herstellung und Struktureigenschaften von Titandioxid

Titandioxid findet bereits aufgrund seiner pigmentoptischen Eigenschaften eine sehr breite Anwendung in verschiedenen industriellen Branchen. Des weiteren wird dieses Material im Bereich der Katalyse, wie in Abbildung 3.5 dargestellt, als Trägermaterial, Additiv von Trägern, als Promotor oder selbst als Katalysator für thermisch aktivierte oder photoaktivierte Reaktionen eingesetzt.

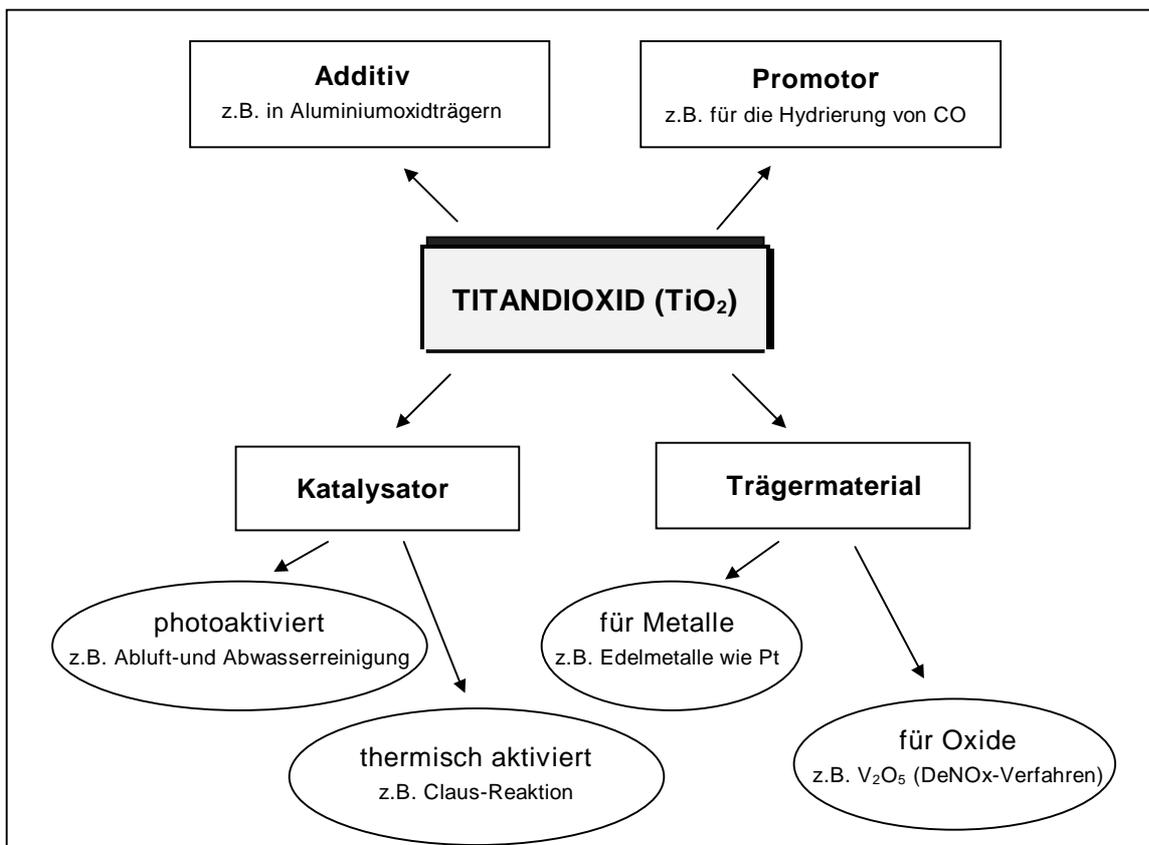


Abb. 3.5: Anwendungen von Titandioxid im Bereich der Katalyse.

Das Metalloxid zeichnet sich dabei durch seinen hohen Schmelzpunkt von 2128 K sowie durch gute mechanische Eigenschaften und seine Beständigkeit gegen Säuren und Basen aus [42]. Zur Anwendung von Titandioxid als Photokatalysator ist der Herstellungsprozeß für seine Aktivität und Selektivität, die durch die Art und Konzentration von unterschiedlichen aktiven Zentren der Oberfläche beeinflusst werden, mit bestimmend, wobei der Heterogenität der Oberfläche durch Defekte und Verunreinigungen eine große Rolle zukommt [43,44].

Die Herstellung von Titandioxid erfolgt großtechnisch nach dem Chlorid- oder dem Sulfatverfahren, wobei natürlich vorkommende Titanverbindungen, z.B. Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) als Ausgangssubstanzen dienen.

Beim Sulfatverfahren wird das Ilmenit mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen, das entstandene Titanoxidsulfat durch Filtration vom auskristallisierten Eisensulfat (Eisenvitriol) getrennt und die Lösung zur Hydrolyse gekocht. Das dabei gewonnene Titandioxid wird abgetrennt und einem Waschprozeß unterworfen. Die Eigenschaften des Materials können durch Impfen mit entsprechenden Keimen, durch die Wahl der Glühtemperatur sowie die Art des Waschprozesses variiert werden.

Bei Ausgangsverbindungen mit hohem Titangehalt wird heute das Chlorid-Verfahren gegenüber dem Sulfatverfahren aus ökologischen und ökonomischen Gründen bevorzugt eingesetzt. Die Ausgangsverbindung wird mit Chlor und Koks zunächst in Titantetrachlorid überführt und anschließend bei Temperaturen von 1173 - 1273 K mit Sauerstoff zu  $\text{TiO}_2$  und Chlor umgesetzt, wobei das wiedergewonnene Chlor in den Herstellungsprozeß zurückgeführt wird [45,46].

Mit diesen Herstellungsprozessen können zwei verschiedene Modifikationen von Titandioxid gewonnen werden. Anatas ist bis zu einer Temperatur von 1073 K thermodynamisch stabil. Bei dieser Modifikation sind die Ti-Atome, die eine raumzentrierte tetragonale Elementarzelle bilden, oktaetrisch von 6 O-Anionen umgeben; die  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder sind über vier gemeinsame Kanten mit weiteren Oktaedern verknüpft (s. Abb. 3.6). Die Anatas-Modifikation wandelt sich oberhalb von 1073 K in die thermisch stabilere Rutil-Modifikation um, in der die  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder gemeinsame Kanten mit weiteren Oktaedern haben [47].

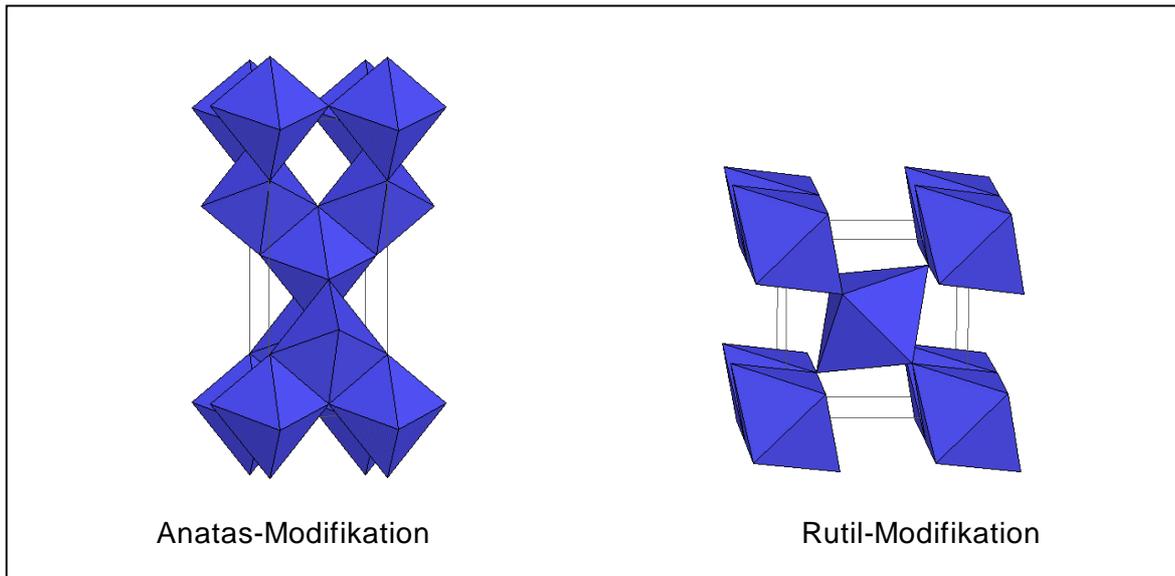


Abb. 3.6: Kristallstruktur von Anatas und Rutil.

Ungesättigte Valenzelektronen des Titandioxids führen zur Anlagerung von Wasser, das auf der Oberfläche zu fest gebundenen Hydroxylgruppen disproportioniert. Untersuchungen von Vishwanathan [48] zeigen, daß die thermische Desorption von Wasser erst oberhalb von 473 K einsetzt. Das TPD-Spektrum weist dabei zwei Desorptionspeaks im Bereich  $473\text{ K} < T < 573\text{ K}$  und bei  $T > 573\text{ K}$  auf, die auf zwei unterschiedlich fest gebundene OH-Gruppen schließen lassen.

Die Bandlücke des Anatas hat einen Energiewert von 3,3 eV, die des Rutils beträgt 3,1 eV [18]. Trotz des geringen Unterschieds in der Größe der Bandlücken und in den Positionen der Bandkanten wird in der Literatur häufig darauf hingewiesen, daß Anatas eine höhere Photoaktivität aufweist als Rutil [49,50,51]. Dies kann einerseits auf die unterschiedliche Anordnung der Kristallatome an der Oberfläche und somit allgemein auf die verschiedenartige Oberflächenbeschaffenheit zurückgeführt werden, die auch bei Untersuchungen zu den Adsorptionseigenschaften der beiden Modifikationen deutlich wird [32]. Andererseits besitzt Titandioxid in der Anatas-Modifikation im allgemeinen eine größere BET-Oberfläche als Rutil, was häufig auch als Grund für die höhere Photoaktivität angesehen wird. Bei hohen Temperaturen ist die Oberfläche von Anatas jedoch instabil und es wird bei Temperaturen von ca. 850 K unter atmosphärischen Bedingungen eine Reduzierung der BET-Oberfläche um 80 % beobachtet [52].

### 3.2.2 Beschaffenheit von $\text{TiO}_2$ des Typs Hombifine N

Im folgenden sind Untersuchungen zur Struktur und Oberflächenbeschaffenheit von  $\text{TiO}_2$  des Typs Hombifine N zusammengestellt, die teilweise bereits in der Arbeit von Lopp [67] vorgestellt wurden und durch Untersuchungsergebnisse, die bei der Fa. Degussa erhalten wurden, ergänzt werden konnten.

#### 3.2.2.1 Aufnahmen mit einem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM)

Die Aufnahmen mit einem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) ergeben, daß es sich bei dem in dieser Arbeit verwendeten  $\text{TiO}_2$  um ein Agglomerat handelt. Wie die Aufnahme bei 1000-facher Vergrößerung in Abbildung 3.7 zeigt, kommt es zur Zusammenballung von Primärteilchen, durch die einzelne runde Körner mit einem Durchmesser kleiner als  $20 \mu\text{m}$  entstehen.

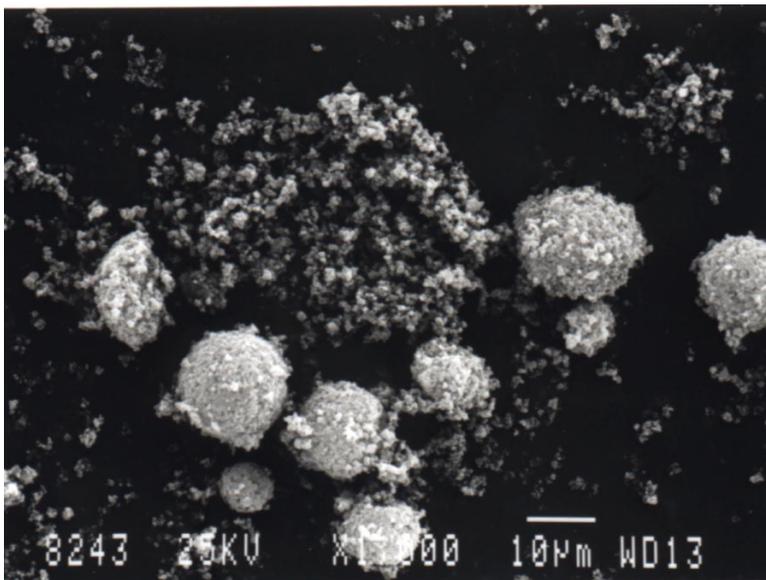


Abb. 3.7: REM-Aufnahmen von  $\text{TiO}_2$  des Typs Hombifine N der Fa. Sachtleben bei 1.000-facher Vergrößerung.

Der Produkthersteller gibt für die Größe der Primärpartikel ca. 7 nm an, so daß dieses Material vermutlich bereits Quanteneffekte aufweist (s. hierzu Kap. 3.1). Das Agglomerieren der Primärteilchen erzeugt an der Oberfläche des gebildeten Kornes viele Gräben und Krater, die durch die weitere Vergrößerung in Abbildung 3.8 anhand der Graustufen ins Schwarze zu erkennen sind.

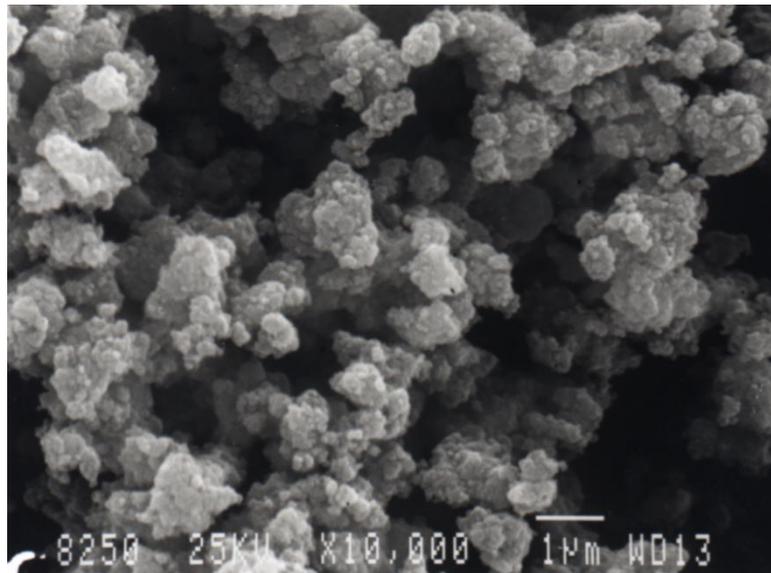


Abb. 3.8: REM-Aufnahmen von  $\text{TiO}_2$  des Typs Hombifine N der Fa. Sachtleben bei 10.000-facher Vergrößerung.

### 3.2.2.2. Röntgenbeugungsdiagramm

$\text{TiO}_2$  des Typs Hombifine N wird nach dem Sulfatverfahren hergestellt und besteht zu 100 % aus Anatas. In Abbildung 3.9 ist das Röntgenbeugungsdiagramm des Materials dargestellt, das im Bereich von  $14^\circ$  -  $54^\circ$  ( $2\theta$ ) aufgenommen wurde. Das Material weist die für Anatas charakteristischen Peaks bei  $2\theta$   $25,3^\circ$  und weitere schwache Signale bei  $2\theta$  zwischen  $37$  und  $39^\circ$  sowie bei  $2\theta$   $48^\circ$  auf.

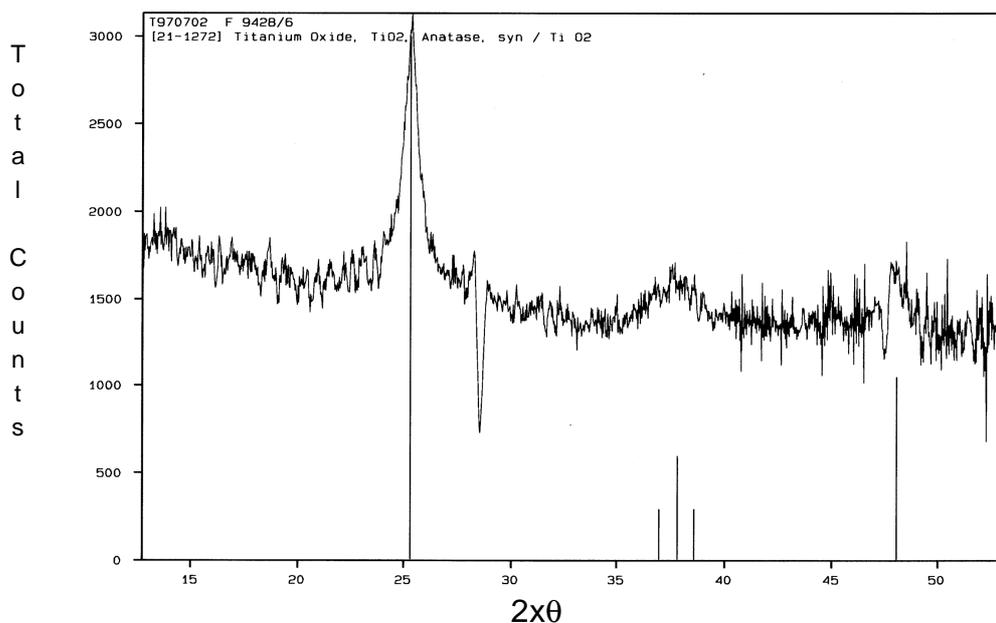


Abb. 3.9: Röntgenbeugungsdiagramm von Titandioxid des Typs Hombifine N.

### 3.2.2.3 Verunreinigungen

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer Feststoffoberfläche bietet sich die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) an. Durch Beschuß der Probe mit hoch-energetischen Elektronen werden Elektronen aus der inneren Schale der Atome herausgeschlagen. Elektronen der äußeren Schale fallen dann in die entstandenen Lücken der inneren Schale und die überschüssige Energie wird in Form von elektromagnetischer Strahlung emittiert. Jedes Element besitzt ein charakteristisches Röntgenemissionsspektrum, da die Linienlagen eines Elements von der Energiedifferenz zwischen den Elektronenschalen sowie der Ordnungszahl abhängen, so daß über die Intensität der Spektrallinien Aussagen bezüglich der Mengenanteile der analysierten Elemente getroffen werden können.

Die RFA des Pulvermaterials ergeben neben  $\text{TiO}_2$  Spurenelemente, die in Tabelle 3.1 aufgelistet sind. Die angegebenen Gewichtsprozent der nachgewiesenen Elemente wurden auf die jeweiligen Oxidverbindungen bezogen.

Oxidverbindung	wt-%	Oxidverbindung	wt-%
$\text{TiO}_2$	99,00	$\text{ZrO}_2$	0,023
$\text{Na}_2\text{O}$	0,06	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0,028
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,34	$\text{V}_2\text{O}_5$	0,059
$\text{SO}_3$	0,47	$\text{Re}_2\text{O}_7, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{O}_3$	0,02

Tab. 3.1: RFA von  $\text{TiO}_2$  des Typs Hombifine N der Fa. Sachtleben.

### 3.2.2.4 Sorptionsisotherme

Eine gebräuchliche Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche sowie zur Charakterisierung der Porentextur eines Materials beruht auf der Physisorption von Stickstoff an der Oberfläche des Feststoffs bei 77 K. Die Belegung der Oberfläche erfolgt durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat. Die Physisorption kann in mehreren Schichten erfolgen, die Adsorptionswärme liegt dabei in der Größenordnung der Kondensationsenthalpie.

Die Messungen der im folgenden erläuterten Adsorptions- bzw. Desorptionsisothermen wurden mit dem vollautomatischen Analysegerät 'Accelerated Surface Area and Porosimetry System' (ASAP) Typ 2000 der Fa. Micromeritics durchgeführt und über die

Berechnung der adsorbierten Stoffmenge aus der Differenz des Drucks zu Beginn der Adsorption und im Gleichgewichtszustand gewonnen.

Die Auswertung der Physisorptionsmessungen wird nach der Methode von Brunner, Emmett und Teller (BET) [53] vorgenommen:

$$\frac{p/p^0}{n \cdot (1-p/p^0)} = \frac{1}{n^\infty \cdot C} + \frac{(C-1)}{n^\infty \cdot C} \cdot \frac{p}{p^0} \quad (3.6)$$

Dabei wird  $p/p_0$  als Relativdruck bezeichnet, der das Verhältnis des Gleichgewichtsdrucks  $p$  zum Sättigungsdampfdruck  $p_0$  bei einer Belegung  $n$  angibt.  $n_{ad}$  ist die adsorbierte Stoffmenge pro Gramm Feststoff und  $n^\infty$  die erforderliche Stoffmenge zur Bildung einer Monoschicht.  $C$  ist die dimensionslose BET-Konstante.

Das sogenannte BET-Modell basiert ebenso wie das Langmuir-Modell (s. Kap. 3.3) auf der Betrachtung einer energetisch homogenen Oberfläche. Es erlaubt jedoch im Gegensatz zu Langmuir die Adsorption über unbegrenzt viele Schichten. Zwischenmolekulare Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen einer Schicht werden ausgeschlossen und in jeder Schicht stellt sich ein Adsorptionsgleichgewicht ein.

Durch Anpassung der Meßergebnisse an das BET-Modell kann die Monoschichtkapazität des Feststoffs und unter Berücksichtigung des Platzbedarfs eines  $N_2$ -Moleküls die für das Molekül erreichbare Oberfläche bestimmt werden. Für das  $TiO_2$ -Pulvermaterial des Typs Hombifine N ergibt sich eine spezifische Oberfläche von  $319 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Darüber hinaus kann anhand des Kurvenverlaufs der Sorptionsisothermen bei Auftragung des adsorbierten Gasvolumens als Funktion des Relativdrucks nach der BDDT-Klassifikation eine Aussage über die Porentextur getroffen werden. Die Klassifikation wurde basierend auf Untersuchungen von verschiedenen strukturierten Feststoffen eingeführt und unterscheidet zwischen den in Abbildung 3.10 dargestellten Typen [54,55].

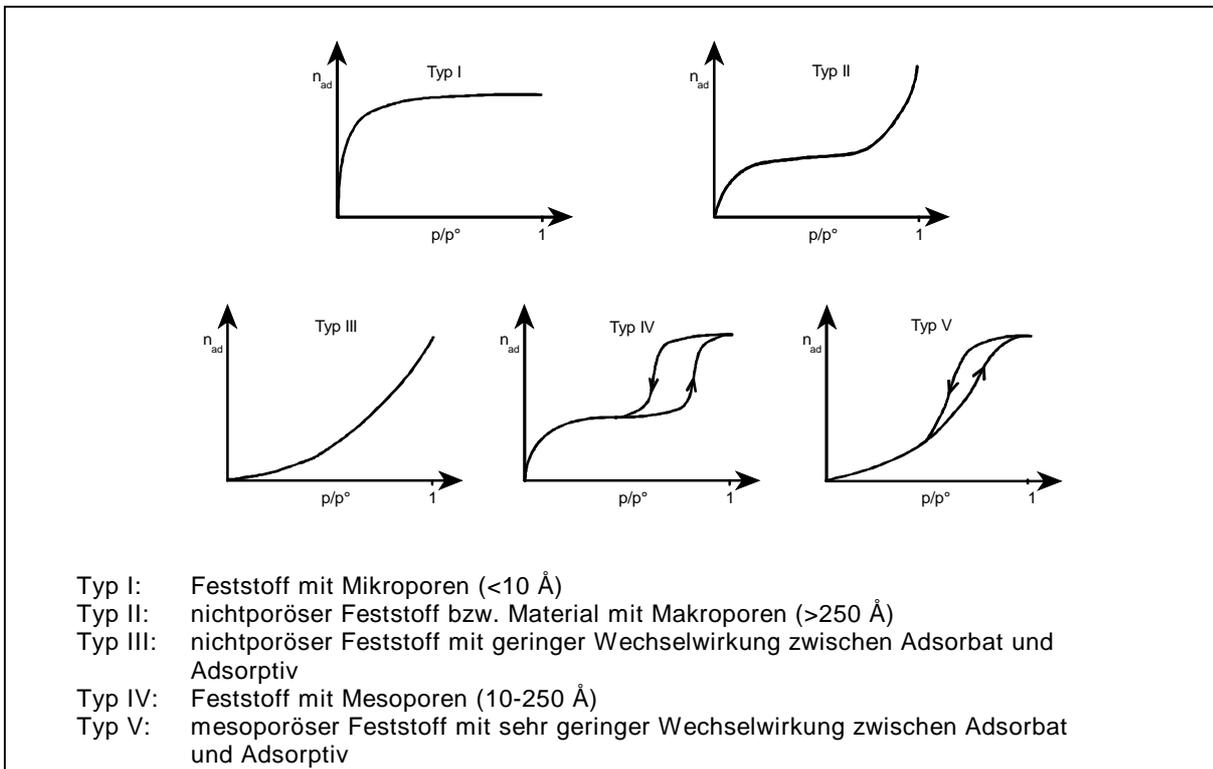
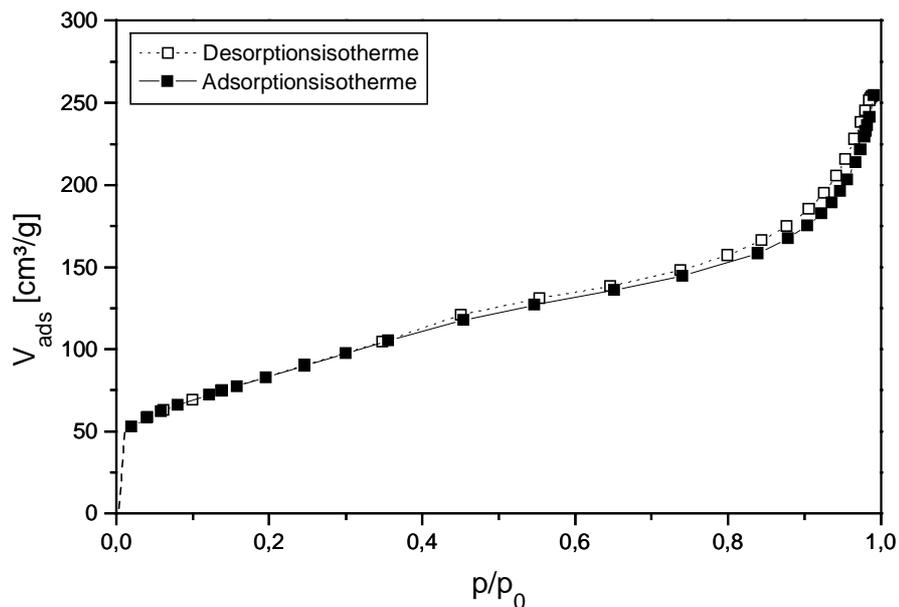


Abb. 3.10: Adsorptionsisothermen nach der BDDT-Klassifikation

Die in Abbildung 3.11 dargestellte Adsorptions- und Desorptionsisotherme von Stickstoff an Titandioxid des Typs Hombifine N bei 77 K ist dem Typ II zuzuordnen.

Abb. 3.11: Adsorptions- und Desorptionskurve von Stickstoff an  $\text{TiO}_2$  des Typs Hombifine N.

Die geringen Abweichungen zwischen Adsorptions- und Desorptionskurve bei höheren Drücken können auf eine Kapillarkondensation des Meßgases in Poren zurückgeführt werden. Bei diesem Vorgang wird der Dampfdruck einer Flüssigkeit innerhalb einer Pore gegenüber dem an der ebenen Fläche soweit erniedrigt, daß die Kondensation bereits einsetzen kann, obwohl außerhalb des Porensystems der normale Sättigungsdampfdruck noch nicht erreicht ist. Der relative Druck, bei dem die Kondensation einsetzt, ist durch die Kelvin-Gleichung gegeben [56]:

$$\ln \frac{p}{p^0} = - \frac{2 \cdot \sigma \cdot V_m}{R \cdot T} \cdot \frac{1}{r_p} \quad (3.7)$$

$V_m$  bezeichnet das Molvolumen des kondensierten Gases,  $\sigma$  die Oberflächenspannung,  $r_p$  der Porenradius,  $T$  die Temperatur und  $R$  die allgemeine Gaskonstante.

Mit Hilfe der Kelvin-Gleichung kann das Porenvolumen als Funktion des Porenradius anhand der Sorptionsdaten ermittelt werden. In Abbildung 3.12 ist die Porenradienverteilung von  $\text{TiO}_2$  des Typs Hombifine N im Mesoporenbereich dargestellt. In diesem Bereich beträgt das gesamte Porenvolumen nur  $0,0105 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

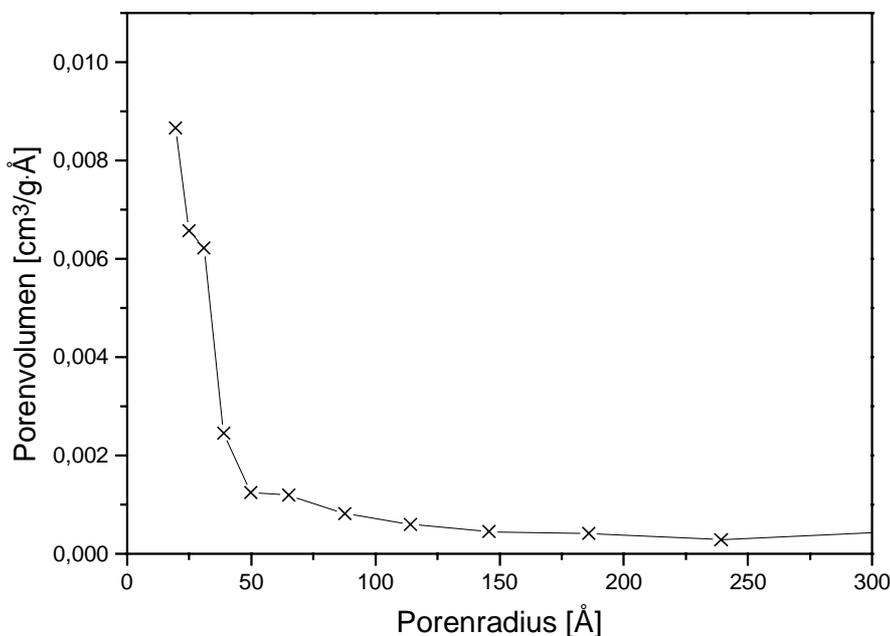


Abb. 3.12: Porenradienverteilung von  $\text{TiO}_2$  des Typs Hombifine N

Aus den Untersuchungen zur Porentextur mittels REM-Aufnahmen (Abb. 3.7 und Abb. 3.8) Sorptionsisothermen ist zu schließen, daß es sich bei dem in dieser Arbeit verwendeten  $\text{TiO}_2$  um ein makroporöses Agglomerat handelt mit einem Porendurchmesser größer als 300 Å. Dieses Porenvolumen trägt zwar zu einer hohen spezifischen Oberfläche des Materials bei, die jedoch für die photokatalytische Gas/Feststoffreaktion nur bedingt genutzt werden kann, wenn die Porensysteme nicht vollständig ausgeleuchtet werden können.

## 3.3 Adsorption

In Kapitel 3.1 wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Anreicherung von Reaktanden an der Katalysatoroberfläche ein entscheidender Teilschritt der photokatalytischen Reaktion ist, die durch die Belichtung von Halbleitern wie z.B.  $\text{TiO}_2$  beeinflusst wird. Dabei werden in der Regel die Adsorptionseigenschaften der Reingaskomponenten zur Beschreibung des Reaktionsmechanismus herangezogen, worauf im folgenden näher eingegangen wird.

### 3.3.1 Allgemeine Grundlagen zur Adsorption

Die Adsorption wird durch die anziehende Kraft bewirkt, die die Oberfläche auf die Teilchen ausübt, wobei das Gas auf der Oberfläche als Adsorbat, das Material der Oberfläche als Adsorbens und der zu adsorbierende Stoff als Adsorptiv bezeichnet wird.

Bei der Adsorption des Gases an der Feststoffoberfläche handelt es sich um einen spontanen Vorgang, d.h. die Gibbs-Enthalpie  $\Delta G$  des Systems wird erniedrigt. Da der adsorbierte Zustand gegenüber dem gasförmigen in der Regel eine höhere Ordnung aufweist, ist die Adsorption mit einem Entropieverlust ( $\Delta S < 0$ ) verbunden. Nach der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (3.8)$$

muß die Adsorptionsenthalpie  $\Delta H$  demzufolge negativ sein. Die Adsorption ist somit ein exothermer Prozeß.

Je nach Beschaffenheit der Oberfläche und Eigenschaft des adsorbierten Moleküls kann die Adsorption unterschiedlich stark ausgeprägt sein. Generell wird nach der Art der Kräfte, durch die die Gasmoleküle an die Oberfläche gebunden werden, zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden. Die Physisorption beruht auf van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat. Diese sind zwar energetisch schwach, besitzen aber eine relativ große Reichweite. Die Energie, die durch die Physisorption freigesetzt wird, ist in der Regel im Bereich der Verdampfungswärme ( $< 40 \text{ kJ/mol}$ ), so daß es lediglich zu einer Deformation des physisorbierten Moleküls an die Oberfläche kommt. Im Gegensatz zur Physisorption

liegt die bei der Chemisorption freigesetzte Adsorptionswärme im Bereich zwischen 40 kJ/mol und 400 kJ/mol; sie ist vergleichbar mit Bindungsenergien freier Moleküle.

Die Bindung des Moleküls an freie Valenzen der Oberflächenatome führt zu einer Erhöhung der Koordinationszahl, durch die Bindungen im Molekül geschwächt oder aufgebrochen werden können. In der folgenden Abbildung ist der Zusammenhang zwischen der potentiellen Energie eines Moleküls und seinem Abstand von der Feststoffoberfläche dargestellt.

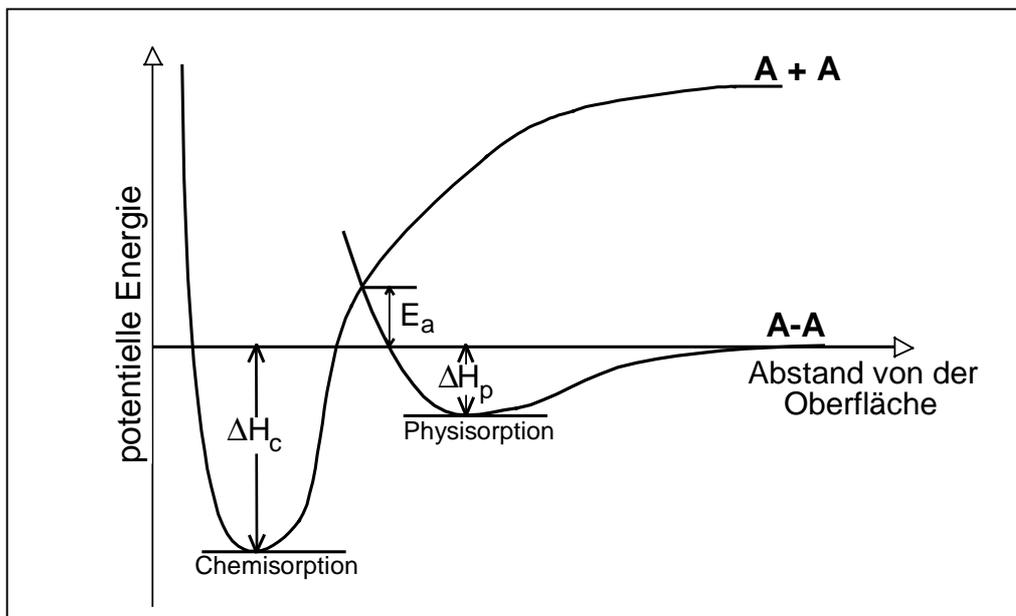


Abb. 3.13: Profil der potentiellen Energie für die dissoziative Chemisorption eines Moleküls [57].

Zwischen den Minima der potentiellen Energie der Physisorption und der Chemisorption liegt eine Energieschwelle, deren Höhe die Energie des isolierten, ruhenden Moleküls übertreffen kann ( $E_a$ ). Eine Desorption des adsorbierten Moleküls von der Oberfläche setzt eine Aktivierungsenergie voraus, durch die das Molekül aus der Potentialmulde herausgehoben wird. Die notwendige Energie des Adsorptions-/Desorptionsprozesses kann durch thermische Energie und Lichtenergie zugeführt werden, wobei der Energiegehalt des einen oder anderen Prozesses bestimmend für die Bindungsstärke des Moleküls an der Oberfläche sein kann.

### 3.3.2 Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten

Der Bedeckungsgrad einer Oberfläche  $\theta$  ist definiert über das Verhältnis der Anzahl der besetzten Adsorptionsplätze  $n$  und der maximal vorhandenen Adsorptionsplätzen  $n^\infty$ .

Das Ausmaß der Oberflächenbedeckung ist abhängig von der Energiezufuhr und von dem Gasdruck des zu adsorbierenden Moleküls.

Zur Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten werden Adsorptionsisothermen herangezogen, mit denen die Abhängigkeit der adsorbierten Stoffmenge von dem Partialdruck in der Gasphase bei konstanter Temperatur dargestellt wird.

Es gibt eine Vielzahl von Modellen zur Beschreibung von Einkomponenten-Adsorptionsisothermen, die auf verschiedenen empirisch oder theoretisch abgeleiteten mathematischen Beziehungen basieren [siehe hierzu z.B. 58]. Zur Beschreibung und Interpretation besitzen vor allem solche Modelle Bedeutung, die neben der Möglichkeit der Vorausberechnung von Adsorptionsisothermen auch ein grundlegendes Verständnis für die bei der Adsorption ablaufenden Vorgänge bieten. Um darüber hinaus Oberflächenreaktionen zu beschreiben und zu interpretieren, müssen die Adsorptionsisothermen von Einzelkomponenten- auf Mehrkomponentensysteme erweitert werden. Im Hinblick auf die Photoadsorption ist es des weiteren erforderlich, basierend auf einfachen Modellvorstellungen, den Einfluß des Lichtes auf die Adsorptionsisotherme zu berücksichtigen.

Bei heterogen katalysierten Reaktionen wird zur Beschreibung der Oberflächenbelegung häufig das Langmuir-Modell verwendet.

Dieses Modell setzt eine energetisch homogene Oberfläche mit einer bestimmten Anzahl an aktiven Plätzen voraus. An diesen Plätzen kann je ein Molekül adsorbiert werden, wobei die Adsorptionswahrscheinlichkeit unabhängig von freien bzw. belegten Nachbarplätzen ist. Die monomolekulare Belegung der Oberfläche wird durch das dynamische Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption bestimmt. Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist proportional dem Druck des Adsorptivs und den freien Plätzen an der Oberfläche; die Desorptionsgeschwindigkeit ist proportional zu den besetzten Plätzen. Im eingestellten Gleichgewicht, bei dem die Geschwindigkeit der Adsorption gleich der Desorption ist, ergibt sich für den Belegungsgrad  $\theta$  im Einkomponentensystem folgende Beziehung:

$$\theta = \frac{n}{n^\infty} = \frac{bp}{1+bp} \quad (3.9)$$

Hierbei ist  $b$  der Adsorptionskoeffizient,  $p$  der Druck des Adsorptivs.

### 3.3.3 Einfluß von Licht auf die Adsorption von $O_2$ , $NO$ und $C_3H_6$ an $TiO_2$

Die lichtinduzierte Adsorption von Sauerstoff an  $TiO_2$  wird als Elementarprozeß für viele photokatalytische Reaktionen wie z.B. die Oxidation von Kohlenwasserstoff angesehen. Nach Untersuchungen von Cunningham et al. [59], Yates et al. [60,61] und Anpo et al. [62] kann die Photoadsorption von Sauerstoff an  $TiO_2$  auf die Bildung von  $O_2^-$ -Ionen zurückgeführt werden, die bei Raumtemperatur stabil sind, aber aufgrund eines Sauerstoffdefizits im Kristallgitter dissoziieren können und damit der vollständigen Oxidation der Oberfläche dienen. Wie beim Sauerstoff wird auch die Photoadsorption von  $NO$  auf die Aufnahme eines Halbleiterelektrons zurückgeführt. Untersuchungen von Pichat et al. [63,64] zeigen, daß mit zunehmender Adsorption von  $NO$  an belichtetem  $TiO_2$  wie beim Sauerstoff ein abnehmender Effekt in der Leitfähigkeit zu beobachten ist. Die Aufnahme des angeregten Halbleiterelektrons in das antibindende  $\pi^*$ -Orbital von  $NO$  führt zu einer Schwächung der  $NO$ -Bindung. Untersuchungen zur photokatalytischen  $NO$ -Reduktion zeigen jedoch, daß diese nur zu einer sehr geringen Umsetzung von  $NO$  zu  $N_2$  bzw.  $N_2O$  führt [65,66,67,68,69].

$NO$  wird sehr fest an der belichteten  $TiO_2$ -Oberfläche gebunden. In TPD-Messungen setzt die Desorption von photoadsorbiertem  $NO$  erst bei 570 K ein, was einer Desorptionsenergie von 153 kJ/mol entspricht [67].

Anhand von Chemisorptionsmessungen mit  $NO$  an belichtetem und unbelichtetem  $TiO_2$  des Typs Hombifine N wird eine deutliche Zunahme der adsorbierten Stoffmenge durch die Photoaktivierung des Halbleiters beobachtet [70,71,67]. Trotz der starken Adsorption von  $NO$  an belichtetem  $TiO_2$  wird nur ein relativ flacher Anstieg der Oberflächenbelegung mit zunehmenden  $NO$ -Partialdrücken beobachtet.

Des weiteren zeigt der in Abbildung 3.14 dargestellte Vergleich der Adsorptionsisothermen von  $NO$  und  $O_2$ , daß der Einfluß des Lichtes auf das adsorbierte Gasvolumen bei  $NO$  ausgeprägter ist als beim Sauerstoff.

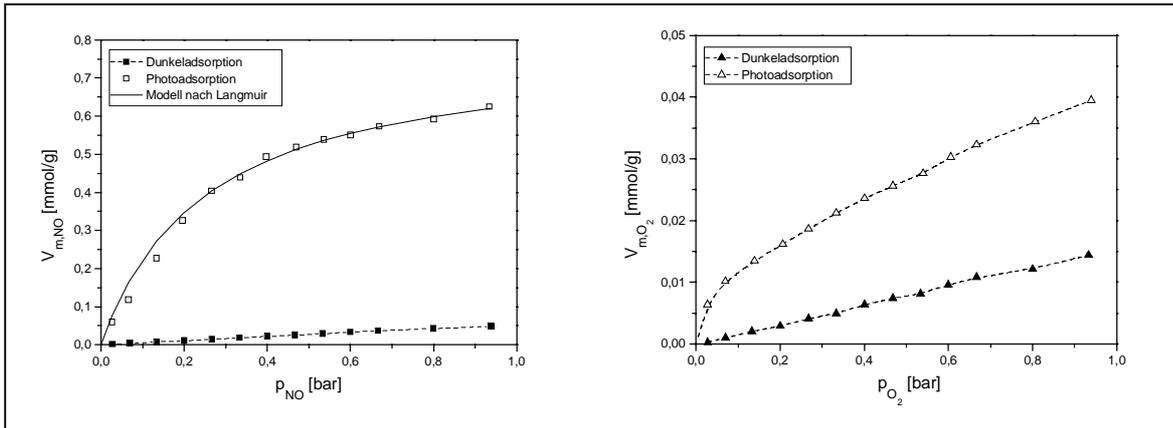


Abb. 3.14: Adsorptionsisothermen von O<sub>2</sub> und NO an mit UV belichtetem und unbelichtetem Titandioxid, T=308K,  $m_{TiO_2}=0,307(\pm 0,006)$  mg, Lampenleistung=6x8 W [70,71].

Daß NO trotz seiner geringeren Elektronenaffinität von 2,5 kJ/mol und Ionisierungsenergie von 9,25 eV im Vergleich zu Sauerstoff (43 kJ/mol, 12,1 eV) stärker an belichtetem TiO<sub>2</sub> adsorbiert, liegt wahrscheinlich in dem Radikalcharakter von NO begründet, durch den eine Stabilisierung der Elektronen und Löcher an der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche ermöglicht wird und die Ladungsneutralität der belegten Oberfläche erhalten bleibt [71].

Die NO-Adsorptionsisotherme kann an die einfache Langmuir-Funktion (Gl. 3.9) angepaßt werden (s. Abb. 3.14). Die Beschreibung der Adsorptionskinetik nach dieser Funktion setzt jedoch voraus, daß der oben angeführte Effekt der gleichzeitigen Stabilisierung benachbart generierter freier Elektron-Loch-Paare durch zwei NO-Moleküle mit einem Dreierstoß zwischen einem Photon und zwei NO-Molekülen auf einem Flächenelement der Oberfläche eingeführt wird. Da die Wahrscheinlichkeit eines Dreierstoßes sehr gering ist, wird zur Beschreibung der Adsorptionskinetik nach dem Zweierpaar-Modell [71] angenommen, daß ein Photon ein Ladungspaar in Nachbarschaft eines physisorbierten NO-Moleküls erzeugt und dieses Molekül eine der Ladungen stabilisiert. Dadurch wird die Lebensdauer des Ladungspaares an der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche soweit erhöht, daß in dieser Zeitspanne die Stabilisierung der zweiten Ladung durch ein auftreffendes Molekül erfolgen kann. Nach dieser Modellvorstellung kann für die Zahl der NO-Molekülpaare  $N_{11}$ , die im Adsorptionsgleichgewicht an der belichteten TiO<sub>2</sub>-Oberfläche adsorbiert werden, unter Berücksichtigung der schwachen Physisorption von NO geschrieben werden:

$$N_{11} = \frac{A_1 b_1 p^2 (1 - b_1 p)}{1 + A_1 b_1 p^2 (1 - b_1 p)} \cdot n \quad (3.10)$$

mit der Abkürzung: 
$$A_1 = \frac{\alpha_1 c_{Ph}}{\beta_1 + \gamma_1 c_{Ph}} \quad (3.11)$$

Dabei steht  $\alpha_1$  für den Adsorptionskoeffizienten der photoassistierten Adsorption,  $\beta_1$  für die thermische und  $\gamma_1$  für die photoinduzierte Desorption. Die Gesamtzahl der Adsorptionsplätze wird mit  $n$  bezeichnet und  $c_{Ph}$  steht für die Photonenkonzentration.

Wie die Beschreibung des Meßkurvenverlaufs nach dem Zweierpaar-Modell (Gl. 3.10) in Abbildung 3.15 zeigt, wird durch die Berücksichtigung der Eigenschaft von erzeugten Ladungspaaren im Gegensatz zur Langmuir-Funktion ein parabolischer Verlauf der Adsorptionsisotherme bei niedrigen NO-Partialdrücken erhalten.

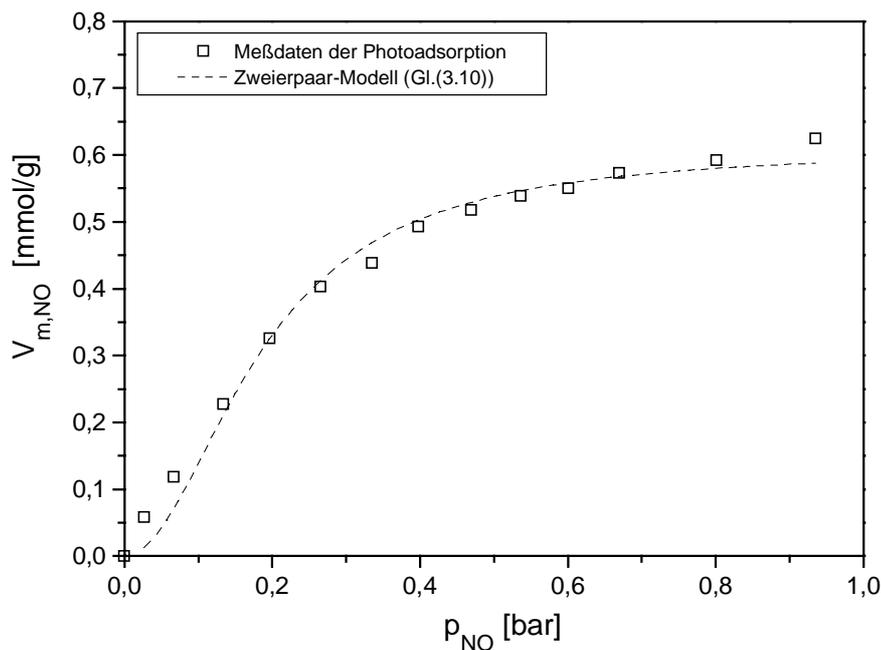


Abb. 3.15: Beschreibung der Adsorptionsisotherme von NO an belichtetem  $TiO_2$  mit dem Zweierpaar-Modell (Gl. (3.10)).

In Kapitel 6.2.2 wird die Erweiterung des Zweierpaar-Modells auf Mehrkomponentensysteme beschrieben.

Im Gegensatz zu Sauerstoff und NO wird Propen bereits an unbelichtetem Titandioxid chemisorbiert. Ein Einfluß des Lichtes auf die Adsorption von Propen kann nicht beobachtet werden. Wie die in Abbildung 3.16 dargestellten Adsorptionsisothermen mit Propen an belichtetem und unbelichtetem  $\text{TiO}_2$  zeigen, lassen sie sich in sehr guter Näherung mit einer Funktion nach Langmuir wiedergeben.

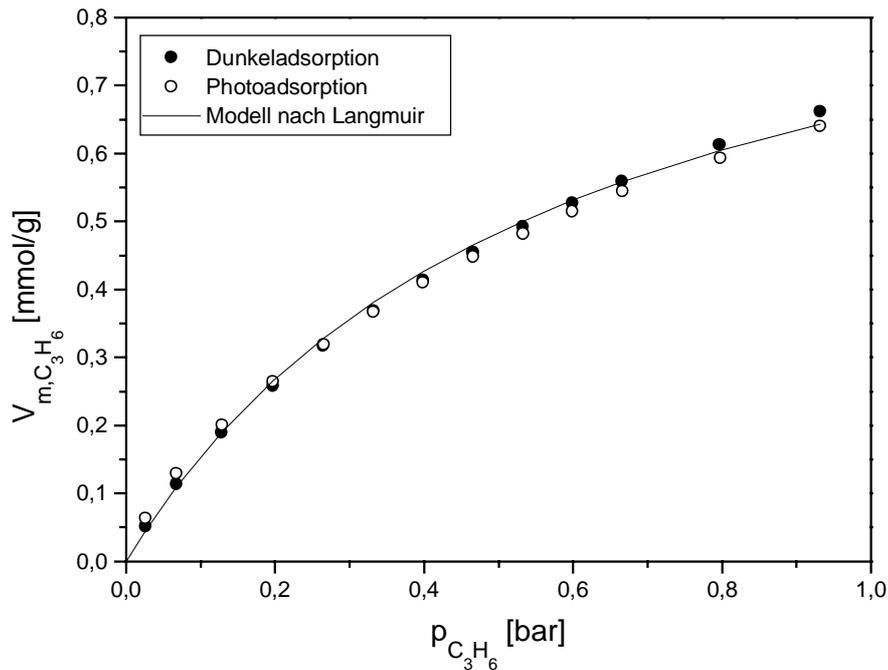


Abb. 3.16: Adsorptionsisothermen von  $\text{C}_3\text{H}_6$  an mit UV belichtetem und unbelichtetem Titandioxid,  $T=308\text{ K}$ ,  $m_{\text{TiO}_2}=0,307(\pm 0,006)\text{ mg}$ , Lampenleistung= $6 \times 8\text{ W}$  [70,71].

Untersuchungen mit weiteren Kohlenwasserstoffen zeigen, daß ein steigender Donoreffekt eine Erhöhung des adsorbierten Volumens an belichtetem und unbelichtetem  $\text{TiO}_2$  bewirkt [70]. Vergleichbare Beobachtungen wurden auch von Suda [72] bei der Adsorption von ungesättigten und gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffverbindungen an unbelichtetem  $\text{TiO}_2$  gemacht. Die ausgeprägte Adsorption dieser Kohlenwasserstoffe wird auf einen Elektronentransferprozeß zwischen ungesättigten  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen der Metalloxidoberfläche und  $\pi$ -Elektronen der Kohlenstoffverbindungen sowie auf van-der-Waals-Wechselwirkungen mit Hydroxylgruppen der Oberfläche zurückgeführt [72,73]. Eine auf dem Elektronentransfer beruhende Erhöhung der Ladungsdichte an der Halbleiteroberfläche wurde durch Photolumineszenz-Untersuchungen in Gegenwart von  $i\text{-C}_4\text{H}_8$  nachgewiesen [74].

---

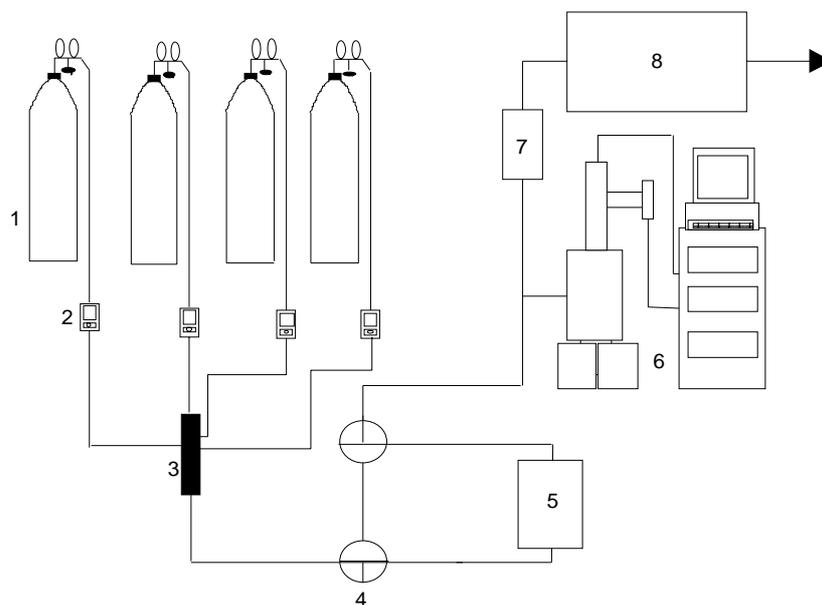
Zur Beschreibung des Reaktionsmechanismus der photokatalytischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen wird von Pichat et al. [75,76] vorausgesetzt, daß es bei der Interaktion zwischen Sauerstoff und generiertem Elektron des Titandioxids auch zur Wechselwirkung von adsorbiertem Kohlenwasserstoff mit einem photoaktivierten Oberflächenprodukt  $O^*$  kommt.

## Kapitel 4

### Meßvorrichtung und Auswertverfahren

#### 4.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Die Untersuchungen zur photokatalytischen Umsetzung von NO an TiO<sub>2</sub> in Gegenwart von Sauerstoff und Propen wurden an einer Synthesegasanlage durchgeführt, die in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt ist.



1 Gasflaschen mit Druckminderventilen  
 3 Gasmischkammer  
 5 Photoreaktor  
 7 CO-NDIR

2 Durchflußregler  
 4 Dreiwegehahn  
 6 Massenspektrometer  
 8 FT-IR-Spektrometer

Abb. 4.1: Fließbild der Versuchsanlage.

Der Meßplatz läßt sich in 3 Teile - Gasversorgung, Photoreaktor und Analytik - gliedern, die in den folgenden Kapiteln näher erläutert werden.

### 4.1.1 Gasversorgung

Für die Messungen werden Prüf- und Reingase aus handelsüblichen Stahlflaschen verwendet. Die Zusammensetzung und der Reinheitsgrad der Gase sind im Anhang A.1 aufgelistet.

Das Einstellen der Volumenströme erfolgt mittels Massendurchflußmessern und -reglern der Fa. BRONKHORST, die auf die physikalischen Eigenschaften des jeweiligen Gases kalibriert wurden. Die Ansteuerung und Überwachung der Geräte erfolgt mit einem externen digitalen Auswert- und Regelsystem des Typs E-6000 der Fa. BRONKHORST.

Um eine gute Durchmischung des Reaktionsgases zu erzielen, werden die gesamten Teilgasströme in eine mit Glasperlen gefüllte Gasmischkammer aus Edelstahl geleitet. Das Gasgemisch wird durch den Reaktor zur Analytik geführt. Wahlweise kann der Gasfluß durch Änderung der Stellung von zwei Dreiwegehähnen über einen Bypass von der Gasmischkammer am Reaktor vorbei direkt zur Analytik geleitet werden. Zur Gasführung des Reaktionsgases dienen Metalleitungen aus Edelstahl.

### 4.1.2 Analytik

Zur Analyse des Reaktionsgases wird ein Quadrupol-Massenspektrometer, ein Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer und ein nicht dispersives Infrarot-Photometer eingesetzt, die im folgenden näher beschrieben werden.

#### Quadrupol-Massenspektrometer

Für die kontinuierliche Analyse des Reaktionsgases werden Gasproben über ein zweistufiges, druckgeregeltes Gaseinlaßsystem in ein Quadrupol-Massenspektrometer des Typ QMS 420-4 der Fa. BALZERS eingeleitet. Während der Messung wird ein konstanter Druck von  $7 \times 10^{-7}$  mbar in der Ionisierungskammer durch eine vorgeschaltete Druckmeß- und Druckregleinheit (Baratron) der Fa. MKS gewährleistet. Die Detektion der Ionenfragmente erfolgt über einen Sekundär-Elektronen-Vervielfacher.

Mit der Spektrometer-Software QUADSTAR der Fa. BALZERS können die Ionenströme vorgegebener Massen als Funktion der Zeit verfolgt und gespeichert werden. Zur Erfassung von NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und O<sub>2</sub> wurden die Ionenströme der Massen 30, 46, 44, 41, 12 und 32 detektiert.

Die Bestimmung des NO-Gehaltes ( $c_{\text{NO}}$ ) im Gasmisch erfolgt über Masse 30. Dabei muß berücksichtigt werden, daß der gemessene Ionenstrom sich aus den Ionenströmen von NO-Ionen sowie aus den Fragmentionen von  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_2$  zusammensetzt, so daß für den Gesamtionenstrom  $I_{30}$  gilt:

$$I_{30} [\text{A}] = I_{30,\text{NO}} [\text{A}] + I_{30,\text{NO}_2} [\text{A}] + I_{30,\text{N}_2\text{O}} [\text{A}] \quad (4.1)$$

$$= \chi_1 [\text{A/ppm}] c_{\text{NO}} [\text{ppm}] + \chi_2 [\text{A/ppm}] c_{\text{NO}_2} [\text{ppm}] + \chi_3 [\text{A/ppm}] c_{\text{N}_2\text{O}} [\text{ppm}] \quad (4.2)$$

Die Faktoren  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  und  $\chi_3$  werden aus der Kalibrierung des Massenspektrometers mit den entsprechenden Prüfgasen bestimmt. Die Zuordnung der Ionenströme zur jeweiligen Gaskomponente erfolgt anhand des Fragmentierungsmuster von  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_2$ . Zusätzlich wird  $\text{NO}_2$  über Masse 46 und  $\text{N}_2\text{O}$  über Masse 44 detektiert, so daß mit

$$I_{46,\text{NO}_2} [\text{A}] = \chi_2' [\text{A/ppm}] c_{\text{NO}_2} [\text{ppm}] = \frac{\chi_2'}{\chi_2} I_{30,\text{NO}_2} [\text{A}] \quad (4.3)$$

$$I_{44,\text{N}_2\text{O}} [\text{A}] = \chi_3' [\text{A/ppm}] c_{\text{N}_2\text{O}} [\text{ppm}] = \frac{\chi_3'}{\chi_3} I_{30,\text{N}_2\text{O}} [\text{A}] \quad (4.4)$$

die NO-Konzentration im Reaktionsgas gegeben ist durch:

$$c_{\text{NO}} [\text{ppm}] = \frac{1}{\chi_1} [\text{ppm/A}] I_{30} [\text{A}] - \frac{\chi_2}{\chi_2'} I_{46,\text{NO}_2} - \frac{\chi_3}{\chi_3'} I_{44,\text{N}_2\text{O}} \quad (4.5)$$

#### Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FT-IR-Spektrometer)

In Gegenwart von relativ hohen Mengen  $\text{CO}_2$  ist eine quantitative Bestimmung von  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_2$  massenspektrometrisch über die Masse 44 und 46 nicht mit hinreichender Genauigkeit möglich, so daß das Reaktionsgas zusätzlich mit einem FT-IR-Spektrometer des Typs 320 der Fa. NICOLET analysiert wurde. Die ermittelten Konzentrationen für  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_2$  erlauben über Gleichung (4.3) und (4.4) die massenspektrometrische Bestimmung von NO gemäß Gleichung (4.5).

Die Meßzelle des FT-IR-Spektrometers besteht aus einem Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 30 mm dessen Enden mit KBr-Fenstern gedichtet sind. Der Ein- und Auslaß des Meßgases geschieht über angesetzte Schlaucholiven an den Enden

des Rohrs. Die Meßzelle mit einem Volumen von 141 cm<sup>3</sup> ist waagrecht im IR-Strahlengang des Spektrometers befestigt.

Die infrarote Strahlung regt Grundschnwingungsniveaus von Molekülen an, so daß durch die Absorption von Photonen eine Abschwächung der Strahlung erfolgt. Zu Beginn einer Meßreihe wird die Meßzelle längere Zeit mit einem N<sub>2</sub>-Volumenstrom von 250 ml/min durchströmt und ein Spektrum zur Bestimmung der Basislinie aufgenommen. Die mit dem FT-IR-Spektrometer anschließend aufgenommenen Interferogramme des Meßgases werden nach der Datenerfassung über einen Rechner der Fa. NICOLET mit dem Betriebssystem NICOS in konventionelle IR-Spektren transformiert sowie mit der Software DX 5.3 gespeichert und dargestellt.

Die Kalibrierung des Gerätes mit N<sub>2</sub>O- und NO<sub>2</sub>- Prüfgas wurde gleichzeitig mit der des Massenspektrometers durchgeführt.

#### **Nicht-Dispersiver- Infrarot-Gasanalysator (ND-IR-Gasanalysator)**

Für die kontinuierliche quantitative Analyse von CO im Reaktionsgas mit Stickstoff als Trägergas wurde ein ND-IR-CO-Gasanalysator des Typs BINOS 1.1 der Fa. LEYBOLD HERAEUS eingesetzt. Mit diesem Gerät kann die Gehaltsbestimmung von CO über die Meßbereiche 0-1000 und 0 - 10000 ppm erfolgen.

Die Analysen-Küvette ist in zwei Kammern unterteilt, die beide mit einem Lichtbündel gleicher Strahlungsintensität durchleuchtet werden. Die eine Kammer wird vom Meßgas durchströmt, die andere dient als Referenz zur Bestimmung der Basislinie. Eine anschließende Filterküvette entfernt Strahlungsbereiche aus dem IR-Spektrum des Meßgases, so daß über den Detektor nur die Absorptionsbanden von CO erfaßt werden. Das Meßsignal kann als CO-Gehalt des Gasgemisches direkt am Gerät abgelesen und über einen Analog/Digital-Wandler mit einem Computer als Spannungswert kontinuierlich aufgezeichnet und gespeichert werden.

#### **4.1.3 Verwendete Photoreaktoren**

Bei den Untersuchungen kamen zwei unterschiedliche Photoreaktoren zum Einsatz. In beiden Photoreaktoren ist TiO<sub>2</sub> auf Trägermaterial fixiert, wobei sich die Form und das Material des Trägers unterscheiden. Die Photoreaktoren, auf deren Aufbau in den nächsten beiden Kapiteln näher eingegangen wird, setzen sich aus einem Reaktionsraum und einem externen Lampenraum zusammen. Um die Strahlung möglichst verlustfrei in den Reaktionsraum einzubringen, wird für die gasdichte Abtrennung des

Reaktionsraums in beiden Reaktoren Borosilikatglas des Typs Duran verwendet. In Abbildung 4.2 ist das Transmissionsspektrum von Duran dargestellt. Danach ist das Glas im UV-Bereich für Wellenlängen ab 280 nm durchlässig. Der Grenzbereich zwischen Durchlässigkeit und Undurchlässigkeit erstreckt sich über ein Wellenlängenintervall von 50 nm. Da die Strahlungsstärke der verwendeten Lampe bei Wellenlängen unter 200 nm klein ist, treten durch die Verwendung der Glasscheibe aus Duran keine erheblichen Strahlungsverluste auf. Die Durchlässigkeit der Glasscheibe reicht mit annähernd konstanter Transmission bis in den Infrarot-Bereich.

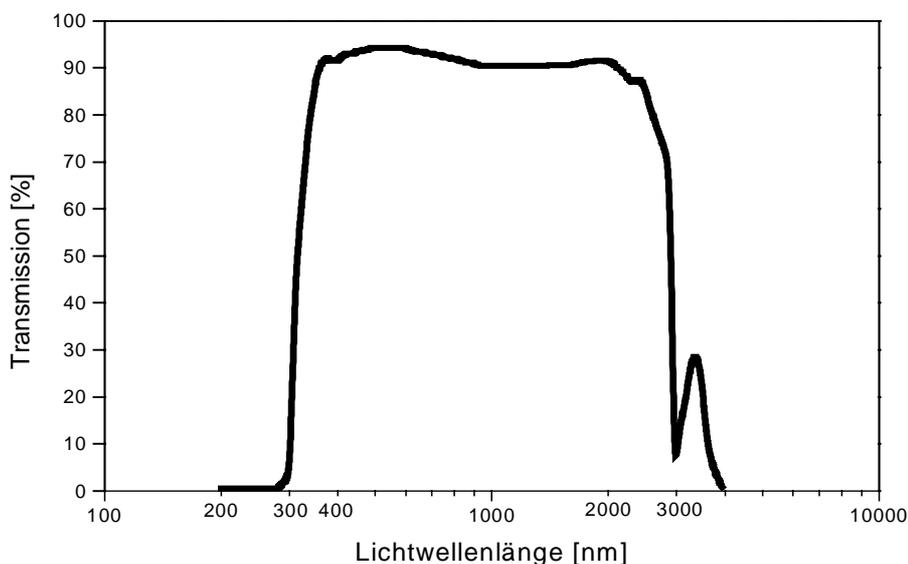


Abb. 4.2: Transmissionsspektrum einer Duran -Glasscheibe mit einer Wandstärke von 4mm [77].

#### 4.1.3.1 Platten-Photoreaktor mit Abgasrückführung

Im Platten-Photoreaktor, der in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt ist, wird eine Platte aus Edelstahl ( $100 \times 100 \times 1 \text{ mm}^3$ ) für die Fixierung von Titandioxid verwendet. Zur Beschichtung der Platte wurde eine Suspension aus 1,5 g  $\text{TiO}_2$  des Typs Hombifine N und ca. 5 ml Wasser hergestellt, die 20 min im Flüssigkeitsbad mit Ultraschall dispergiert wurde. Mit Hilfe einer Spritzpistole wird die Suspension auf eine Seite des vorgereinigten und entfetteten Trägers aufgesprüht. Die Platte wurde anschließend ca. 12 Stunden bei 473 K getrocknet und dann in den Platten-Photoreaktor plaziert. Die auf dem Trägermaterial fixierte Menge Titandioxid betrug 310 mg.

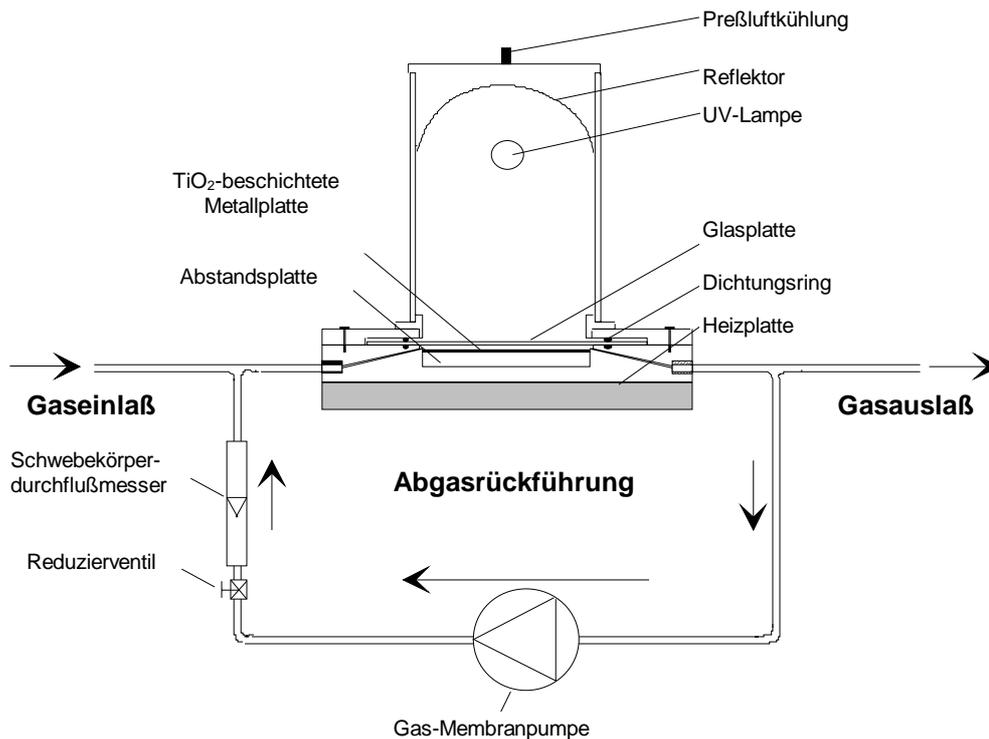


Abb. 4.3: Schematische Darstellung des Platten-Photoreaktors mit Abgasrückführung.

Die Platte liegt mit der beschichteten Seite nach oben in einem Metallblock aus Edelstahl. Der Metallblock ist 25 mm hoch, 200 mm lang und 180 mm breit und besitzt für den beschichteten Träger in der Mitte der Oberseite eine Vertiefung von 9 mm mit einer Grundfläche von 100 x 100 mm<sup>2</sup>. In dieser Vertiefung liegt unter der beschichteten Trägerplatte eine Ausgleichplatte aus Edelstahl mit einer Höhe von 7 mm.

Der Reaktionsraum wird mit einer Glasplatte aus Duran (140 x 140 x 3,3 mm<sup>3</sup>) durch zwei Dichtungsringe und einen Metallrahmen mit Verschraubungen luftdicht abgeschlossen. Zwischen der beschichteten Platte und der Glasplatte verbleibt ein Spalt von 1 mm, der vom Reaktionsgas durchströmt wird. Der Ein- und Auslaß des Reaktionsgases erfolgt seitlich über jeweils drei Bohrungen, die einander gegenüber liegen.

Am Reaktorende wird ein Teil des Reaktionsgases über eine Gas-Membranpumpe zum Eingang des Reaktors zurückgeführt und mit dem aus der Gasmischkammer kommenden Reaktionsgas vermischt. Zwischen der Membranpumpe und dem Reaktoreingang ist ein Schwebekörperdurchflußmesser und ein Reduzierventil eingebaut, mit denen der zurückgeführte Abgasstrom eingestellt und kontrolliert wird.

Für die Belichtung der beschichteten Platte wird ein Gehäuse aus Aluminium mit einer UV-Lampe über die Glasplatte gesetzt. Der Abstand zwischen Lampenmittelpunkt und

Glasplatte beträgt 10 cm. Um den Strahlungsverlust der UV-Lampe zu reduzieren, ist in dem oberen Teil des Lampenraums ein parabolischer Reflektor im Gehäuse befestigt.

Der Plattenreaktor kann über eine Heizplatte, die über einen Thermoschalter geregelt wird, bis zu einer Temperatur von 523 K temperiert werden. Eine Überhitzung des Reaktionssystems durch die abgegebene Wärmestrahlung der Lampe wird mit Hilfe einer Preßluftkühlung des Lampenraums verhindert.

Die Temperatur im Reaktionsraum kann an drei unterschiedlichen Stellen im Reaktor über Thermoelemente gemessen werden. Ein Thermoelement erfaßt die Temperatur der beschichteten Platte in der Mitte des Reaktionsraumes, die beiden weiteren Thermoelemente messen die Temperatur des Reaktionsgases am Eingang und am Ausgang des Reaktionsraums. Bei einer Plattentemperatur von 473 K beträgt der Temperaturunterschied des Reaktionsgases am Eingang und am Ausgang des Reaktors ca. 30 K.

#### 4.1.3.2 Monolith-Photoreaktor

Als Träger für Titandioxid wird im Monolith-Photoreaktor ein keramischer Wabenkörper (Monolith) mit 200 quadratischen Zellen auf einer Querschnittsfläche von  $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$  eingesetzt. Der Monolith liegt in zylindrischer Form vor, seine Länge beträgt 70 mm und der Durchmesser 30 mm. Zur Beschichtung des Monoliths wurde der Träger in eine Suspension aus Titandioxid des Typs Hombifine N getaucht und anschließend bei 573 K eine Stunde calciniert. Der beschichtete Monolith ist in einem Reaktionsrohr aus Edelstahl mit einer Länge von 100 mm plaziert (s. Abb. 4.5).

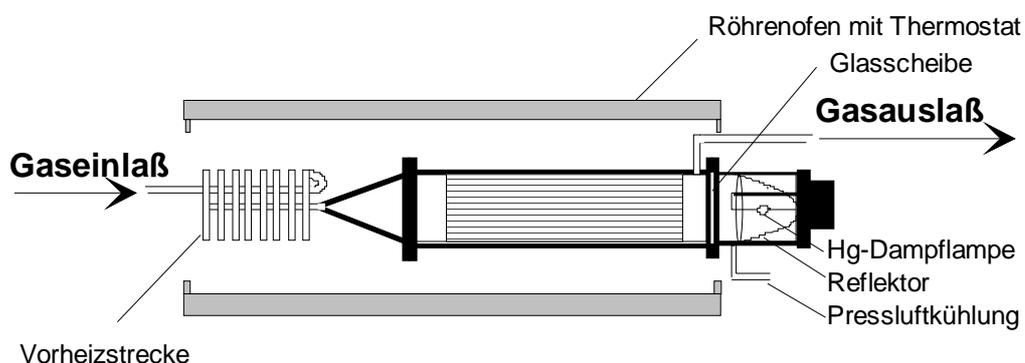


Abb. 4.5: Schematische Darstellung des Monolith-Photoreaktors.

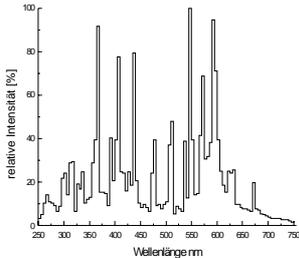
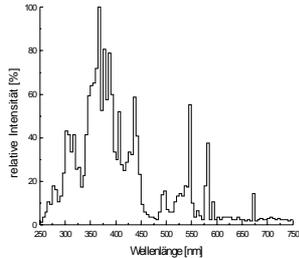
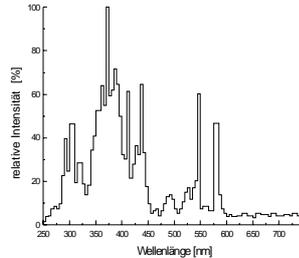
Das Reaktionsrohr wird über einen trichterförmigen Aufsatz von einer Seite mit Reaktionsgas beschickt. Von der gegenüberliegenden Seite wird der Wabenkörper längs der Kanäle belichtet. Der Lampenbrennpunkt ist 40 mm von der Stirnseite des Wabenkörpers entfernt. Zur besseren Ausnutzung der Strahlung ist die Lampe von der Rückseite mit einem Reflektor versehen. Der Lampenraum ist von dem Reaktionsraum durch eine Glasscheibe aus Duran getrennt, die einen Durchmesser von 41 mm und eine Wanddicke von 3,3 mm besitzt und durch Verschrauben des Reaktionsrohrs und der Lampenhalterung über Teflonringe gedichtet wird. Der Auslaß für das Reaktionsgas liegt zwischen Duranglasscheibe und belichteter Stirnseite des Wabenkörpers. Zur Aktivierung des Katalysators wird eine UV-Lampe des Typs D2 der Fa. Philips eingesetzt.

Der Monolith-Photoreaktor ist in einem Ofen plaziert, der über einen Thermoschalter geregelt wird. Als Vorheizstrecke des Reaktionsgases dient ein spiralförmig gewundenes Zuleitungsrohr. Um eine Überhitzung des Systems durch Wärmestrahlung der Lampe zu vermeiden, wird der Lampenraum mit Preßluft gekühlt. Die Temperatur des Reaktionsgases wird mit einem Thermoelement an der belichteten Stirnseite des Wabenkörpers gemessen und über einen Computer kontinuierlich erfaßt.

## 4.2 Eigenschaften der verwendeten UV-Lampen

In der vorliegenden Arbeit wurden wahlweise drei verschiedene Typen von UV-Lampen für die Bestrahlung des Reaktionsraumes verwendet. Bei allen Lampen handelt es sich um Metall-Halogen-Entladungslampen, die Licht mit unterschiedlicher Intensität und Spektrallinienverteilung emittieren. Die Lampen sind mit Edelgas und Quecksilber gefüllt. Kleine Mengen Quecksilber, die in der Startphase vollständig verdampfen, bewirken eine Hochdruckentladung zwischen zwei Wolfram-Elektroden. Das Emissionsspektrum kann durch geringe Zusätze von Metallhalogeniden oder durch Variation des Quecksilberdampfdrucks verändert werden.

In Tabelle 4.1 sind die vom Hersteller angegebenen Kenngrößen der drei verwendeten UV-Lampen zusammengestellt.

Kenngrößen	Lampentyp		
Bezeichnung	<b>D2 <sup>*)</sup></b>	<b>Ultratech 150 <sup>*)</sup></b>	<b>HPA 400 S <sup>**)</sup></b>
Elektroden- distanz [mm]	4	9	43
Lampen- leistung [W]	35	150	400
Strahlungsfluß (315-400nm) [W]	2,5	20	75
Emissions- spektrum			

\*) Lampe der Fa. OSRAM

\*\*) Lampe der Fa. PHILIPS

Tab. 4.1: Kenngrößen der verwendeten UV-Lampen.

### 4.3 Versuchsdurchführung

Nach dem Einsetzen des beschichteten Trägermaterials werden der Reaktor und die Gasleitungen mit Stickstoff gespült und durch Analyse des Gases mit dem Massenspektrometer auf Dichtigkeit des Reaktionssystems überprüft. Anschließend wird der Reaktor auf die gewünschte Reaktionstemperatur aufgeheizt, das Reaktionsgasgemisch mit Hilfe von Durchflußreglern über den Bypass eingestellt und die Meßwertaufnahme zur Bestimmung der Gaszusammensetzung im Bypass gestartet. Nachdem sich ein stationärer Zustand eingestellt hat, wird nach 15 min das Gasgemisch durch Umschalten der zwei Dreiwegehähne über den Reaktor geleitet. In der Regel wird direkt nach Umleitung des Gases auf den Reaktor die UV-Lampe eingeschaltet. Die Dauer der Belichtungsphase ist abhängig von dem eingesetzten

Material. Bei frisch eingesetztem Katalysatormaterial stellt sich ein stationäres Umsatzverhalten des Reaktionssystems erst nach mehr als 2 Stunden ein. Dagegen kann bei bereits eingesetztem, sogenanntem konditionierten Katalysatormaterial die Belichtungsdauer auf ca. 30 min verkürzt werden, da hier schon nach wenigen Minuten ein stationärer Reaktionszustand erreicht wird.

In Tabelle 4.2 sind die Betriebsbedingungen der Reaktoren zusammengestellt. Abweichungen von diesen Standardbedingung sind den jeweiligen Darstellungen der Meßergebnisse zu entnehmen.

Reaktortyp	Platten-Photoreaktor mit AGR	Monolith-Photoreaktor
beschichtete geom. Oberfläche	100 cm <sup>2</sup>	(s. Kap.7)
Beschichtungsmenge TiO <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	3,10 mg/cm <sup>2</sup>	2,55 mg/cm <sup>2</sup>
Reaktionsgasvolumenstrom	250 cm <sup>3</sup> /min	130 cm <sup>3</sup> /min
Pumpvolumenstrom	7500 cm <sup>3</sup> /min	-
Reaktortemperatur	200 °C	200 °C
UV-Lampentyp	HPA 400 S <sup>2)</sup>	D2 <sup>3)</sup>

1) Typ Hombifine N der Fa. SACHTLEBEN (Carakterisierung siehe Kap. 3.2.2)

2) Fa. PHILIPS

2) Fa. OSRAM

Tab. 4.2: Betriebsbedingungen der verwendeten Reaktoren.

## 4.4 Auswertung der Meßergebnisse

Wie bereits in Kapitel 4.1.2 beschrieben, ermöglicht die eingesetzte Analytik die Konzentrationsbestimmung von O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> und NO im Reaktionsgas, wobei der Meßfehler 6 % beträgt. Als Beispiel ist in Abbildung 4.5 ein typischer Meßkurvenverlauf von NO dargestellt, der bei der photokatalytischen NO-Umsetzung an TiO<sub>2</sub> erhalten wird.

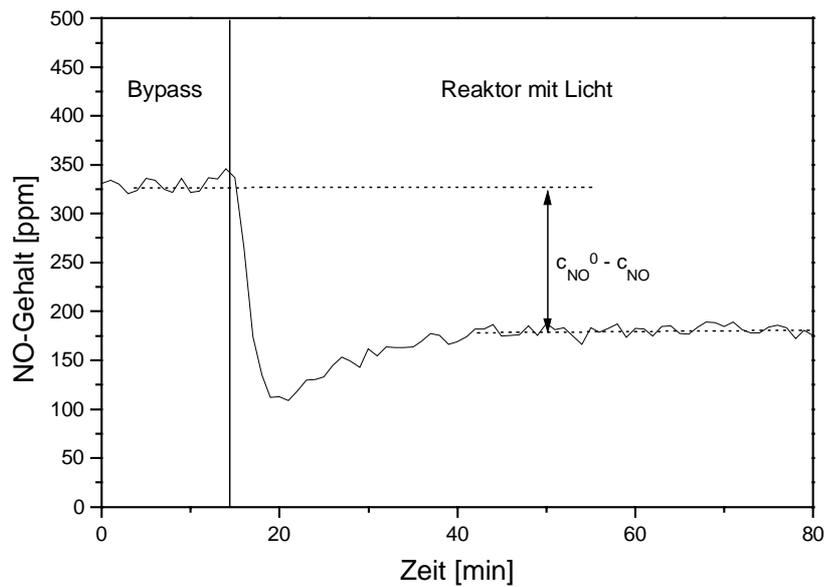


Abb. 4.5: Typische Meßkurve zur Bestimmung der umgesetzten Stoffmenge NO.

Aus dem Meßkurvenverlauf wird die NO-Konzentration des Reaktionsgases am Eingang des Reaktors aus der Bypasskonzentration ermittelt ( $c_{\text{NO}}^0$ ). Die Bestimmung der NO-Konzentration am Ausgang des Reaktors ( $c_{\text{NO}}$ ) erfolgt im stationären Zustand des Reaktionssystems.

Mit Einführung des Molenbruchs gilt für die umgesetzte Stoffmenge an NO:

$$\dot{M}_{\text{NO}} = \dot{V} \cdot c \cdot (x_{\text{NO}}^0 - x_{\text{NO}}) \quad (4.6)$$

Dabei ist  $\dot{V}$  der Volumenstrom des Reaktionsgases im Zulauf und  $c$  die Gesamtgaskonzentration; beide bleiben während der Reaktion unverändert.

Der Umsatz der Komponente  $i$  im System wird ermittelt nach:

$$U [\%] = 100 \cdot \frac{c_i^0 - c_i}{c_i^0} \quad (4.7)$$

Die Selektivität der Reaktion von Komponente  $i$  zum Produkt  $j$  wird anhand der Reaktionsstöchiometrie nach der folgenden Gleichung bestimmt:

$$S_P = \frac{\text{gebildete Menge des Produkts } j}{\text{verbrauchte Menge des Edukts } i} = \frac{c_j - c_j^0}{c_i^0 - c_i} \cdot \frac{v_i}{|v_j|} \quad (4.8)$$

### 4.4.1 Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit

Die Untersuchungen zur Kinetik der photokatalytischen Umsetzung von NO in Gegenwart von Sauerstoff mit und ohne Propen erfolgten am Photo-Plattenreaktor, der eine einfachere Auswertung der Meßdaten ermöglicht. Durch die Rückführung des Reaktionsgases vom Ausgang zum Eingang entspricht die Arbeitsweise des Reaktors der eines kontinuierlich betriebenen Rührkessels.

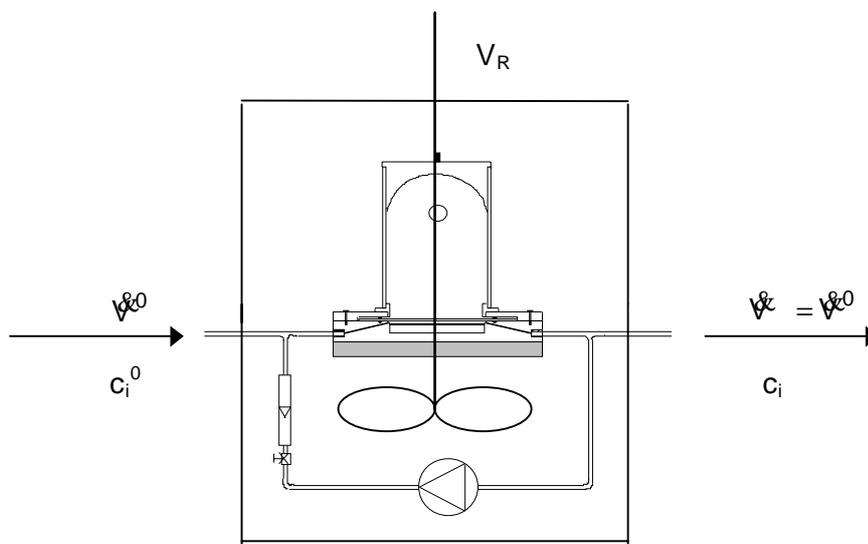


Abb. 4.6: Schematische Darstellung des Reaktionssystems als kontinuierlich betriebener Rührkessel.

Damit ergibt sich für die Komponente  $i$  folgende Bilanzgleichung:

$$V_R \cdot c \cdot (x_i^0 - x_i) = - V_R \sum_j v_{ij} \cdot r_j \quad (4.9)$$

- mit:
- $r_j$  : Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente  $i$  in der Reaktion  $j$
  - $x_i^0$  : Molenbruch der Komponente  $i$  am Eingang des Reaktors
  - $x_i$  : Molenbruch der Komponente  $i$  am Ausgang des Reaktors
  - $V_R$  : Gesamtvolumenstrom
  - $v_{ij}$  : stöchiometrischer Faktor der Komponente  $i$  in der Reaktion  $j$
  - $V_R$  : Reaktionsvolumen
  - $c$  : Gesamtkonzentration des Reaktionsgases

Die Gesamtkonzentration wird aus dem idealen Gasgesetz erhalten:

$$c = \frac{p}{R \cdot T} \quad (4.10)$$

Für die Geschwindigkeit des NO-Verbrauchs unter Berücksichtigung aller im System ablaufenden Reaktionen, an denen NO beteiligt ist, erhält man:

$$r_{\text{NO}} = \frac{\dot{V}}{V_R} \cdot \frac{p}{R \cdot T} \cdot (x_{\text{NO}}^0 - x_{\text{NO}}) \quad \frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3 \text{min}} \quad (4.11)$$

Entsprechend ergibt sich für die Geschwindigkeit des Propenverbrauchs:

$$r_{\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{\dot{V}}{V_R} \cdot \frac{p}{R \cdot T} \cdot (x_{\text{C}_3\text{H}_6}^0 - x_{\text{C}_3\text{H}_6}) \quad \frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3 \text{min}} \quad (4.12)$$

dabei ist:

$$p = 1 \text{ bar} \quad R = 8,314 \text{ J/mol K}$$

$$V_R = 10 \text{ cm}^3 \quad T = 293 \text{ K}$$

$$\dot{V} = 250 \text{ ml/min}$$

Für eine ausgewählten Reaktion:



läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit  $r_j$  über die Stoffbilanzgleichung des Produkts C bestimmen, für die gilt:

$$\dot{V} \cdot c (x_C^0 - x_C) = - V_R \cdot v_C \cdot r_j \quad (4.14)$$

## Kapitel 5

### Standzeit des Photokatalysators

Zu Beginn der Belichtung macht sich eine starke Abnahme der NO-Konzentration bemerkbar, die sehr langsam in eine zeitkonstante Katalysatoraktivität übergeht (s. Abb. 4.5). Die Dauer der Einstellung eines stationären Zustands ist abhängig von den Reaktionsbedingungen, wie z.B. Reaktionsgaszusammensetzung, Verweilzeit, Reaktionstemperatur, Eigenschaft und Masse des Titandioxids; sie kann 30 min bis zu mehreren Stunden beanspruchen [78,67].

Im stationären Zustand des Reaktionssystems zeigt Titandioxid über lange Betriebszeiten eine gleichbleibende hohe Aktivität. In Abbildung 5.1 ist die  $\text{NO}_x$ -Konvertierung als Funktion der Betriebsstunden des Photokatalysators dargestellt, der mit einem Reaktionsgas der Zusammensetzung 300 ppm NO/ 100 ppm  $\text{C}_3\text{H}_6$ / 6 Vol-%/  $\text{O}_2$ /  $\text{N}_2$  im Monolithreaktor bei 473 K gemessen wurde, wobei  $\text{NO}_x$  die Summe der Stickoxide  $\text{NO}_2$  und NO bezeichnet und damit den reduzierten Anteil an NO wiedergibt.

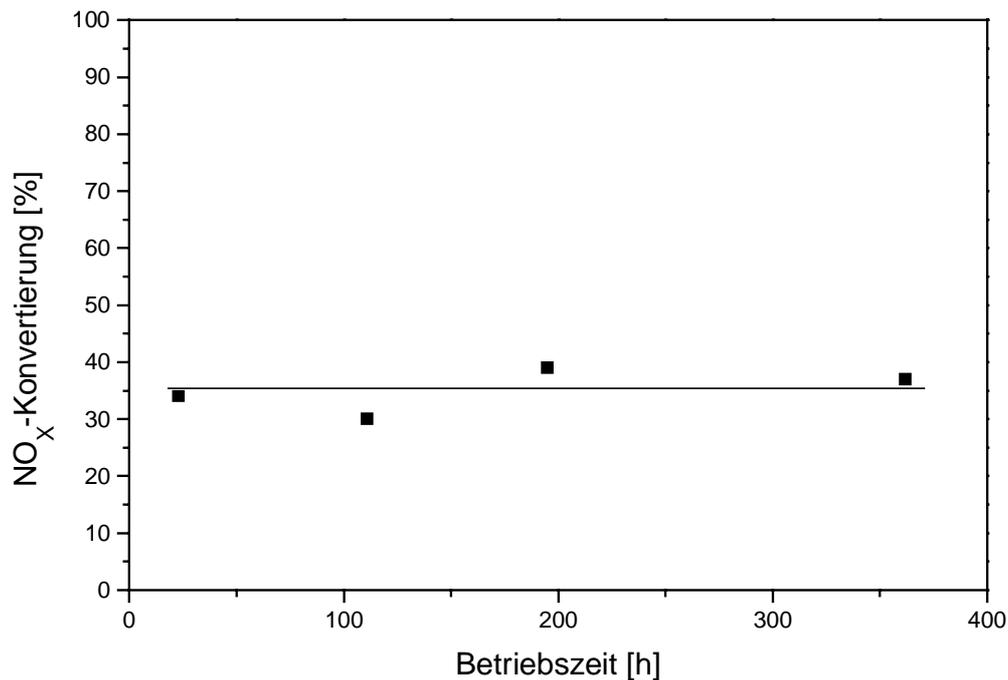


Abb. 5.1: NO<sub>x</sub>-Konvertierung im stationären Zustand des Reaktionssystems als Funktion der Betriebszeit des Photokatalysators.

Der Mittelwert der NO<sub>x</sub>-Konvertierung beträgt 35 % bei einer maximalen Abweichung der Meßergebnisse von 4 %. Diese Abweichung entspricht 12 ppm NO und liegt im Meßfehlerbereich der Analytik, so daß der Photokatalysator auch nach einer Betriebszeit von über 300 h eine gute Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse bietet.

Bei der Wahl der Reaktionstemperatur muß allerdings die irreversible Desaktivierung des Materials durch eine Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit berücksichtigt werden. Wie in Abbildung 5.2 dargestellt hat die Temperierung des Materials, die vor diesen Messungen für ca. 8 h in einem Röhrenofen ohne weitere Gaszuführung erfolgte, Einfluß auf die BET-Oberfläche. Die Meßergebnisse zeigen, daß bei einer Erwärmung des Materials von 273 K bis 473 K die BET-Oberfläche lediglich um 14 % abnimmt. Gravierender ist der Einfluß höherer Temperaturen, bei denen eine starke lineare Abnahme der BET-Oberfläche bis zu einer Tempertemperatur von 673 K von bis zu 86 % zu beobachten ist.

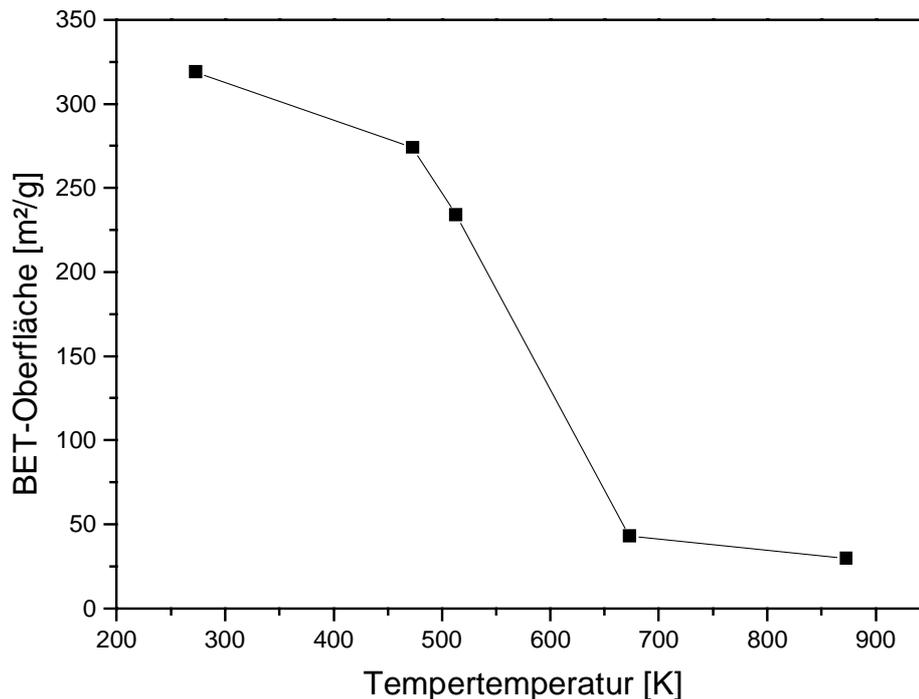


Abb. 5.2: Einfluß der Tempertemperatur auf die BET-Oberfläche von  $\text{TiO}_2$  des Typs Hombifine N.

Die Untersuchung von Titandioxid, das fixiert auf einer Platte etwa 120 h zur photokatalytischen Reduktion von NO im Plattenreaktor bei einer Temperatur von 473 K genutzt wurde, ergab eine Abnahme der BET-Oberfläche von 31 %. Eine signifikante Änderung der BET-Oberfläche durch die hohe Strahlungsbelastung, der das Material bei Verwendung der Lampe des Typs HPA 400S ausgesetzt war, ist nach diesem Meßergebnis vermutlich auszuschließen. Der Oberflächenverlust liegt dabei jedoch im Vergleich zur Probe, die bei 473 K für 8 h getempert wurde, um 17 % höher. Dieses kann zum einen darauf zurückgeführt werden, daß nach 8 h der Sinterungsprozeß noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Zum anderen kann bereits eine geringe Temperaturerhöhung des Reaktorsystems von 10 K eine Varianz der BET-Oberfläche von ca. 25  $\text{m}^2/\text{g}$  hervorrufen.

Aufgrund der hohen Standzeit des Katalysators erübrigte sich für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ein ständiger Austausch des Photokatalysators. Bei frisch eingesetzten  $\text{TiO}_2$ -Trägern wurde bei der Durchführung des ersten Versuchs immer eine Reaktionstemperatur von 473 K gewählt, so daß bei den Untersuchungen zum Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit von NO eine Änderung der BET-Oberfläche ausgeschlossen werden kann (s. Kapitel 6.2.4).

## Kapitel 6

### **Bestimmung von Einflußgrößen auf den Verlauf der photokatalytischen NO-Reduktion an $\text{TiO}_2$ in Gegenwart von $\text{O}_2$ und $\text{C}_3\text{H}_6$**

Zur Bestimmung der Einflußgrößen auf den Reaktionsverlauf der photokatalytischen Umsetzung von NO an Titandioxid wird der in Abbildung 4.3 (Kap. 4) dargestellte Plattenreaktor mit Abgasrückführung eingesetzt. Die Auswertung der reaktionskinetischen Messungen erfolgt durch Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit nach der Stoffbilanzgleichung für einen idealen, kontinuierlich betriebenen Rührkessel (s. Kap. 4, Gl. (4.9)) . Um die Übereinstimmung der Arbeitsweise des Plattenreaktors mit dieser Modellfunktion zu überprüfen, wird zu Beginn dieses Kapitels das Verweilzeitverhalten des Reaktors bestimmt. Des weiteren wird für die Charakterisierung des Plattenreaktors eine qualitative Bestimmung der Ausleuchtung der Trägerplatte vorgenommen. Anschließend wird anhand von reaktionskinetischen Messungen der Einfluß der Gaszusammensetzung, der Reaktionstemperatur und der Lampenleistung auf den Reaktionsverlauf der photokatalytischen NO-Umsetzung an Titandioxid in Gegenwart von Sauerstoff bestimmt. Anschließend wird am Beispiel von Propen der Einfluß von Reduktionsmitteln auf die NO-Reduktion in Gegenwart von Sauerstoffüberschuß untersucht.

## 6.1 Charakterisierung des Plattenreaktors mit Abgasrückführung

### 6.1.1 Verweilzeitverhalten des verwendeten Reaktorsystems

Bei dem eingesetzten Plattenreaktor wird eine vollständige Rückvermischung des Reaktionsgases im Reaktor durch das Zurückpumpen des Abgasstroms zum Reaktoreingang sichergestellt.

Im folgenden wird das Ausmaß der Rückvermischung des Reaktionsgases über das Verweilzeitverhalten eines nicht reaktiven Gases im Reaktor bestimmt. Diese Bestimmung erfolgt über die Eingabe eines definierten Eingangssignals, das vor dem Reaktorsystem in die Versuchsanlage eingebracht wird. Die zeitliche Änderung der Gaszusammensetzung wird am Ausgang des Reaktors über einen NDIR-CO-Analysator erfaßt. Das als Spurgas eingesetzte CO/N<sub>2</sub>-Gemisch mit einer CO-Konzentration von 2330 ppm wird einer handelsüblichen Stahlflasche entnommen. Bei der Verwendung von Stickstoff als Trägergas kann eine Reaktion des verwendeten Kohlenmonoxids ausgeschlossen werden. Zudem wurde eine unbeschichtete Platte aus Edelstahl in den Plattenreaktor eingelegt, um eine Adsorption bzw. Reaktion des Spurgases im Reaktorsystem zu vermeiden.

Die am häufigsten verwendeten und relativ einfach auszuwertenden Eingangsfunktionen sind die Sprung- und die Deltafunktion. Da die Deltafunktion als kurzer, unendlich großer Konzentrationsstoß nicht zu realisieren war, wurde eine Sprungfunktion in das Reaktorsystem eingegeben.

Zur Erzeugung einer Sprungfunktion wird die Konzentration des Spurstoffes direkt vor dem Eingang des Reaktorsystems zu einem definierten Zeitpunkt sprunghaft auf eine neue Konzentrationseinstellung geändert. Für die auf die eingegebene Spurgaskonzentration  $c_s$  normierte Antwortfunktion  $F(t)$  gelten folgende Eigenschaften:

$$\text{Für } t = 0 \quad \text{ist} \quad F(t) = \frac{c_s(t)}{c_s^0} = 0 \quad (6.1)$$

$$\text{Für } t \rightarrow \infty \quad \text{ist} \quad F(t) = \frac{c_s(t)}{c_s^0} = 1 \quad (6.2)$$

Zur Durchführung dieser Untersuchung wurde der in Kapitel 4 (Abb. 4.1) dargestellte Meßplatz derart modifiziert, daß direkte Gasleitungen von den verwendeten Massen-

durchflußreglern zu dem Reaktor gelegt wurden. In beiden Gaszuleitungen wurde direkt vor dem Reaktorsystem jeweils ein Dreiwegehahn installiert. Diese ermöglichen ohne große Druckschwankungen ein schnelles Umschalten des Gases von  $N_2$ -Reingas auf  $CO/N_2$ -Prüfgas. Der Volumenstrom des jeweiligen Gases wurde auf 250 ml/min eingestellt. Der NDIR-CO-Analysator, der für die Datenerfassung mit einem PC verbunden ist, wurde direkt hinter dem Reaktor angeschlossen und kontinuierlich vom Gas durchströmt. Die zur Rückführung des Abgases eingestellte Leistung der Pumpe betrug 7500 ml/min und war somit, wie auch bei den Untersuchungen zur photokatalytischen Reaktion an  $TiO_2$ , um das 30-fache höher als der Eingangsvolumenstrom. In Abbildung 6.1 ist die gemessene Antwortfunktion  $F(t)$  dargestellt. Die zeitliche Verschiebung der Kurve um 5 s ist auf die Verweilzeit in den Verbindungsleitungen zurückzuführen.

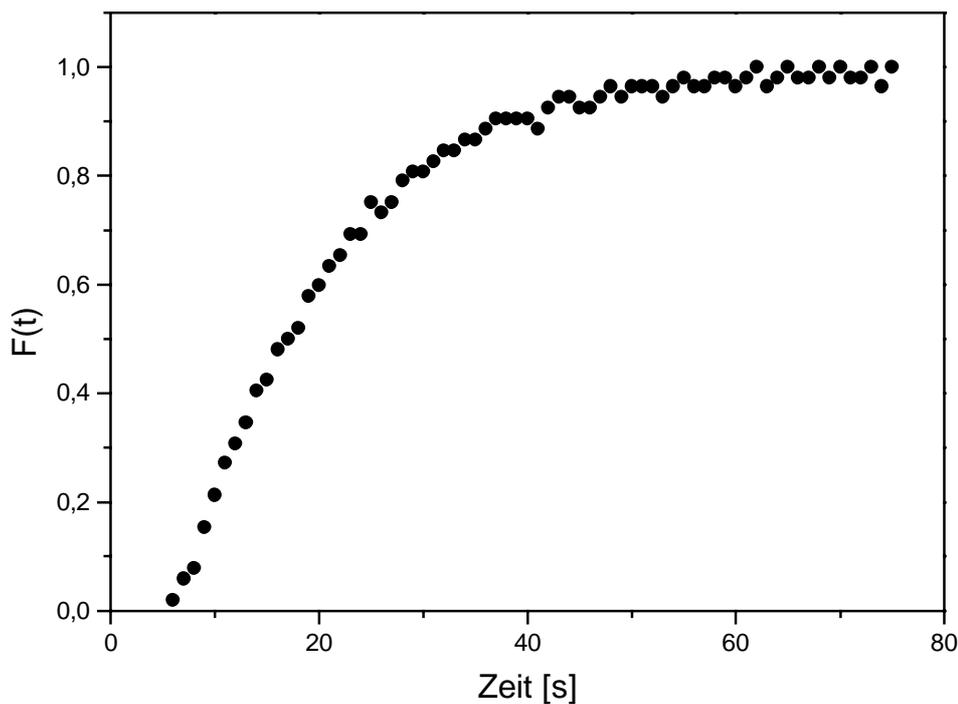


Abb. 6.1: Antwortfunktion  $F(t)$  des Plattenreaktors mit Abgasrückführung nach Eingabe einer Sprungfunktion.

Die Bestimmung der hydrodynamischen Verweilzeit  $\tau$  erfolgt anhand des Modells eines idealen Rührkessels. Für einen kontinuierlich, stationär und homogen arbeitenden Reaktor ist die Antwortfunktion bekanntlich:

$$F(t) = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (6.3)$$

D. h. es gilt:

$$\ln(1 - F(t)) = -\frac{t}{\tau} \quad (6.4)$$

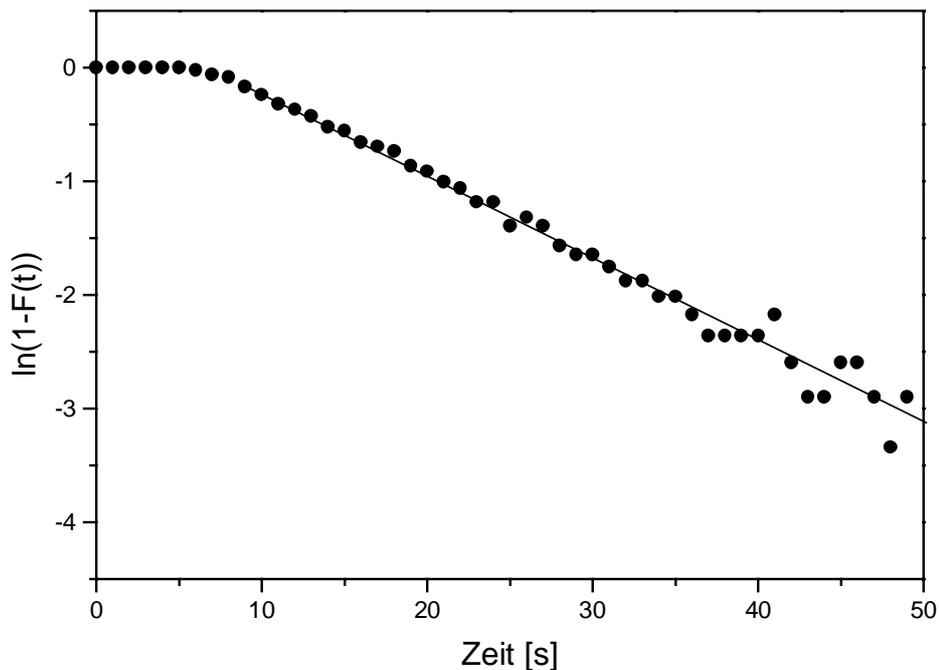


Abb. 6.2: Anpassung der experimentell ermittelten Daten der Antwortfunktion an die Modellfunktion eines idealen, kontinuierlich betriebenen Rührkessels.

Die in Abbildung 6.2 dargestellte Anpassung der experimentell ermittelten Daten an die Modellfunktion eines idealen Rührkessels gelingt mit einer Regressionsgüte von 0,998. Aus der Steigung der Gerade ergibt sich eine mittlere hydrodynamische Verweilzeit von 14,2 s. Nach der Definition der mittleren hydrodynamischen Verweilzeit

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad (6.5)$$

läßt sich bei einem Gasvolumenstrom  $\dot{V}$  von 250 ml/min ein Reaktorvolumen  $V_R$  von 59,2 cm<sup>3</sup> errechnen. Dies entspricht in guter Näherung dem Volumen des Plattenreaktors und der Rückführungseinheit. Die Beschreibung des Umsatzverhaltens dieses Reaktors mit der Stoffbilanzgleichung eines idealen, kontinuierlich betriebenen Rührkessels ist daher unter den gewählten Betriebsbedingungen gerechtfertigt.

## 6.1.2 Ausleuchtung der Trägerplatte

Der Einsatz verschiedener UV-Lampen ermöglicht eine qualitative Ermittlung des Einflusses der Lichtintensität auf den Reaktionsverlauf der photokatalytischen NO-Reaktion an Titandioxid. In der vorliegenden Arbeit wurden UV-Lampen des Typs D2, Ultratech 150 und HPA 400S verwendet, die sich insbesondere in ihrer Form und Strahlungsintensität unterscheiden (s. Kap. 4, Tab. 4.1). Die Lampen wurden jeweils waagrecht in die Mitte des Lampengehäuses vom Plattenreaktor eingebaut. Dabei betrug der Abstand zwischen der Glasplatte des Reaktionsraums und dem Lampenmittelpunkt 10 cm.

Nach dem Entfernungsgesetz ist die Lichtintensität  $I$  einer vollständig diffus strahlenden Lampe gleich dem Produkt aus der Beleuchtungsintensität  $E$  und dem Quadrat der Entfernung  $d^2$  vom Meßpunkt zur Lichtquelle [79]:

$$I = E \cdot d^2 = L \cdot S \quad (6.6)$$

Da die Lichtintensität gleich dem Produkt der Strahlungsdichte  $L$  der Lichtquelle und ihrer Oberfläche  $S$  ist, kann die Beleuchtungsintensität als abhängig von der Form der Lampe angesehen werden, wenn eine vollständig diffuse Strahlung und eine gleichmäßige Leuchtdichte in der Lichtquelle angenommen wird. Darüber hinaus können inhomogene Intensitätsfelder auf der Trägerplatte entstehen, wenn die Lichtquellen-Abmessung im Vergleich zur Entfernung von der Platte groß ist. Dies kann durch lichtreflektierende Wände bzw. durch den im Lampengehäuse eingebauten Reflektor hervorgerufen werden.

Um zu überprüfen, welchen Einfluß die Lampengröße auf die Ausleuchtung der Trägerplatte besitzt, wurde das Lichtfeld der Lampen vom Typ D2 und HPA 400S aufgenommen. Beide Lampen unterscheiden sich extrem in ihrer Form: Die D2-Lampe besitzt einen kugelförmigen Strahlungskörper mit einem Durchmesser von 4 mm und ist in ihrer Form mit der Lampe des Typs Ultratech 150 vergleichbar. Die Lampe vom Typ HPA 400S besitzt einen zylinderförmigen Strahlungskörper mit einem Durchmesser von 18 mm und einer Länge von 43 mm.

Zur Bestimmung des Lichtfeldes der im Lampengehäuse eingebauten HPA 400S- bzw. D2-Lampe wurde unter der Glasplatte des Reaktors (Kap. 4.1.3.1; Abb.4.3) im Abstand von 2 cm eine unbeschichtete Trägerplatte zentrisch unter dem Lampengehäuse

angeordnet. Diese Edelstahlplatte wurde in 25 gleich große Bereiche eingeteilt, auf denen ein UV-Sensor-Modul zur quantitativen Bestimmung der Lichtintensität plaziert wurde. Das UV-Sensormodul vom Typ H4103 der Fa. HAMAMATSU besteht aus einer Silizium-Photodiode, in der eine Spannung proportional zur eingestrahlten Lichtintensität des Wellenlängenbereiches von 200 nm bis 550 nm erzeugt wird. Das erhaltene Meßsignal wird über einen Analog/Digital-Wandler anhand einer LCD-Anzeige abgelesen.

Zur Abschirmung des Tageslichtes wurde das UV-Sensor-Modul in einen Kasten (25x60x20mm) eingebaut; die spektrale Empfindlichkeit des Sensormoduls ist im Anhang A.2 angegeben.

In Abbildung 6.3 sind die experimentell ermittelten Lichtfelder der beiden Lampen dargestellt. Die hier angegebenen relativen Meßwerte sind auf das mit dem UV-Sensormodul maximal gemessene Spannungssignal normiert. Der Darstellung ist zu entnehmen, daß beide Lampen die Platte vollständig ausleuchten. Dabei ermöglicht die D2-Lampe ein annähernd homogenes Lichtfeld auf der Platte. Die gemessenen Strahlungsintensitäten auf der Platte nehmen lediglich zu einem Plattenrand hin um 7 % ab. Im Gegensatz dazu zeigt die HPA 400S-Lampe ein sehr inhomogenes Lichtfeld auf der Platte; die gemessenen Intensitätswerte zeigen Differenzen bis zu 67 %. Die durchschnittliche Strahlungsintensität liegt bei der HPA 400S-Lampe allerdings aufgrund ihres höheren Strahlungsflusses um einen Faktor von ca. 33 höher als bei der D2-Lampe.

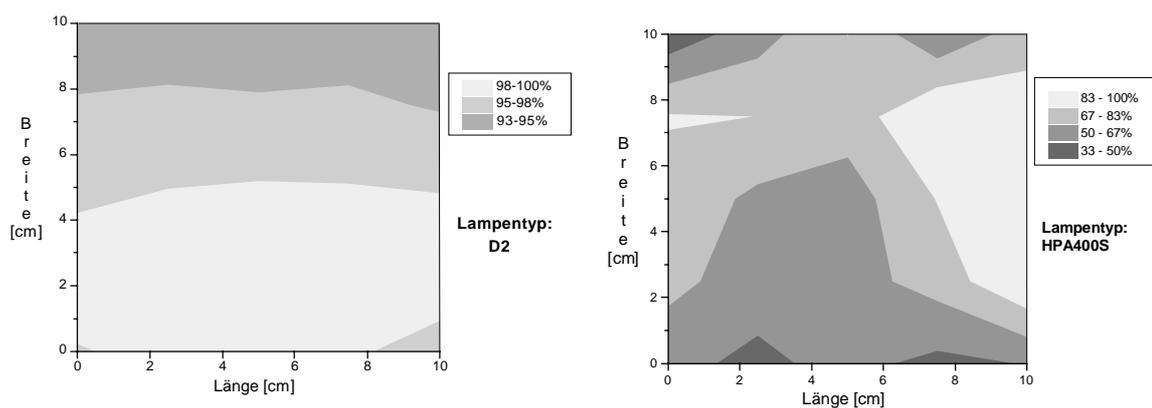
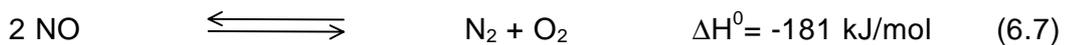


Abb. 6.3: Lichtfeld der Lampentypen D2 und HPA 400S im Abstand von 10 cm.

## 6.2 Reaktionsverlauf der Reduktion und Oxidation von NO in Gegenwart von Sauerstoff

### 6.2.1 Vorausgehende Betrachtung des Reaktionssystems

NO ist eine metastabile endotherme Verbindung, deren Zerfall in die thermodynamisch sehr stabilen Produkte N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> nach Gleichung (6.7) kinetisch stark gehemmt ist.



In Gegenwart von Sauerstoff wird NO bevorzugt zu NO<sub>2</sub> oxidiert.



Die Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> ist exotherm und findet bei Temperaturen unter 923 K bereits in der Gasphase statt. Die Lage des thermodynamischen NO/NO<sub>2</sub>-Gleichgewichts ist temperatur- und konzentrationsabhängig und liegt bis zu 423 K vollständig auf der NO<sub>2</sub>-Seite. Durch Katalysatoren wird die Hin- und Rückreaktion der NO-Oxidation stark beschleunigt, wodurch sich das Gleichgewicht schneller als in der Gasphase einstellt [80]. Des weiteren ist aus der Atmosphärenchemie bekannt, daß UV-Licht unterhalb 400 nm in das NO/NO<sub>2</sub>-Gleichgewicht eingreifen kann [81].

Bei der Überprüfung der Gasphasenreaktionen zeigt sich, daß im sauerstoffreichen NO-Gasgemisch in der ungeheizten Gasmischkammer und den Gaszuleitungen zur Analytik bereits geringe NO<sub>2</sub>-Mengen gebildet werden. Die Umsetzung von NO zu NO<sub>2</sub> beträgt jedoch weniger als 10 % und bleibt bei Bestrahlung des Reaktors ohne TiO<sub>2</sub> auch bei der hohen Strahlungsintensität des Lampentyps HPA 400S unbeeinflußt. Darüber hinaus ist eine thermisch katalysierte NO-Oxidation bzw. Reduktion an TiO<sub>2</sub> bei 473 K auszuschließen. Wie die Meßkurvenverläufe des NO- und NO<sub>2</sub>-Gehaltes in Abbildung 6.4 zeigen, wird bei einem Volumenstrom von 250 ml/min mit einer Gaszusammensetzung von 300 ppm NO und 6 Vol-% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> erst bei Belichtung des Reaktors eine deutliche Abnahme des NO-Gehaltes und die Bildung von NO<sub>2</sub> im Reaktionsgas verzeichnet.

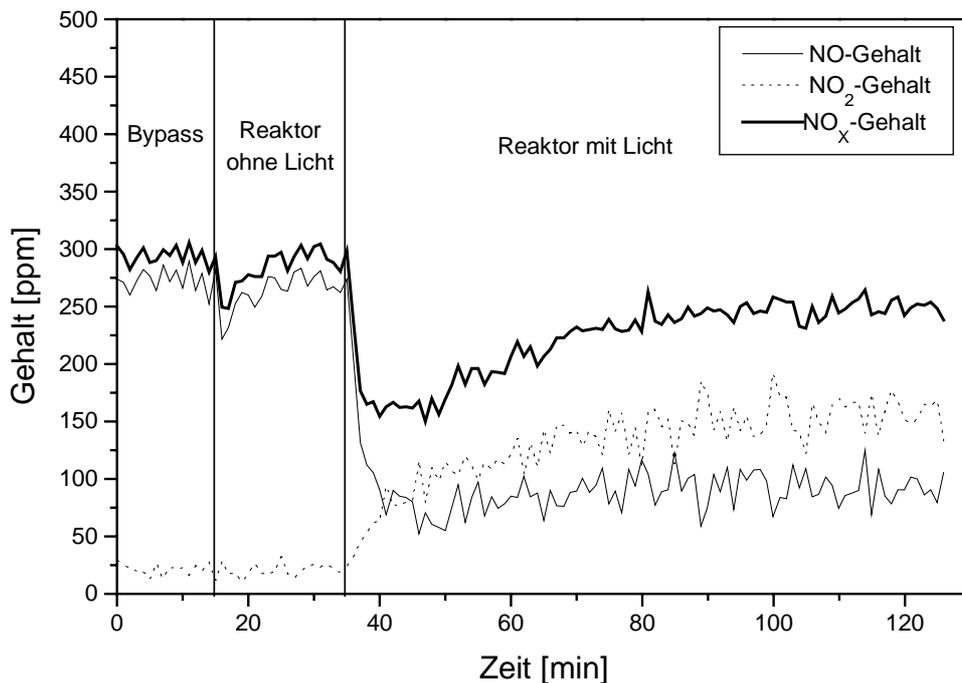


Abb. 6.4:  $\text{NO}_2$ -,  $\text{NO}_x$ - und  $\text{NO}$ -Gehalt als Funktion der Zeit für das Reaktionssystem 300 ppm  $\text{NO}$  / 6 Vol-%  $\text{O}_2$  /  $\text{N}_2$  im Plattenreaktor mit Abgasrückführung bei 473 K, 250 ml/min. Lampentyp:HPA 400S

Zu Beginn der Belichtung erfolgt ein sehr langsamer Anstieg des  $\text{NO}_2$ -Gehalts im Vergleich zur umgesetzten Stoffmenge  $\text{NO}$ , der sich in der Auftragung der Summe von  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  als  $\text{NO}_x$ -Gehalt durch ein Minimum bemerkbar macht und auf eine ausgeprägte Adsorption von  $\text{NO}_2$  an belichtetem  $\text{TiO}_2$  hinweisen könnte. Erst nach einer Belichtungszeit von ca. 50 min stellt sich ein stationärer Zustand des Reaktionssystems ein, in dem 70 %  $\text{NO}$  umgesetzt, davon aber nur ca. 73 % zu  $\text{NO}_2$  oxidiert werden. Der verbleibende Restumsatz von 27 %  $\text{NO}$  läßt auf eine  $\text{NO}$ -Reduktion schließen, die nach Gleichung (6.7) zur Bildung von  $\text{N}_2$  und/oder nach Gleichung (6.9) zur Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$  führen kann.



Eine Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$  über die Nachweisgrenze der Analytik von 10 ppm wurde bei diesen Untersuchungen nicht gefunden, was auf eine  $\text{NO}$ -Reduktion zu  $\text{N}_2$  schließen läßt.

Variiert man den NO-Anteil im Reaktionsgas mit 6 Vol-% O<sub>2</sub> so ist ein Anstieg der Geschwindigkeit des NO-Verbrauchs im stationären Zustand des Reaktionssystems bis zu einem NO-Molenbruch von  $1 \times 10^{-4}$  zu verzeichnen (s. Abb. 6.5). Bei höheren NO-Molenbrüchen im Reaktionsgas folgt die Reaktionsgeschwindigkeit einer Kinetik nullter Ordnung in NO.

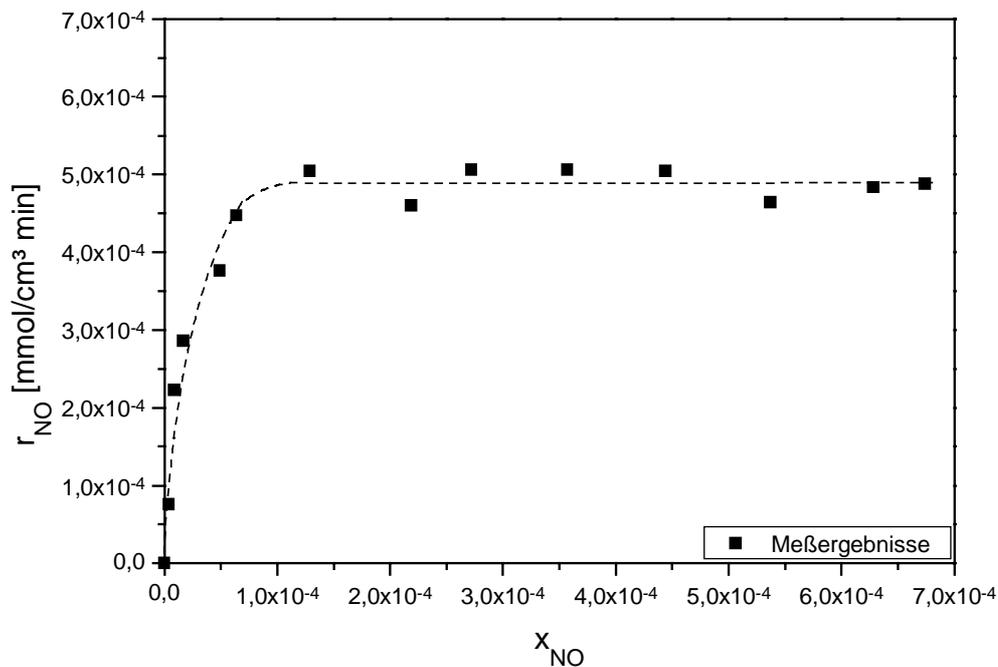


Abb. 6.5: Einfluß des Molenbruchs  $x_{NO}$  auf die Reaktionsgeschwindigkeit von NO bei hohem Überschuß Sauerstoff ( $x_{O_2}=0,06$ ),  $T=473$  K, 250 ml/min, Lampentyp HPA 400 S

Bei dieser Meßreihe ist zu beobachten, daß sich trotz Sauerstoffüberschuß im Reaktionsgas kein konstantes Verhältnis zwischen NO und NO<sub>2</sub> bei der Änderung des NO-Anteils im Reaktoreingang einstellt (s. Abb. 6.6). Dieses deutet darauf hin, daß die Gleichgewichtseinstellung der NO-Oxidation an der Katalysatoroberfläche nach Gleichung (6.8) durch eine starke Adsorption von NO<sub>2</sub> bestimmt wird.

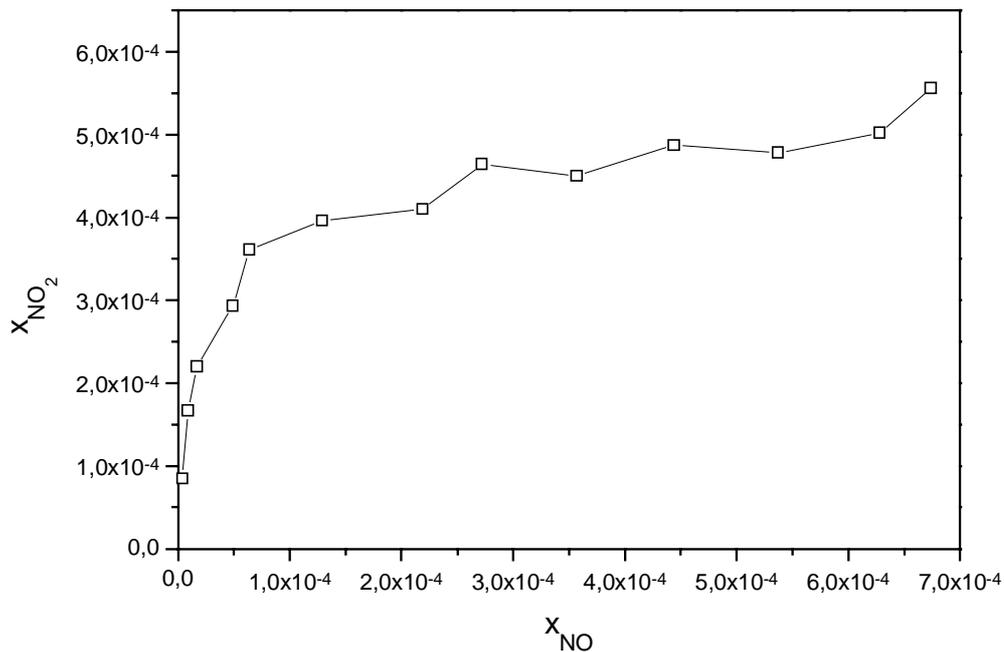


Abb. 6.6: Zusammenhang zwischen dem Molenbruch von  $NO_2$  und der von  $NO$  im stationären Zustand des Reaktionssystems in Gegenwart von 6 Vol-%  $O_2$ .

Um die Reaktivität von  $NO_2$  an der  $TiO_2$ -Oberfläche in Gegenwart von Sauerstoff zu untersuchen, wurde eine Messung mit einer Gaszusammensetzung von 250 ppm  $NO_2$ / 6 Vol-%  $O_2/N_2$  bei 473 K durchgeführt. Der dabei erhaltene Verlauf des  $NO_2$ -Gehalts als Funktion der Zeit, der in Abbildung 6.7 dargestellt ist, zeigt, daß bei Zuschalten des Reaktors ohne Licht zunächst eine starke Abnahme an  $NO_2$  im Reaktionsgas erfolgt, die mit einer Bildung von  $NO$  verbunden ist. Nach dem Erreichen eines Minimums des  $NO_2$ -Gehalts, steigt er innerhalb von ca. 50 min wieder auf den Bypasswert an.

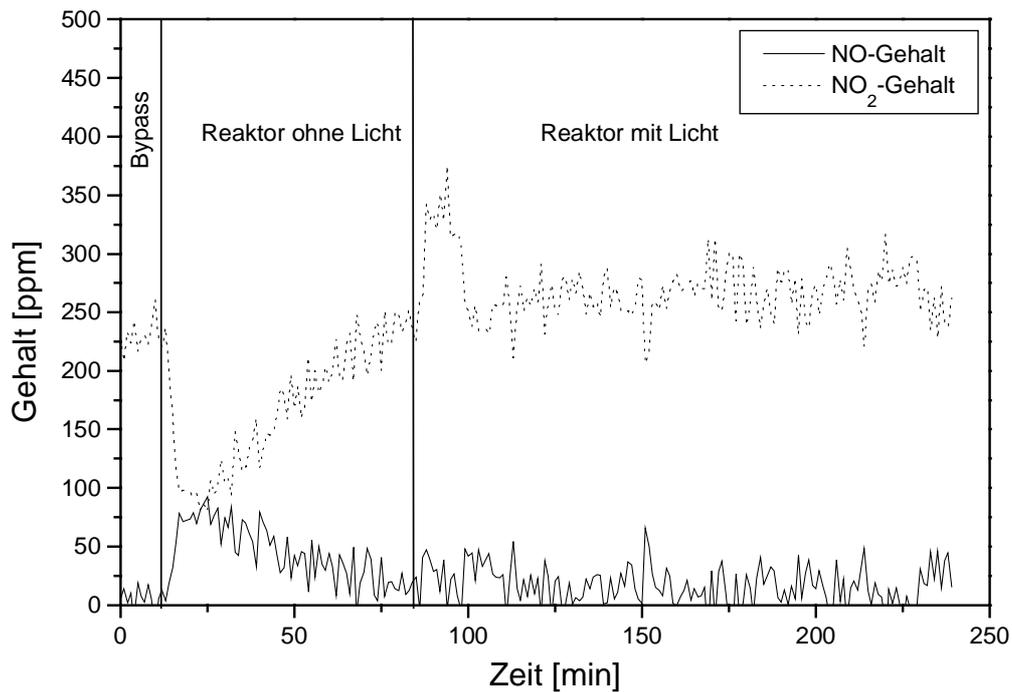


Abb. 6.7:  $\text{NO}_2$ - und  $\text{NO}$ -Gehalt als Funktion der Zeit im Reaktionssystem  $250 \text{ ppm NO}_2 / 6 \% \text{ O}_2 / \text{N}_2$  im Plattenreaktor mit Abgasrückführung,  $T = 473 \text{ K}$ ,  $250 \text{ ml/min}$ , Lampentyp HPA 400S

Der im Reaktionsgas beobachtete Anstieg des  $\text{NO}$ -Gehalts kann nach Untersuchungen von V. P. Bushev et al. [82] und Forzatti et al. [83] auf starke Wechselwirkungen von  $\text{NO}_2$  mit ungesättigten Valenzelektronen des Titandioxids hindeuten, durch die ein Zerfall von  $\text{NO}_2$  an einer reduzierten Oberfläche einsetzen kann. In Gegenwart hoher Mengen Sauerstoff im Reaktionsgas ist jedoch eine Reduktion von  $\text{NO}_2$  ohne Anwesenheit eines Reduktionsmittels unwahrscheinlich. Die  $\text{NO}$ -Bildung wird daher vermutlich durch eine Verdrängung von bereits adsorbiertem  $\text{NO}$  aus der vorhergehenden Untersuchung stammen. Die  $\text{NO}$ -Moleküle sind anscheinend sehr fest an der Oberfläche gebunden, da trotz längerem Spülen des Reaktors mit Stickstoff bei  $473 \text{ K}$  unter UV-Licht die Oberfläche nicht von  $\text{NO}$  befreit werden konnte.

Eine Adsorption von  $\text{NO}_2$  an der mit Sauerstoff abgesättigten  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche wird anscheinend durch die Photoaktivierung des Halbleiters beeinflusst. Wie aus Abbildung 6.7 zu entnehmen ist, steigt der  $\text{NO}_2$ -Gehalt zu Beginn der Belichtungsphase an und geht erst nach ca. 20 min wieder auf den Bypasswert zurück. Die Photodesorption von  $\text{NO}_2$  deutet auf eine geringere  $\text{NO}_2$ -Belegung der belichteten  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche im Vergleich zur unbelichteten hin. Nach der in Kapitel 3.3.3 angeführten Betrachtung zur

Gasadsorption an photoaktiviertem  $\text{TiO}_2$  ist anzunehmen, daß  $\text{NO}_2$  wie  $\text{O}_2$  aufgrund ihrer hohen Elektronenaffinität zwar die generierten Elektronen an der Halbleiteroberfläche stabilisieren können, jedoch kaum mit den positiven Halbleiterladungen an der Oberfläche wechselwirken. Dies kann zur Folge haben, daß sich im betrachteten Reaktionssystem  $\text{NO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{TiO}_2$  an der photoaktivierten Oberfläche ein elektrisches Feld ausgebildet, was die Adsorption von  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}_2$  beeinflusst. Zudem wird die Belegung der Gase vermutlich durch die gegenseitige Abstoßung der negativ geladenen Adsorbate mit bestimmt.

### 6.2.2. Bestimmung der Kinetik der photokatalytischen Umsetzung von NO an $\text{TiO}_2$ in Gegenwart von Sauerstoff

Wie aus der vorangehenden Untersuchungsergebnissen zur photokatalytischen NO-Umsetzung zu entnehmen ist, wird der NO-Verbrauch bei Sauerstoffüberschuß durch die Oxidations- und Reduktionsgeschwindigkeit von NO bestimmt. Zur Beschreibung der unterschiedlichen Reaktionsverläufe von NO kann zugrunde gelegen werden, daß die Belegung der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche mit Reaktanden durch die Bestrahlung des Reaktionssystems mit UV-Licht stark beeinflusst wird. Hierbei kann es durch die Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren an der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche zu einem starken Anstieg der adsorbierten Stoffmenge an Reaktanden kommen, wenn beide Ladungsarten des Halbleiters durch die Adsorption an der Oberfläche stabilisiert werden und dadurch die Ladungsneutralität des Halbleiters erhalten bleibt. Wie aus Kapitel 3.3.3 hervorgeht, besitzt NO aufgrund seines Radikalcharakters und seiner relativ niedrigen Elektronenaustrittsarbeit offenbar die Eigenschaft beide Ladungsarten recht gut an der Oberfläche zu stabilisieren. Die adsorbierten NO-Moleküle sind sehr fest an der Oberfläche gebunden. Eine nennenswerter NO-Verbrauch setzt erst in Gegenwart von Sauerstoff ein. Dabei ist im Reaktionsgas mit Sauerstoffüberschuß anzunehmen, daß Sauerstoff durch seine hohe Elektronenaffinität im Vergleich zu NO fast ausschließlich mit negativen Ladungen der photoaktivierten  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche wechselwirkt, wobei die  $\text{O}_2$ -Adsorption vermutlich durch eine gleichzeitige Stabilisierung der positiven Ladungen mit NO begünstigt wird. Durch die Reaktion von benachbarten, photoadsorbierten NO- und  $\text{O}_2$ -Molekülen entsteht neben dem Oxidationsprodukt  $\text{NO}_2$  ein O-Atom an der Oberfläche. Es kann davon ausgegangen werden, daß das gebildete O-Atom beim Auftreffen eines weiteren Photons mit der negativen Ladung in Wechselwirkung tritt, was zum einen die Desorption von  $\text{NO}_2$  begünstigt und zum anderen der Oxidation eines weiteren NO-Moleküls dient. Tatsächlich kommt es jedoch trotz Sauerstoffüberschuß zu einer Limitierung der NO-Oxidation, die auf

eine starke Adsorption von  $\text{NO}_2$  zurückgeführt werden kann. Anscheinend konkurriert  $\text{NO}_2$  mit  $\text{O}_2$  um Adsorptionsplätze, wofür auch die höhere Elektronenaffinität von  $\text{NO}_2$  (2,3 eV) im Vergleich zu  $\text{O}_2$  (0,45 eV) spricht. Durch die Anreicherung des Oxidationsprodukts  $\text{NO}_2$  an der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche entsteht ein Sauerstoffdefizit durch den offenbar der Zerfall des  $\text{NO}$ -Moleküls an der Oberfläche aktiviert wird. Hiernach ist die Reduktion von  $\text{NO}$  als Folge- bzw. Parallelreaktion der Oxidation von  $\text{NO}$  zu betrachten (s. Abb. 6.8).

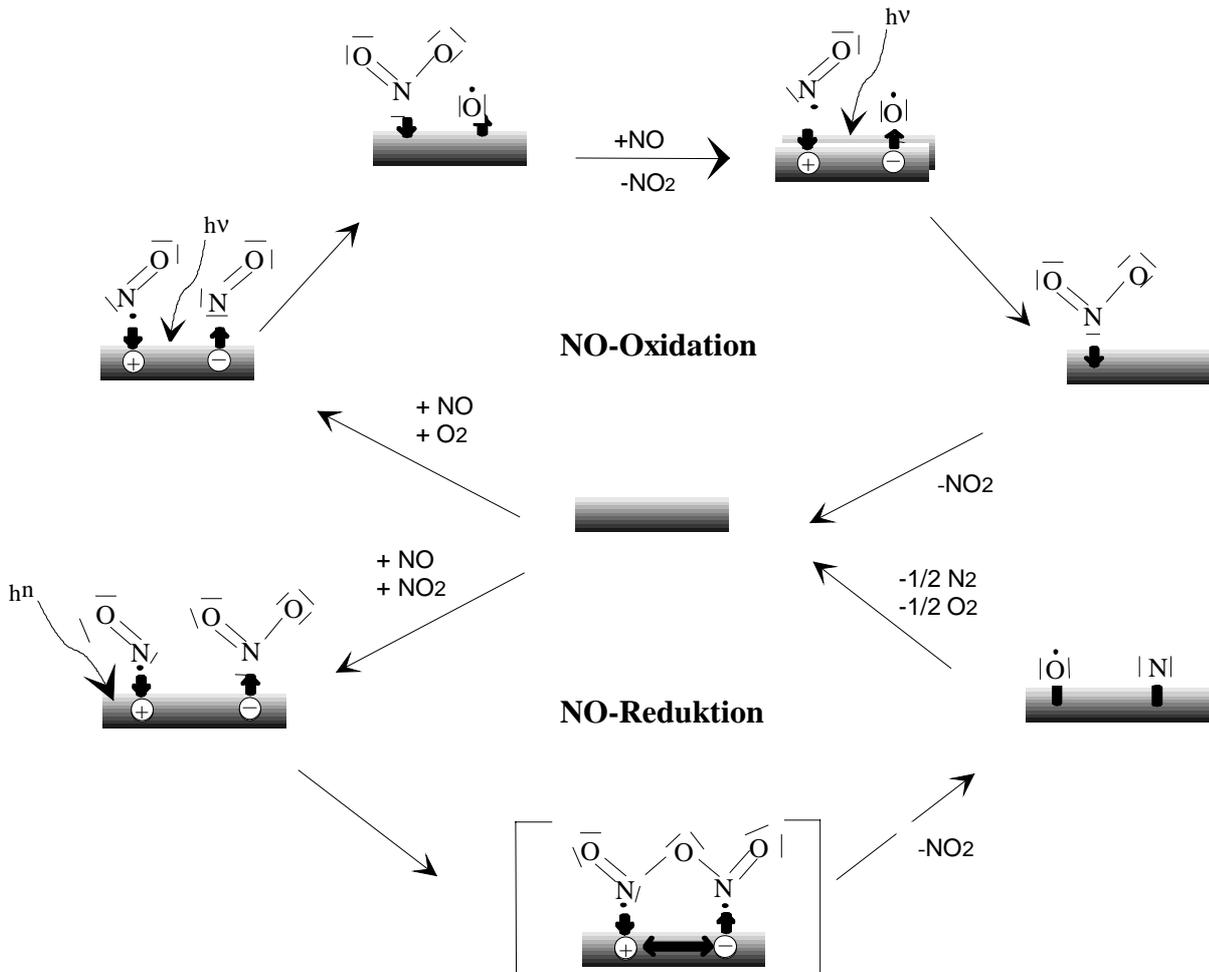


Abb. 6.8: Entwickelter Reaktionsverlauf der photokatalytischen NO-Oxidation und NO-Reduktion bei Sauerstoffüberschuß

Zur Beschreibung der Mikrokinetik der Oxidation und Reduktion von  $\text{NO}$  an belichtetem  $\text{TiO}_2$  in Gegenwart von Sauerstoff wird im folgenden das in Kapitel 3.3.3 erläuterte Zweierpaar-Modell zur photoassistierten Adsorption von  $\text{NO}$  auf das hier betrachtete Mehrkomponentensystem erweitert:

Es wird davon ausgegangen, daß ein Photon benachbart zu einem physisorbierten NO-Molekül auf die Oberfläche trifft. Das NO-Molekül tritt mit einer Ladungsart in Wechselwirkung und erhöht dadurch ihre Lebensdauer über den üblichen Wert hinaus. Während dieser erweiterten Zeitspanne wird dann die zweite Ladung in dem betrachteten Flächensegment der Oberfläche durch das Auftreffen eines weiteren Moleküls stabilisiert. Im Reaktionsgas mit O<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> besteht dabei nach der oben angeführten Betrachtung die Möglichkeit, daß die Paarbildung des NO-Moleküls an der Oberfläche mit einem NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, einem O<sub>2</sub><sup>-</sup> oder einem weiteren NO-Molekül erfolgt.

Mit der Zuordnung:

- 1 -----> NO
- 2 -----> O<sub>2</sub>
- 3 -----> NO<sub>2</sub>,

wird im folgenden die Zahl der gebildeten Molekülpaare, die auf der belichteten TiO<sub>2</sub>-Oberfläche ein Elektron-Loch-Paar stabilisieren, durch die Bezeichnung N<sub>11</sub>, N<sub>12</sub> und N<sub>13</sub> voneinander unterschieden.

Für die zeitliche Änderung der Zahl der jeweils gebildeten Zweierpaare ist anzusetzen:

$$\frac{dN_{11}}{dt} = \alpha_1 \cdot n_1 \cdot \theta_0 \cdot c_{Ph} \cdot c_{NO} - \beta_1 \cdot N_{11} - \gamma_1 \cdot c_{Ph} \cdot N_{11} \quad (6.10)$$

$$\frac{dN_{12}}{dt} = \alpha_2 \cdot n_1 \cdot \theta_0 \cdot c_{Ph} \cdot c_{O_2} - \beta_2 \cdot N_{12} - \gamma_2 \cdot c_{Ph} \cdot N_{12} \quad (6.11)$$

$$\frac{dN_{13}}{dt} = \alpha_3 \cdot n_1 \cdot \theta_0 \cdot c_{Ph} \cdot c_{NO_2} - \beta_3 \cdot N_{13} - \gamma_3 \cdot c_{Ph} \cdot N_{13} \quad (6.12)$$

Dabei steht n<sub>1</sub> für die Zahl der physisorbierten NO-Moleküle. θ<sub>0</sub> bezeichnet den Anteil der freien Adsorptionsplätze. c<sub>i</sub> ist die Konzentration der Komponente NO, O<sub>2</sub> bzw. NO<sub>2</sub> in der Gasphase. α<sub>i</sub> ist der Koeffizient für die photoassiierte Adsorption des jeweiligen Zweierpaars und c<sub>Ph</sub> bezeichnet die Photonenkonzentration. β<sub>i</sub> steht als Koeffizient für die thermische und γ<sub>i</sub> für die photoinduzierten Desorption des jeweils betrachteten Adsorptionspaars.

Setzt man voraus, daß die der photoassiierten Adsorption vorgelagerte Physisorption von NO an TiO<sub>2</sub> dem Langmuir-Modell folgt, so gilt:

$$n_1 = \tilde{n} \cdot \frac{b_1 \cdot c_{\text{NO}}}{1 + b_1 \cdot c_{\text{NO}}} \quad (6.13)$$

Hierbei ist  $\tilde{n}$  die Zahl der verfügbaren Physisorptionsplätze. Sie wird bestimmt durch die zu Beginn der Belichtung vorliegende Gesamtzahl an Oberflächenplätzen  $n$  und der Abnahme der Oberflächenplätzen durch photoadsorbierte Zweierpaare. Stellt man sich die Oberfläche als ein in beliebig kleine Segmente unterteiltes zweidimensionales Gitter vor, in dem jedes Flächensegment als Adsorptionszelle für ein physisorbiertes NO-Molekül oder ein photoadsorbiertes Zweierpaar dienen kann, so ist die Zahl der verfügbaren Physisorptionsplätze gegeben durch:

$$\tilde{n} = n - N_{12} - N_{13} - N_{11} \quad (6.14)$$

Unter Berücksichtigung der schwachen Physisorption von NO an der unbelichteten TiO<sub>2</sub>-Oberfläche, d. h.  $1 \gg b_1 c_{\text{NO}}$ , kann somit für Gleichung (6.13) in guter Näherung geschrieben werden:

$$n_1 = (n - N_{12} - N_{13} - N_{11}) \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}} \quad (6.15)$$

Mit der Annahme, daß bei den in dieser Arbeit gewählten Betriebsbedingungen des Reaktors der Anteil an freien Physisorptionsplätzen sehr groß ist, kann die folgende Näherung gemacht werden:

$$\theta_0 = 1 \quad (6.16)$$

Hiermit erhält man im eingestellten Adsorptionsgleichgewicht, d.h.  $dN_{1i}/dt=0$ , für die Zahl der photoadsorbierten Molekülpaare  $N_{11}$ ,  $N_{12}$  und  $N_{13}$  die folgenden Beziehungen:

$$N_{11} = A_1 \cdot n_1 \cdot c_{\text{NO}} \quad \text{mit:} \quad A_1 = \frac{\alpha_1 \cdot c_{\text{Ph}}}{\beta_1 + \gamma_1 \cdot c_{\text{Ph}}} \quad (6.17)$$

$$N_{12} = A_2 \cdot n_1 \cdot c_{\text{O}_2} \quad \text{mit:} \quad A_2 = \frac{\alpha_2 \cdot c_{\text{Ph}}}{\beta_2 + \gamma_2 \cdot c_{\text{Ph}}} \quad (6.18)$$

$$N_{13} = A_3 \cdot n_1 \cdot c_{\text{NO}_2} \quad \text{mit:} \quad A_3 = \frac{\alpha_3 \cdot c_{\text{Ph}}}{\beta_3 + \gamma_3 \cdot c_{\text{Ph}}} \quad (6.19)$$

wobei für die Zahl der physisorbierten NO-Moleküle an der Oberfläche nach Gleichung (6.15) gilt:

$$n_1 = \frac{n \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}}}{1 + A_2 \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{O}_2} + A_3 \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{NO}_2} + A_1 \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}}^2} \quad (6.20)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (6.20) in Gleichung (6.17), (6.18) und (6.19) folgt:

$$N_{11} = n \cdot \frac{A_1 \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}}^2}{1 + A_2 \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{O}_2} + A_3 \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{NO}_2} + A_1 \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}}^2} \quad (6.21)$$

$$N_{12} = n \cdot \frac{A_2 \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{O}_2}}{1 + A_2 \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{O}_2} + A_3 \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{NO}_2} + A_1 \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}}^2} \quad (6.22)$$

$$N_{13} = n \cdot \frac{A_3 \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{NO}_2}}{1 + A_2 \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{O}_2} + A_3 \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{NO}_2} + A_1 \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}}^2} \quad (6.23)$$

Mit der Voraussetzung, daß die Geschwindigkeit der photokatalytischen NO-Oxidation durch die Reaktion von benachbarten photoadsorbierten NO- und O<sub>2</sub>-Molekül bestimmt wird, ergibt sich das folgende Zeitgesetz:

$$r_{\text{ox}} = k_{\text{ox}} \cdot N_{12} \quad (6.24)$$

d.h. es gilt:

$$r_{\text{ox}} = k_{\text{ox}} \cdot n \cdot \frac{A_2 \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{O}_2}}{1 + A_2 \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{O}_2} + A_3 \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{NO}_2} + A_1 \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}}^2} \quad (6.25)$$

Für den Zerfall von photoadsorbiertem NO, der in Nachbarschaft eines photoadsorbierten NO<sub>2</sub>-Moleküls einsetzt, folgt für die Reduktionsgeschwindigkeit von NO:

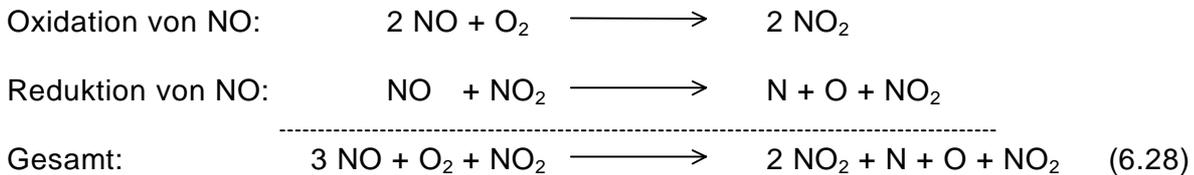
$$r_{\text{red}} = k_{\text{red}} \cdot N_{13} \quad (6.26)$$

d. h. es gilt:

$$r_{\text{red}} = k_{\text{red}} \cdot n \cdot \frac{A_3 \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{NO}_2}}{1 + A_2 \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{O}_2} + A_3 \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{NO}_2} + A_1 \cdot b_1 \cdot c_{\text{NO}}^2} \quad (6.27)$$

### Kopplung von Mikrokinetik und Stoffbilanzgleichung des Plattenreaktors

Die Geschwindigkeit der NO-Umsetzung wird in Gegenwart von Sauerstoff durch die Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> und durch den Zerfall von NO bestimmt, für die die folgende Bilanz (Gl.(6.28)) aufgestellt werden kann:



Hiernach ist nach Gleichung (4.9) für die Stoffbilanz von NO im Plattenreaktor mit Abgasrückführung anzusetzen:

$$V_R \cdot c \cdot (x_{\text{NO}}^0 - x_{\text{NO}}) = V_R (2r_{\text{ox}} + r_{\text{red}}) \quad (6.29)$$

Für den oxidierten Stoffmengenanteil an NO, der aus der Differenz des NO<sub>2</sub>-Molenbruchs am Reaktoreingang und -ausgang experimentell zu ermitteln ist, gilt die Beziehung:

$$V_R \cdot c \cdot (x_{\text{NO}_2}^0 - x_{\text{NO}_2}) = -V_R \cdot 2r_{\text{ox}} \quad (6.30)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (6.25) in Gleichung (6.30) erhält man nach Einführen des Molenbruchs und Zusammenfassen der Adsorptionsparameter:

$$x_{\text{NO}_2}^0 - x_{\text{NO}_2} = -\frac{V_R \cdot 2}{V_R \cdot c} \cdot k_{\text{ox}} \cdot n \cdot \frac{B_2 \cdot x_{\text{NO}} \cdot x_{\text{O}_2}}{1 + B_2 \cdot x_{\text{NO}} \cdot x_{\text{O}_2} + B_3 \cdot x_{\text{NO}} \cdot x_{\text{NO}_2} + B_1 \cdot x_{\text{NO}}^2} \quad (6.31)$$

Zweckmäßigerweise erfolgt die Überprüfung der Reaktionskinetik für die NO-Oxidation durch reaktionskinetische Messungen, die bei konstantem Sauerstoffüberschuß erhalten wurden, durch die Auswertung nach der folgenden nichtlinearen Modellfunktion von Gleichung (6.31):

$$\frac{x_{\text{NO}} \cdot x_{\text{O}_2}}{(x_{\text{NO}_2}^0 - x_{\text{NO}_2}^0)} = \frac{V_R \cdot c}{V_R \cdot 2 \cdot k_{\text{ox}} \cdot n \cdot B_2} \cdot (1 + B_2 \cdot x_{\text{NO}} \cdot x_{\text{O}_2} + B_3 \cdot x_{\text{NO}} \cdot x_{\text{NO}_2} + B_1 \cdot x_{\text{NO}}^2) \quad (6.32)$$

Die Auftragung der Meßergebnisse nach dieser Funktion ist in Abbildung 6.9 dargestellt und zeigt in guter Näherung den erwarteten Verlauf mit zunehmendem NO-Molenbruch im Reaktionsgas.

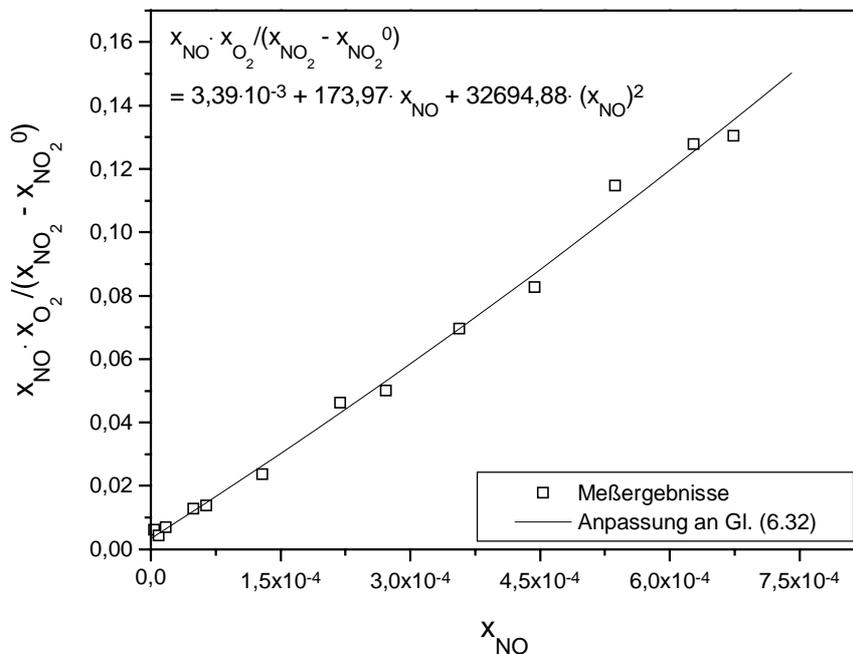


Abb. 6.9: Auswertung reaktionskinetischer Messungen zur photokatalytischen NO-Oxidation mit Sauerstoffüberschuß ( $x_{O_2} = 0,06$ ,  $T = 473$  K, Lampentyp: HPA 400S).

Zur Überprüfung der aufgestellten Reaktionskinetik für die NO-Reduktion ist aus den reaktionskinetischen Messungen der reduzierte Stoffmengenanteil von NO zu bestimmen. Er ergibt sich durch die Differenz von  $NO_x$  zwischen Reaktoreingang und -ausgang und folgt nach Addition von Gleichung (6.29) und Gleichung (6.30) der folgenden Beziehung:

$$V \cdot c(x_{NO_x}^0 - x_{NO_x}) = V_R r_{red} \quad (6.33)$$

mit:

$$(x_{NO_x}^0 - x_{NO_x}) = [(x_{NO}^0 - x_{NO}) + (x_{NO_2}^0 - x_{NO_2})] \quad (6.34)$$

Durch Einsetzen der Mikrokinetik für die NO-Reaktion (Gl. (6.27)) in Gleichung (6.33) und Einfügen des Molebruchs sowie Zusammenfassen der Adsorptionskoeffizienten erhält man:

$$x_{\text{NO}_x}^0 - x_{\text{NO}_x} = -\frac{V_R}{V \cdot c} \cdot k_{\text{red}} \cdot n \cdot \frac{B_3 \cdot x_{\text{NO}} \cdot x_{\text{NO}_2}}{1 + B_2 \cdot x_{\text{NO}} \cdot x_{\text{O}_2} + B_3 \cdot x_{\text{NO}} \cdot x_{\text{NO}_2} + B_1 \cdot x_{\text{NO}}^2} \quad (6.35)$$

Hierfür kann geschrieben werden:

$$\frac{x_{\text{NO}} \cdot x_{\text{NO}_2}}{(x_{\text{NO}_2} - x_{\text{NO}_2}^0)} = \frac{V \cdot c}{V_R \cdot k_{\text{red}} \cdot n \cdot B_3} \cdot (1 + B_2 \cdot x_{\text{NO}} \cdot x_{\text{O}_2} + B_3 \cdot x_{\text{NO}} \cdot x_{\text{NO}_2} + B_1 \cdot x_{\text{NO}}^2) \quad (6.36)$$

Die Auswertung reaktionskinetischer Messungen nach dieser Modellfunktion ist in Abbildung 6.10 dargestellt und zeigt bei konstantem Sauerstoffüberschuß eine gute Anpassung an den parabolischen Verlauf der Funktion mit zunehmendem NO-Molenbruch.

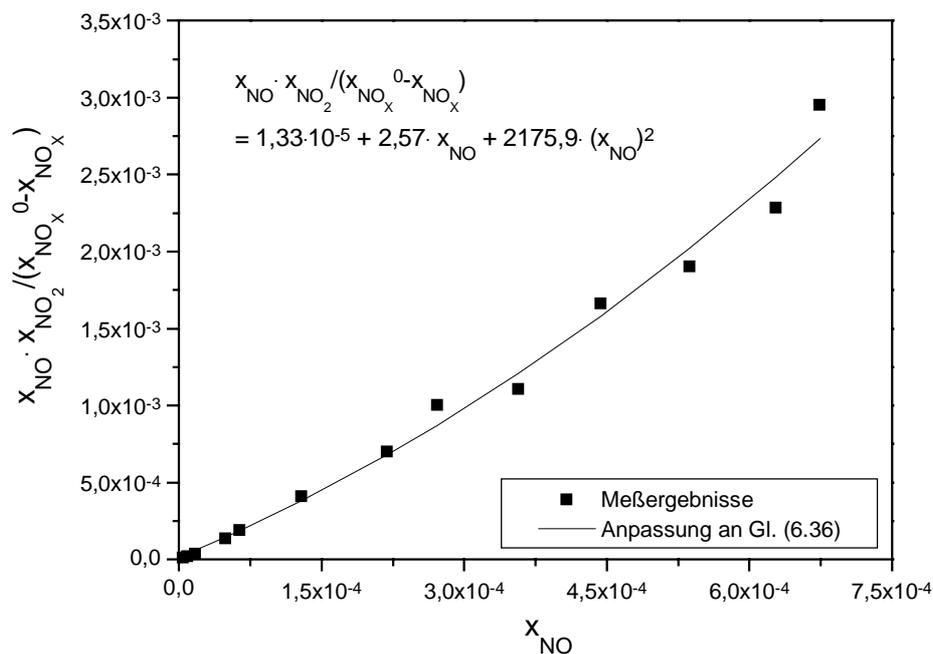


Abb. 6.10: Auswertung reaktionskinetischer Messungen zur photokatalytischen NO-Reduktion mit Sauerstoffüberschuß ( $x_{\text{O}_2} = 0,06$ ,  $T = 473$  K, Lampentyp: HPA 400S).

Um den Einfluß von Sauerstoff auf die Geschwindigkeit der NO-Reduktion zu untersuchen, wurden kinetische Messungen durchgeführt, bei denen der  $\text{O}_2$ -Molenbruch zwischen  $5 \times 10^{-4}$  bis 0,08 und der NO-Molenbruch zwischen  $1 \times 10^{-4}$  bis

$1 \times 10^{-3}$  am Reaktoreingang variiert wurde. In Abbildung 6.11 ist der dabei erhaltene reduzierte NO-Anteil nach der Modellgleichung (6.35) als Funktion des Produkts der Molenbrüche  $x_{\text{NO}}$  und  $x_{\text{NO}_2}$  dargestellt.

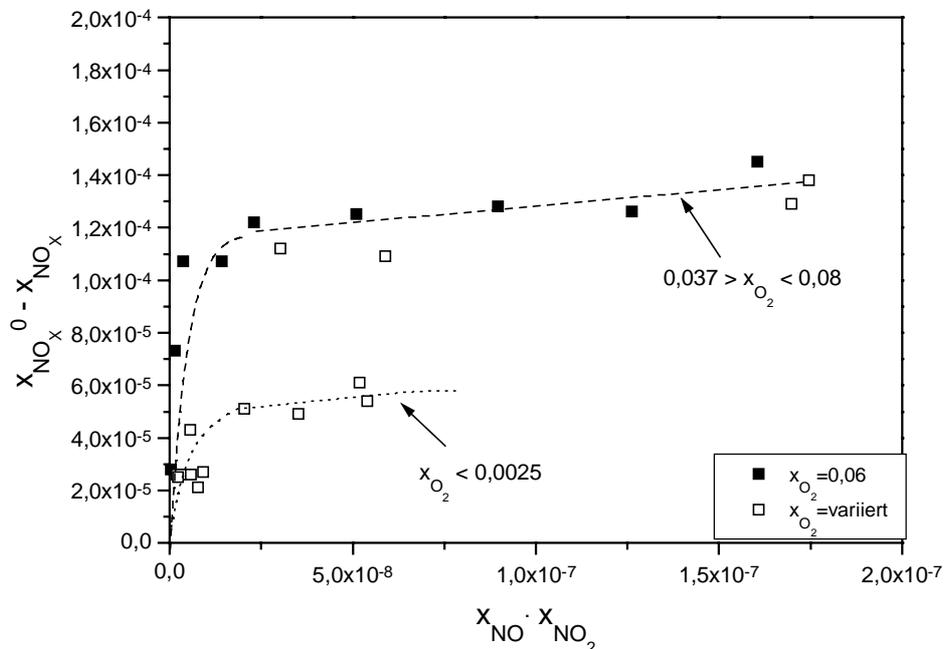


Abb. 6.11: Einfluß von Sauerstoff auf die NO-Reduktion (T=473 K, Lampentyp:HPA 400S)

Hierbei zeigt sich im Vergleich zu den Meßergebnissen, die im Reaktionsgas mit Sauerstoffmolenbrüchen zwischen 0,037 und 0,08 erhalten wurden, eine starke Abnahme des reduzierten NO-Anteils bei Sauerstoffmolenbrüchen unter 0,0025. Dieser scheinbare Einfluß von Sauerstoff auf die NO-Reduktion ist auf den niedrigen NO<sub>2</sub>-Anteil im Reaktionsgas zurückzuführen, der durch die Oxidation von NO mit O<sub>2</sub> bestimmt wird. Bei Sauerstoffmolenbrüchen unter 0,0025 liegt der NO<sub>2</sub>-Anteil im Reaktionsgas zwischen  $2,4 \times 10^{-5}$  und  $7,1 \times 10^{-5}$ , so daß mit dem überproportionalen Anteil von NO im Reaktionsgas die Reduktionsgeschwindigkeit durch die geringe Belegung der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche mit NO/NO<sub>2</sub>-Paaren limitiert wird. Da davon auszugehen ist, daß es unter diesen Reaktionsbedingungen zu einer erhöhten Anreicherung der belichteten Halbleiteroberfläche mit NO/NO<sub>2</sub>-Paaren kommt, bestätigt dieses Ergebnis den fördernden Effekt von NO<sub>2</sub> auf die Reduktion von NO.

### 6.2.3 Einfluß der Strahlungsleistung von UV-Lampen

Um den Einfluß der Lichtintensität auf die Reaktionsgeschwindigkeit von NO bei gleichbleibender spektraler Verteilung des Lichts im UV-Bereich zu untersuchen, wurden Messungen mit Lampen des Typs D2 durchgeführt. Dieser Lampentyp ermöglicht aufgrund ihrer kleinen Abmessung den Einbau von zwei gleichen Lampen im Plattenreaktor, wodurch die Bestrahlungsintensität der Platte bei gleicher spektraler Verteilung des Lichts um den Faktor zwei erhöht werden kann. Die D2-Lampe emittiert im genutzten UV-Bereich im Vergleich zu dem bisher verwendeten Lampentyp HPA 400S nur ca. 1/30 der Strahlungsintensität. In Abbildung 6.13 sind die Meßergebnisse dargestellt, die mit einer und mit zwei D<sub>2</sub>-Lampen bei 473 K und konstantem O<sub>2</sub>-Molenbruch von  $x_{O_2}=0,06$  erhalten wurden.

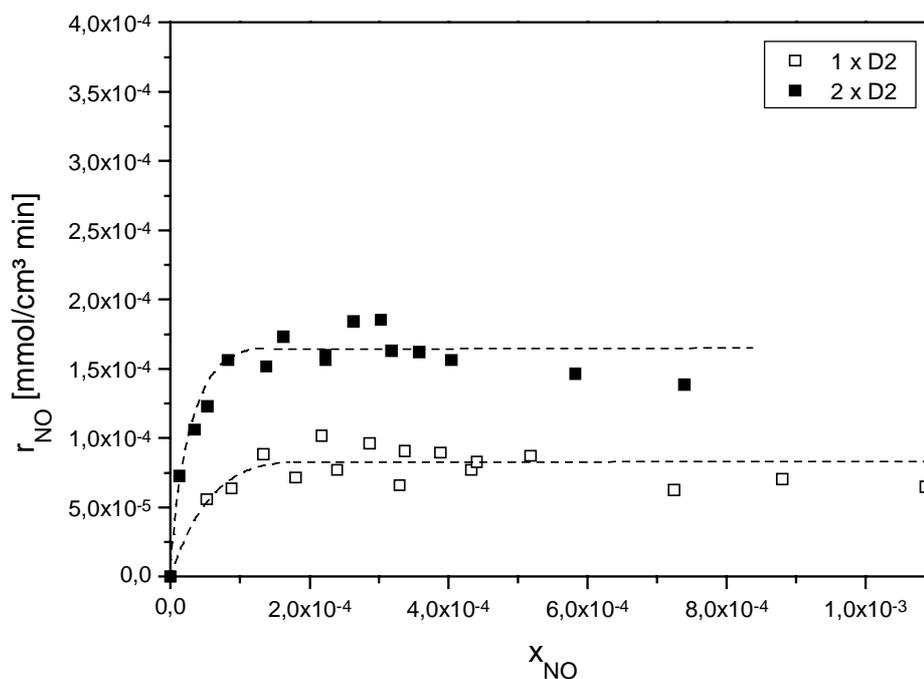


Abb. 6.12: Geschwindigkeit des NO-Verbrauchs als Funktion des Molenbruchs NO bei Verdopplung der Lampenleistung von 35 W (1xD2) auf 70 W (2xD2) ( $x_{O_2}=0,06$ ,  $T=473$  K, 250 ml/min).

Hierbei zeigt sich ein proportionaler Anstieg der Geschwindigkeit des NO-Verbrauchs mit der Verdopplung der Lampenintensität. Die Auftragung der Differenz des NO<sub>x</sub>-Molenbruchs zwischen Reaktoreingang und -ausgang als Funktion des Produkts aus  $x_{NO}$  und  $x_{NO_2}$  nach Gleichung (6.35) ist in Abbildung 6.13 dargestellt. Hierbei zeigt sich

ein Anstieg des reduzierten NO-Anteils von  $3,6 \times 10^{-5}$  auf  $6,3 \times 10^{-5}$  mit der Erhöhung der Lampenleistung von 35 auf 70 W.

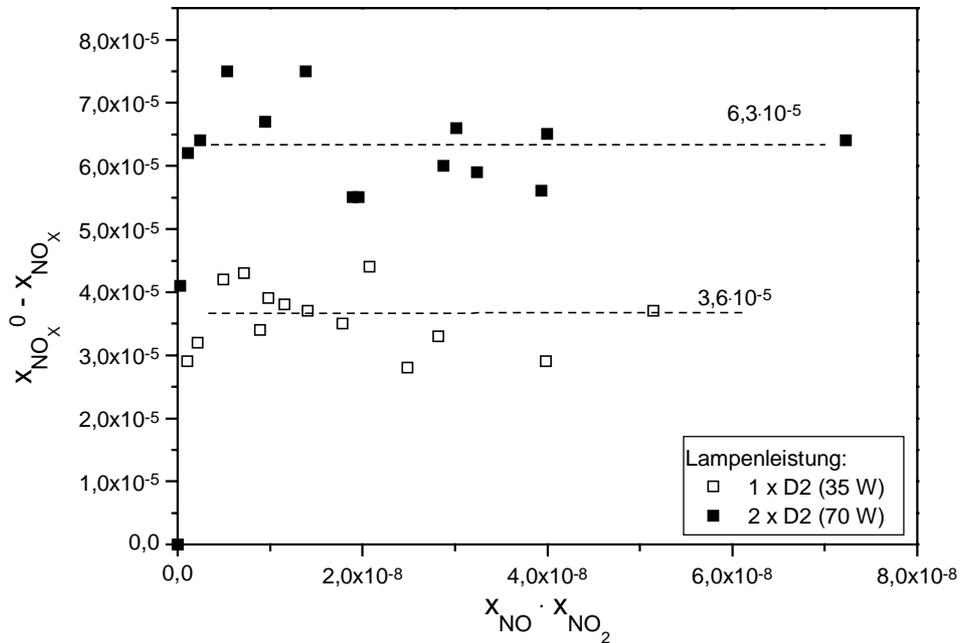


Abb. 6.13. Differenz des  $NO_x$ -Molenbruchs zwischen Reaktoreingang und -ausgang als Funktion des Produktes von  $x_{NO}$  und  $x_{NO_2}$  bei Verdopplung der Lampenleistung von 35 W (1xD2) auf 70 W (2xD2) ( $x_{O_2}=0,06$ ,  $T=473$  K, 250 ml/min).

Führt man vergleichbare Messungen mit den Lampentypen HPA 400S und Ultratech 150 durch, so nimmt im Vergleich zu den D2-Lampen der Einfluß der Lampenleistung auf die Geschwindigkeit des NO-Verbrauchs ab. In Abbildung 6.14 und 6.15 sind zum Vergleich die bei der jeweiligen Meßreihe maximal erreichten Geschwindigkeiten des NO-Verbauchs und die dabei umgesetzten NO-Anteile durch Reduktion gegen den UV-A-Strahlungsfluß der Lampen aufgetragen.

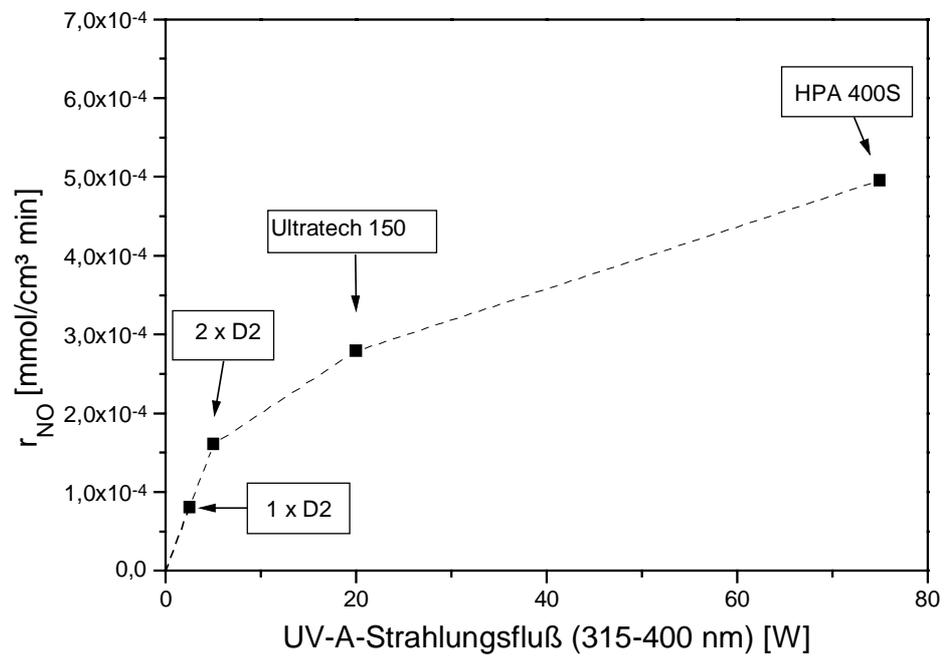


Abb. 6.14: Abhängigkeit der maximalen Geschwindigkeit des NO-Verbrauchs vom UV-A-Strahlungsfluß verschiedener UV-Lampen ( $x_{O_2}=0,06$ ,  $T=473$  K, 250 ml/min).

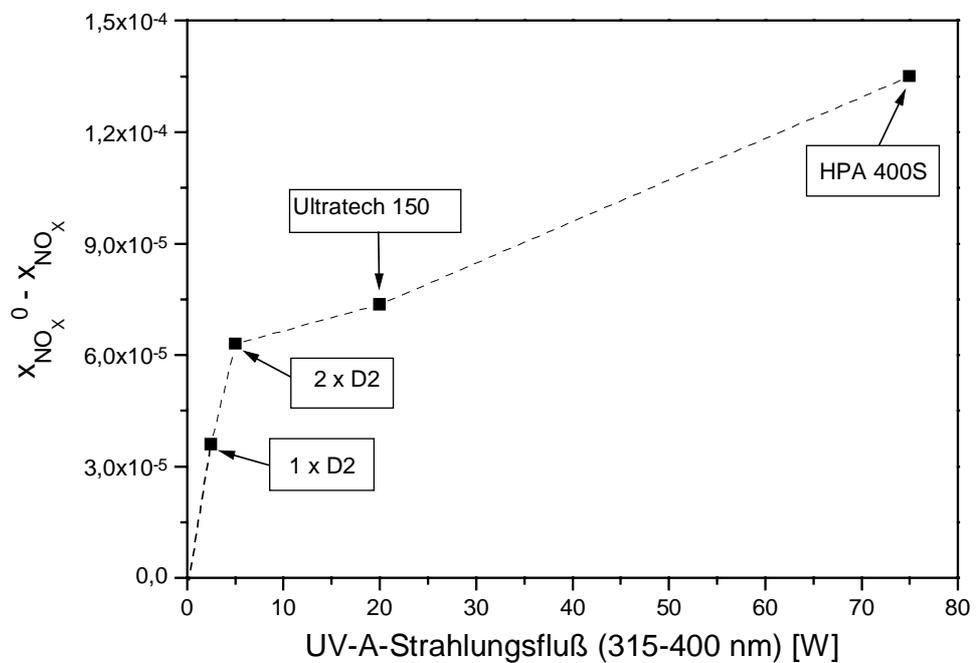


Abb. 6.15: Abhängigkeit der NO<sub>x</sub>-Reduktion vom UV-A-Strahlungsfluß verschiedener Lampen ( $x_{O_2}=0,06$ ,  $T=473$  K, 250 ml/min).

Diese Ergebnisse deuten an, daß es durch die Erhöhung der UV-Strahlungsintensität und der damit verbundenen Zunahme an generierten Elektron-Loch-Paaren zu einer höheren Belegung der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche mit reaktiven NO/O<sub>2</sub>- und NO/NO<sub>2</sub>-Paaren kommt. Der proportionale Anstieg des umgesetzten NO<sub>x</sub>-Molenbruchs mit der Verdoppelung der Lampenintensität einer D2-Lampe, der bei optimaler Belegung der Oberfläche mit photoadsorbierten NO/NO<sub>2</sub>-Zweierpaaren beobachtet wird, läßt nach dem aufgestellten Reaktionsmodell (Gl.(6.35)) auf die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  von der Photonenkonzentration schließen.

Die Aktivierung der Reaktion von Zweierpaaren durch Licht wird bei weiterer Erhöhung der Lichtintensität durch den Einsatz der Lampentypen HPA 400S und Ultratech 150 limitiert. Dieses scheint darauf hin zu deuten, daß mit zunehmender Lichtintensität der Grenzwert des Halbleiters zur maximal möglichen Generierung von Ladungen pro Zeiteinheit erreicht wird. Andererseits ist denkbar, daß die Änderung der spektralen Verteilung des Lichts im UV-Bereich die Adsorptionsstruktur an der Oberfläche beeinflusst. Wird durch den Wechsel des Lampentyps D2 zu Ultratech 150 bzw. HPA 400S das Strahlungsspektrum zu höheren Energiewerten hin verschoben, so adsorbiert das Halbleitermaterial einen höheren Energiegehalt, wodurch erzeugte Elektron-Loch-Paare einen höheren Quasiimpuls besitzen. Dies begünstigt das Auseinanderdriften des erzeugten Elektronen-Loch-Paars an der Oberfläche. Hierdurch wird der Abstand zwischen den photoadsorbierten Reaktionskomponenten an der Oberfläche abnehmen und damit die gegenseitigen Wechselwirkungen der Reaktanden. Demzufolge sinkt die Reaktivität der adsorbierten Zweierpaare und damit die Reaktionsgeschwindigkeit der NO-Umsetzung.

Zur Optimierung der Quantenausbeute, d.h. des Verhältnisses der Zahl der reduzierten NO-Moleküle und der Zahl der adsorbierten Photonen ist somit eine gute Abstimmung der Lampencharakteristik auf die NO-Umsetzung in Gegenwart von Sauerstoff notwendig. Die Entwicklung einer solchen Lampe setzt allerdings detaillierte Untersuchungen zur Bestimmung der Abhängigkeit der NO-Reduktion von der Wellenlänge sowie der Intensität des Lichts voraus.

#### **6.2.4 Einfluß der Temperatur**

Die Temperatur beeinflusst bekanntlich die Adsorptionsgeschwindigkeit von Reaktanden, die besetzten Energiezustände in Titandioxid und in den Gasmolekülen und

verändert die Verweilzeit des Gases im Reaktionssystem. Um die Auswirkung der Temperatur auf den Reaktionsverlauf von NO an belichtetem TiO<sub>2</sub> zu untersuchen, wurden bei drei verschiedenen Temperaturen die Geschwindigkeit des NO-Verbrauchs bei konstantem Sauerstoffüberschuß als Funktion des NO-Molenbruchs im Reaktionsgas bestimmt. Für die Untersuchungen wurde zur Bestrahlung wieder die Lampe des Typs HPA 400S eingesetzt. In Abbildung 6.16 sind die erhaltenen Meßergebnisse dargestellt.

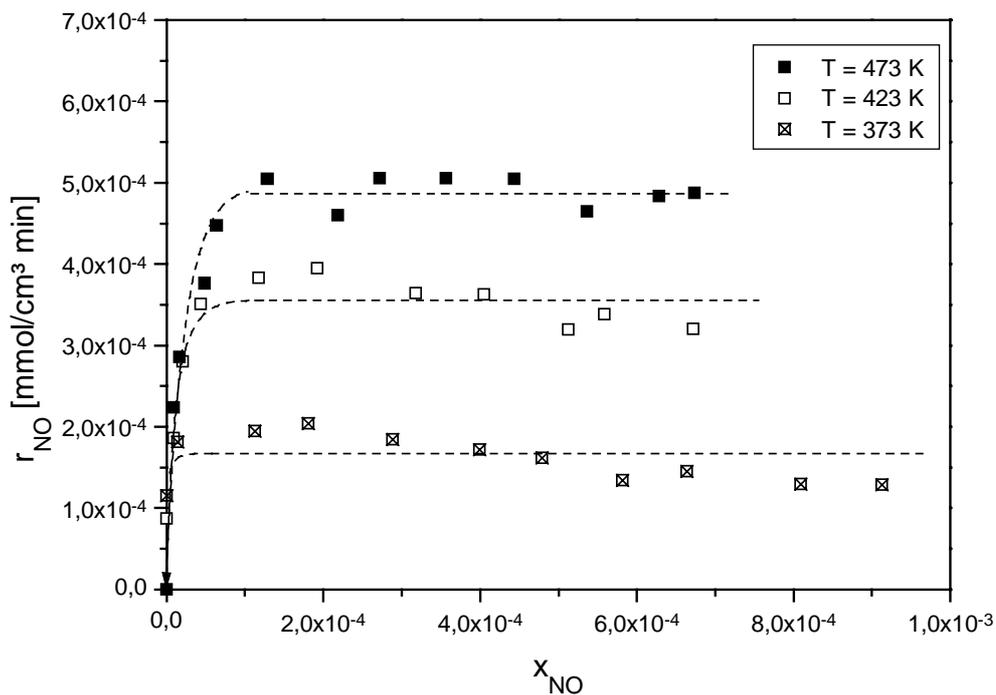


Abb. 6.16: Geschwindigkeit des NO-Verbrauchs als Funktion des NO-Molenbruchs bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen ( $x_{O_2}=0,06$ , 250 ml/min, Lampentyp HPA 400S).

Hierbei zeigt sich ab einem NO-Molenbruch von  $1 \times 10^{-4}$  ein Anstieg der Geschwindigkeit des NO-Verbrauchs mit zunehmender Temperatur. Eine Änderung der Produktelektivität der NO-Reaktion wurde bei den Messungen nicht gefunden. Wie die weitere Auswertung der Meßergebnisse nach Gleichung (6.35) in Abbildung 6.17 zeigt, steigt die Differenz des NO<sub>x</sub>-Molenbruchs zwischen Reaktoreingang und -ausgang bei niedrigen NO- und NO<sub>2</sub>-Molenbrüchen unabhängig von der Temperatur an, wobei das Plateau, das durch die optimale Belegung der Oberfläche mit NO und NO<sub>2</sub> bestimmt wird, annähernd proportional zur Temperatur erhöht wird (s. Abb. 6.17).

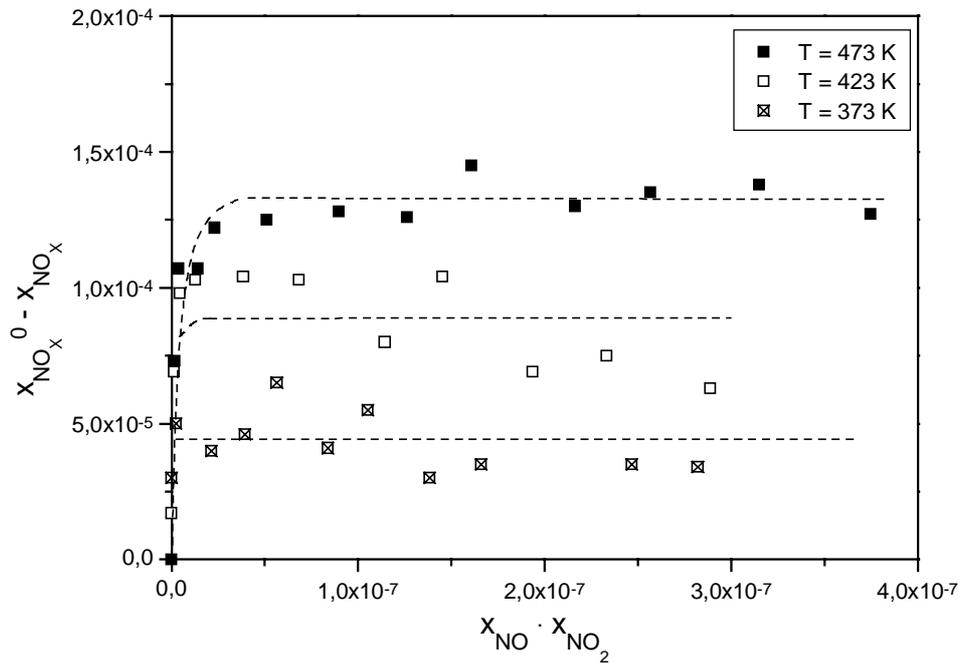


Abb. 6.17: Einfluß der Temperatur auf die  $\text{NO}_x$ -Reduktion ( $x_{\text{O}_2}=0,06$ , 250 ml/min, Lampentyp HPA 400S)

Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß die Reaktion zwischen den photoadsorbierten Zweierpaaren nicht nur durch den Energiegehalt des Lichts (s. Kap. 6.2.3) sondern bereits durch Zufuhr von thermischer Energie beschleunigt wird.

### 6.3 Einfluß von Propen auf die photokatalytische Umsetzung von NO an Titandioxid bei Sauerstoffüberschuß

Das vorangehende Kapitel zeigt, daß die photokatalytische Umsetzung von NO an TiO<sub>2</sub> in Gegenwart von Sauerstoffüberschuß überwiegend durch Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> erfolgt. In diesem Kapitel wird untersucht, inwiefern das Reduktionsvermögen des Katalysators gegenüber NO bei Sauerstoffüberschuß durch die Zugabe von Kohlenwasserstoff optimiert werden kann. Kohlenwasserstoffe liegen neben NO bereits in geringen Mengen als Schadgaskomponente in realen Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen vor und müssen durch Sekundärmaßnahmen zu CO<sub>2</sub> oxidiert werden. In der vorliegenden Arbeit wird als Modellsubstanz für eine reaktive Kohlenwasserstoffverbindung Propen gewählt, das auch als gängiger Bestandteil für Simulationsexperimente zur Abgasnachbehandlung verwendet wird. Propen als ungesättigte Kohlenstoffverbindung wird bereits an unbelichtetem Titandioxid chemisorbiert (s. Kap. 3.3.3) und oxidiert in Gegenwart von Sauerstoff photokatalytisch zu CO<sub>2</sub>. Die Oxidation von Propen verläuft über mehrere Zwischenstufen; Pichat et al. [84] sowie Anpo et al. [85] detektierten bei der photokatalytischen Oxidation von Propen an Titandioxid bei 320 K bzw. 298 K partiell oxidierte Produkte wie Aceton, Acetaldehyd, Methanol, Acrolein und Propenoxid.

Bei den im folgenden dargestellten reaktionskinetischen Messungen wurde im Reaktionsgas immer ein Sauerstoff/Propenverhältnis größer 33 sichergestellt, was eine Totaloxidation von Propen zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O nach Gleichung (6.37) ermöglicht.



In Voruntersuchungen im System C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> bzw. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/NO/O<sub>2</sub> wurde bei Verwendung des Lampentyps HPA 400S und 473 K weder eine photochemische noch eine thermisch katalysierte Reaktion beobachtet. Nach Untersuchungen von Hamada et al. [86,87] setzt eine thermisch katalysierte Reaktion von NO in Gegenwart von Propen und Sauerstoff erst oberhalb von 500 K ein, wobei die maximale Umsatzrate von 8,9 % NO bei einem Gesamtvolumenstrom des Reaktionsgases von 62 cm<sup>3</sup>/min und 1 g TiO<sub>2</sub> sehr gering ist.

Um den Einfluß von Propen auf die photokatalytische Umsetzung von NO an TiO<sub>2</sub> in Gegenwart von Sauerstoffüberschuß zu untersuchen, wurden Versuchsreihen mit unterschiedlichen NO- und Propengehalt am Reaktoreingang bei konstant gehaltenem

Sauerstoffüberschuß durchgeführt. Dabei wurde der Gesamtvolumenstrom des Gases auf 250 ml/min konstant gehalten. Zur Bestrahlung des Reaktionssystems wurde der Lampentyp HPA 400S eingesetzt. Die Reaktionstemperatur betrug 473 K.

Bei diesen Messungen zeigt sich, daß die Geschwindigkeit des NO-Verbrauchs  $r_{\text{NO}}$  sowie die Produktselektivität von NO durch die Zugabe von Propen verändert wird. In Abbildung 6.18 sind die Meßergebnisse dargestellt, die bei einem konstanten NO-Molenbruch im Reaktorausgang ( $x_{\text{NO}}=4,2 \times 10^{-4}$ ) erhalten wurden. Die Auftragung der  $\text{NO}_2$ -Selektivität als Funktion des  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Molenbruchs im Reaktionsgas zeigt dabei, daß bereits in Gegenwart geringer Mengen Propen ( $x_{\text{C}_3\text{H}_6}=1 \times 10^{-5}$ ) die Oxidation von NO zu  $\text{NO}_2$  vollständig zurückgedrängt wird.

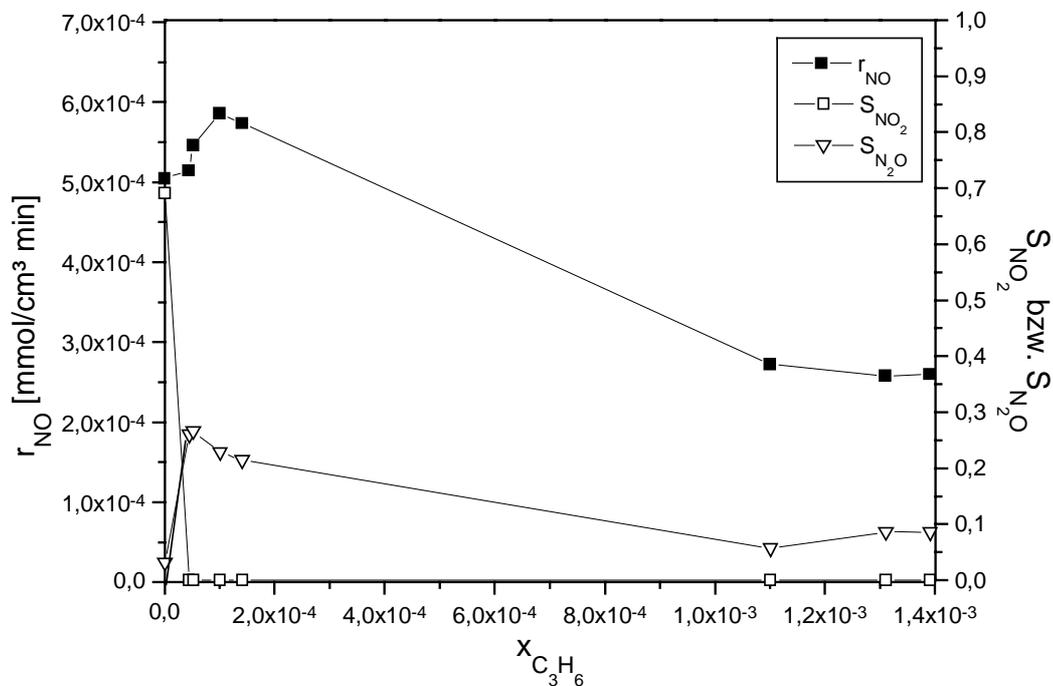


Abb. 6.18: Einfluß von Propen auf die Geschwindigkeit des NO-Verbrauchs und Produktselektivität von NO ( $x_{\text{NO}}=4,2 \times 10^{-4}$ ,  $x_{\text{O}_2}=0,06$ ,  $T=473 \text{ K}$ , 250 ml/min).

Demnach wird die Geschwindigkeit des NO-Verbrauchs  $r_{\text{NO}}$  in Gegenwart von Propen ausschließlich durch die Reduktiongeschwindigkeit von NO bestimmt, die bei einem  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Molenbruch von ca.  $1 \times 10^{-4}$  ein Maximum durchläuft. Dabei wird im Vergleich zum System ohne Propen die Geschwindigkeit der NO-Reduktion um ca. das 4-fache erhöht. Eine Bildung von CN-haltigen Verbindungen, wie z.B. HCN und HOCN, konnte anhand der aufgenommenen FT-IR-Spektren nicht nachgewiesen werden, so daß die

Umsetzung von NO in Gegenwart von Propen auf die Reduktion zu  $N_2$  und  $N_2O$  zurückzuführen ist. Dabei beträgt der umgesetzte NO-Molenbruch zu  $N_2O$  maximal 52 % ( $S_{N_2O}=0,26$ ) und nimmt, wie in Abbildung 6.18 dargestellt, mit zunehmendem  $C_3H_6$ -Molenbruch ab.

Die Abnahme der Geschwindigkeit der NO-Reduktion ab einem  $C_3H_6$ -Molenbruch im Reaktionsgas von ca.  $1 \times 10^{-4}$  kann auf eine starke Anreicherung der Oberfläche mit Kohlenwasserstoffverbindungen zurückgeführt werden. In Abbildung 6.19 und 6.20 sind Verläufe der Molenbrüche NO,  $C_3H_6$  und  $CO_2$  als Funktion der Zeit dargestellt, die bei geringfügiger Änderung des Propenanteils am Reaktoreingang erhalten wurden und eine damit verbundene Abnahme der Katalysatoraktivität verdeutlichen. Aus Abbildung 6.19 ist zu entnehmen, daß durch die Eingabe eines Gasgemisches mit einem Propenanteil von  $1,75 \times 10^{-3}$  über ca. zwei Stunden eine konstante fast vollständige Umsetzung von Propen im belichteten Reaktor stattfindet, die mit einer konstanten Bildung von  $CO_2$  verbunden ist.

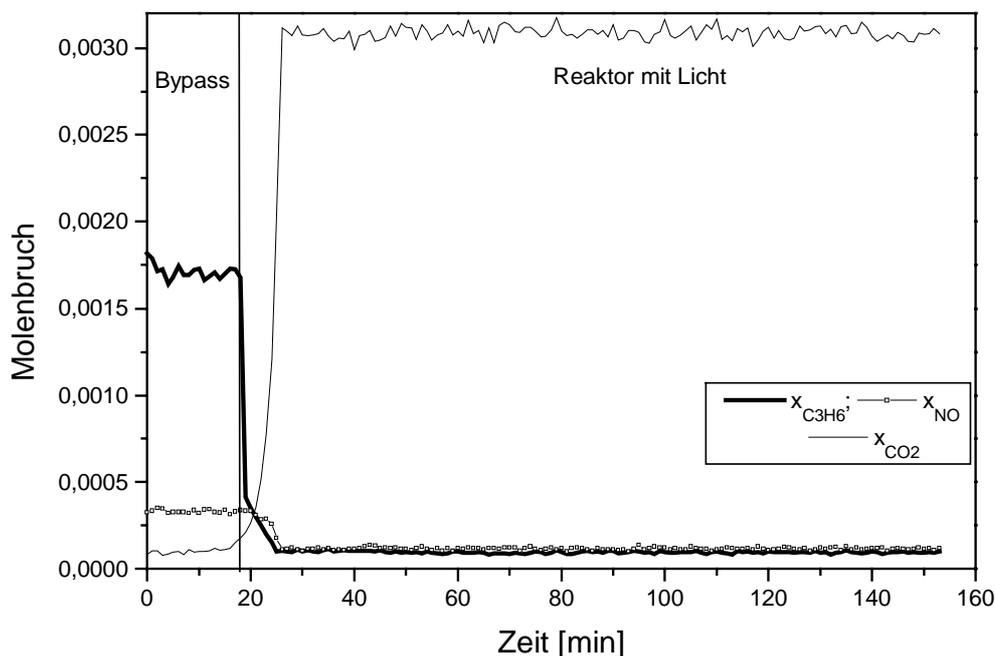


Abb. 6.19: Molenbruch von NO,  $C_3H_6$  und  $CO_2$  als Funktion der Zeit

$$(x_{C_2H_6}^0 = 1,75 \times 10^{-3}, x_{O_2}^0 = 0,06, x_{NO} = 3,3 \times 10^{-4}, T = 473 \text{ K}, 250 \text{ ml/min}).$$

Im Gegensatz dazu wird bei der Erhöhung des Propenanteils am Reaktoreingang auf  $1,85 \times 10^{-3}$  eine langsame Einstellung des stationären Reaktionszustandes beobachtet,

die über 30 Minuten andauert und mit einem Anstieg der NO- und C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Anteile im Reaktionsgas führt (s. Abb. 6.20).

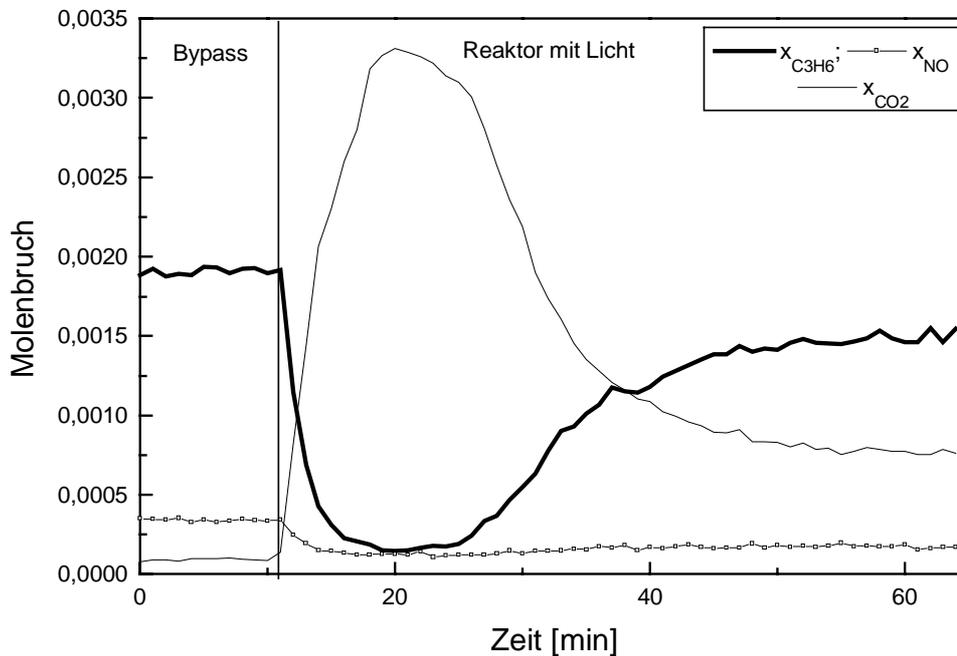


Abb. 6.20: Molenbruch von NO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und CO<sub>2</sub> als Funktion der Zeit

( $x_{\text{C}_2\text{H}_6}^0 = 1,85 \times 10^{-3}$ ,  $x_{\text{O}_2} = 0,06$ ,  $x_{\text{NO}} = 3,3 \times 10^{-4}$ , 473 K, 250 ml/min).

Nach der in Abbildung 6.20 dargestellten Messung wurde eine gelbe bis braune Verfärbung des Katalysatormaterials festgestellt. Die Desaktivierung des Katalysatormaterials, die auf die Anreicherung der Oberfläche mit Kohlenwasserstoffverbindungen zurückgeführt werden kann, ist reversibel. Durch das Durchströmen des belichteten Reaktors mit einem Gasmisch von 6 Vol-% O<sub>2</sub> in Stickstoff werden die Kohlenwasserstoffe an der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche oxidiert, wodurch nach mehreren Stunden die ursprüngliche weiße Farbe des Katalysatormaterials wiedererlangt wird. Die bei der Reaktivierung freigesetzten CO<sub>2</sub>- und CO-Molenbrüche sind in Abbildung 6.21 als Funktion der Zeit dargestellt.

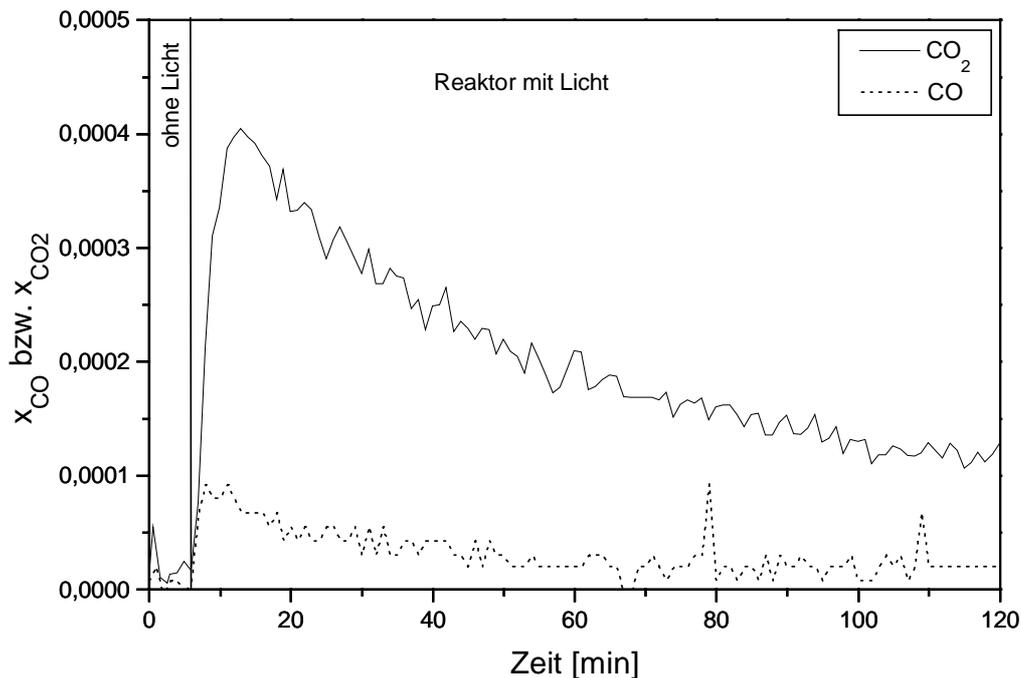


Abb. 6.21: Oxidation des mit Reaktionsprodukten angereicherten Katalysatormaterials im  $O_2/N_2$ -Gasstrom ( $x_{O_2}=0,06$ ) bei 473 K nach Einsatz im System  $NO/C_3H_6/O_2/N_2$ .

Eine derartige reversible Desaktivierung des  $TiO_2$ -Materials kann auf Sauerstoffdefizit an der Oberfläche während der Propenoxidation zurückgeführt werden. Hierdurch kommt es vermutlich zur Stabilisierung von partiell oxidierten Kohlenwasserstoffverbindungen an der Oberfläche. Es ist möglich, daß diese Stabilisierung durch eine photoaktivierte Polymerisationsreaktion an der Oberfläche unterstützt wird und die Bildung von länger-kettigen Kohlenwasserstoffen zu einer wirksamen Blockade der photoaktivierten Oberflächenzentren für die  $O_2$ - und  $NO$ -Adsorption führt.

Formenti et al. [88] stellt bei der photokatalytischen Oxidation von *i*-Butan bei 423 K ebenfalls eine Abnahme der Aktivität von Titandioxid fest, die von einer gelben bis braunen Verfärbung des Katalysatormaterials begleitet wird. Sie konnten mit Hilfe von Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)-Spektroskopie eine korrelierte Abnahme von  $O_2^-$ -Spezies und Katalysatoraktivität beobachten.

Ein an der Oberfläche vorherrschender Sauerstoffdefizit, der eine vollständige Oxidation von Propen unterbindet, wird offenbar durch Zugabe von  $NO$  im Reaktionsgas ausgeglichen. Wie in Abbildung 6.22 der Vergleich des  $CO$ - und  $CO_2$ -Molenbruchs als Funktion des  $C_3H_6$ -Molenbruchs mit und ohne  $NO$  im Reaktionsgas zeigt, führt bei

konstantem  $O_2$ -Gehalt die Zugabe eines NO-Molenbruchs von  $4,2 \times 10^{-4}$  zu einem Anstieg der  $CO_2$ -Bildung.

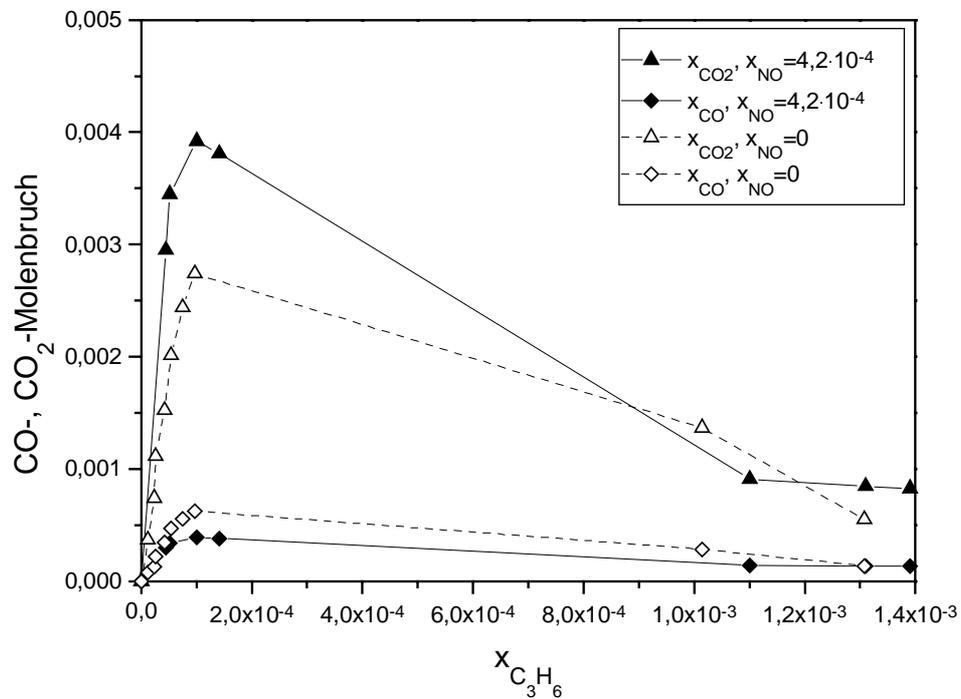


Abb. 6.22: Bildung von CO und  $CO_2$  als Funktion des Molenbruchs von Propen bei der Reaktion von Propen mit und ohne NO im Reaktionsgas,  $x_{NO} = 4,2 \times 10^{-4}$ ,  $x_{O_2} = 0,06$ ,  $T = 473$  K, 250 ml/min

NO beeinflusst dabei offenbar nur die Produktselektivität der Propenoxidation, denn ein signifikanter Einfluß von NO auf die Geschwindigkeit des Propenverbrauchs wurde dabei nicht gefunden (s. Abb. 6.23).

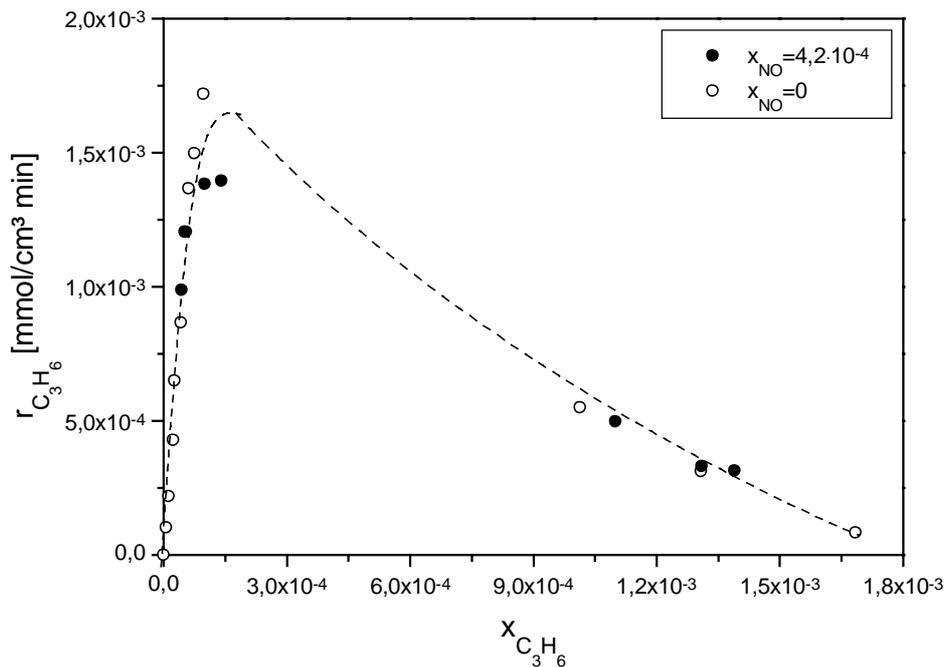
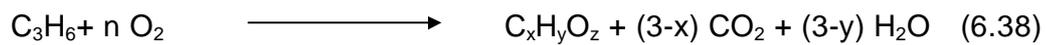


Abb. 6.23: Geschwindigkeit des Propenverbrauchs als Funktion des Molenbruchs von Propen mit und ohne NO ( $x_{NO}=4,2 \cdot 10^{-4}$ ,  $x_{O_2}=0,06$ ,  $T=473$  K, 250 ml/min).

Im System ohne NO reagiert Propen im betrachteten Propen-Molenbruchbereich mit einer Produktselektivität von 0,65 nach Gleichung (6.34) zu  $CO_2$ . Durch Anwesenheit von NO wird bis zu einem  $C_3H_6$ -Molenbruch von  $1,5 \cdot 10^{-4}$  eine Erhöhung der  $CO_2$ -Selektivität auf 0,95 deutlich. Bei höheren  $C_3H_6$ -Molenbrüchen im Reaktionsgas ist dieser NO-Einfluß auf die Produktselektivität der Propenoxidation nicht mehr zu beobachten, was auf eine Limitierung der Photoadsorption von  $O_2$  und NO durch eine starke Anreicherung von Kohlenwasserstoffverbindungen an der Oberfläche zurückgeführt werden kann.

Die Bildung von CO ist in beiden Reaktionssystemen gering, und scheint in Gegenwart von NO weiter abzunehmen. Eine direkte Reaktion von NO und CO findet offenbar nicht statt, da im Reaktionssystem NO/ $O_2$ /CO keine Oxidation zu  $CO_2$  beobachtet wurde. Des weiteren zeigten Untersuchungen, daß keine nennenswerte Umsetzung von NO und Propen im Reaktionsgas mit Sauerstoff stattfindet ( $U < 7$  %), so daß die NO-Reduktion vermutlich durch oxidierte Zwischenprodukte der Propenoxidation erfolgt und für die Oberflächenreaktionen anzusetzen ist:



Bei der Beschreibung des Reaktionsverlaufs von NO ist zu berücksichtigen, daß die Anreicherung der Oberfläche mit Sauerstoff und NO durch die Photoaktivierung des Halbleiters begünstigt wird. Dabei wird Propen vermutlich durch Wechselwirkungen mit positiven Ladungen zur Stabilisierung von Elektronen-Loch-Paaren beitragen. Wie aus den Untersuchungen zur Adsorption von Propen an TiO<sub>2</sub> hervorgeht (s. Kap. 3.3.3), wird Propen im Gegensatz zu NO und O<sub>2</sub> bereits an der unbelichteten Oberfläche stark adsorbiert. Obwohl die Ionisierungsenergie von NO (9,25 eV) im Vergleich zu Propen (9,73 eV) niedriger ist davon auszugehen, daß die Wechselwirkung von NO mit positiven Ladungen begünstigt ist. Dabei ist eine gleichzeitige Stabilisierung der negativen Ladung durch O<sub>2</sub>-Moleküle anzunehmen. Durch die Bildung von NO/O<sub>2</sub>-Paaren an der belichteten TiO<sub>2</sub>-Oberfläche kommt es in Gegenwart von Propen jedoch nicht wie in Kapitel 6.2.2 beschrieben zur Bildung von NO<sub>2</sub>, was auf die reduzierende Wirkung von Propen zurückzuführen ist.

## Kapitel 7

### Anwendung eines Monolith-Photokatalysators zur Abgasreinigung

Nachdem im vorangehenden Kapitel die wesentlichen Einflußgrößen auf den Reaktionsverlauf der photokatalytischen NO-Reduktion in Gegenwart von Sauerstoff und Propen untersucht wurden, wird im folgenden die Einsatzmöglichkeit eines Monolith-Photokatalysators in Hinblick auf die Anwendung zur photokatalytischen Abgasnachbehandlung geprüft. Der als Katalysatorträger dienende Monolith (s. Abb. 7.1) besteht aus  $((\text{Mg})_2[\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}]n\text{H}_2\text{O})$  und besitzt 200 quadratische Zellen auf einer Querschnittsfläche von  $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ .

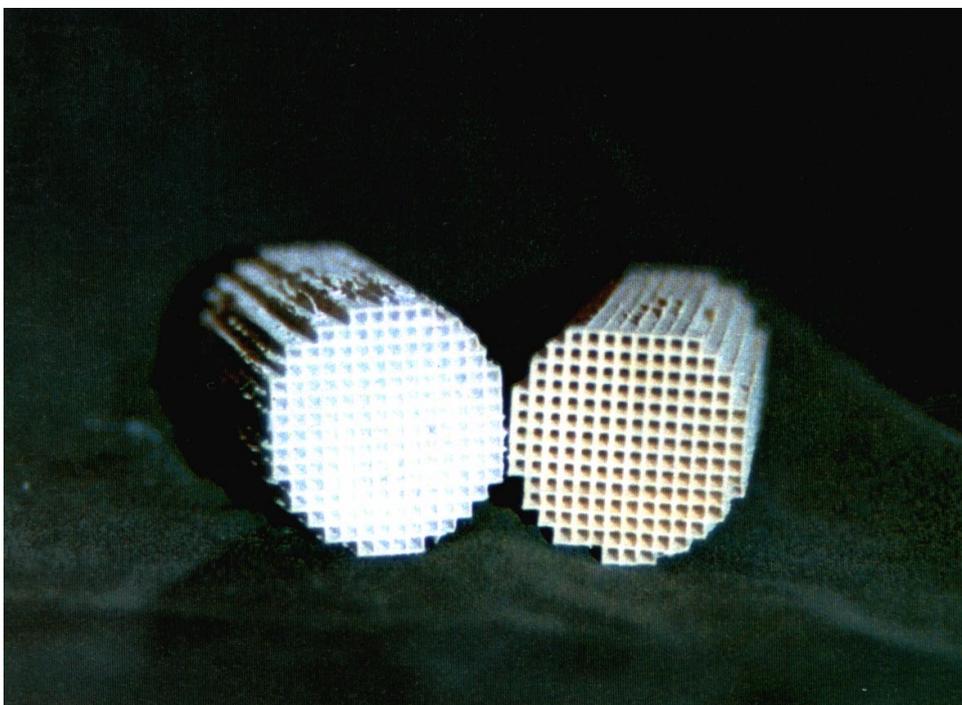


Abb. 7.1: Abbild von einem unbeschichteten (rechts) und einem mit  $\text{TiO}_2$  beschichteten 200 cpsi Monolithen (links).

Der Wabenkörper erfüllt die wichtigsten Anforderungen an einen Katalysatorträger, d.h. er bietet eine große Oberfläche, Thermoschockfestigkeit, einen geringen Wärmeaustauschkoeffizienten, hohe Temperaturrestistenz, mechanische Festigkeit bei geringer Wanddicke und kleinen Strömungswiderstand.

Die Beschichtung des Katalysatorträgers erfolgte durch Eintauchen des Monoliths in eine wässrige Suspension von  $\text{TiO}_2$  des Typs Hombifine N und anschließender Trocknung bei 573 K. Die Haftfestigkeit des Photokatalysators am Trägermaterial kann durch Zugabe von Bindemittel verbessert werden; als Bindemittel wurde zum einen dispergiertes  $\text{SiO}_2$  des Typs LUDOX der Fa. DU PONT und zum anderen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  des Typs Disperal der Fa. CONDEA CHEMIE getestet. Hierbei zeigte sich, daß durch Zugabe von  $\text{SiO}_2$  die Haftfestigkeit von  $\text{TiO}_2$  an der Monolithoberfläche größer ist als bei Anwendung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Wie beim reinen  $\text{TiO}_2$  wurde durch die Zumischung von 10 %  $\text{SiO}_2$  keine thermische Aktivität im System  $\text{NO}/\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{N}_2$  bei 473 K beobachtet. Des weiteren konnte im Vergleich mit einer reinen  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung durch den  $\text{SiO}_2$ -Zusatz keine signifikante Änderung des  $\text{NO}_x$ - und  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Umsatzes beobachtet werden (s. Abb. 7.2).

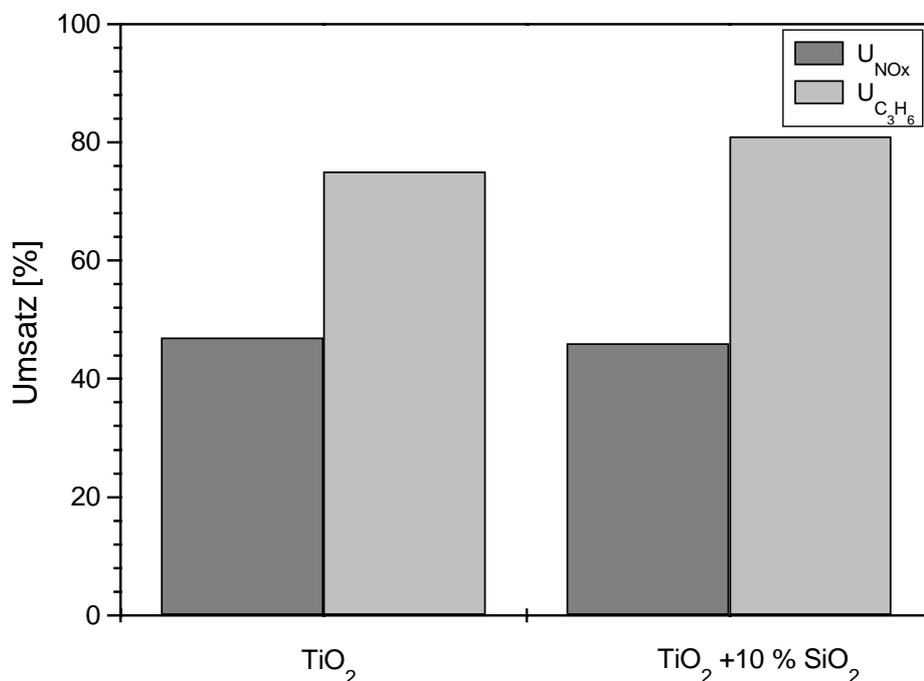


Abb. 7.2: Vergleich der Aktivität von  $\text{TiO}_2$ -Monolithen mit und ohne  $\text{SiO}_2$  bei einer Gaszusammensetzung von 250 ppm  $\text{NO}/150$  ppm  $\text{C}_3\text{H}_6/6$  Vol-%  $\text{O}_2/\text{Rest N}_2$ , 130 ml/min, 473 K,  $\text{TiO}_2=2,55$  mg/cm<sup>2</sup>, Lampentyp D2

Demnach ist eine Modifizierung der photokatalytischen Eigenschaft von  $\text{TiO}_2$  durch starke Wechselwirkungen zwischen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  auszuschließen. Zudem weist fein dispergiertes  $\text{SiO}_2$  offenbar eine gute Transparenz für UV-Strahlung auf, so daß keine erhebliche Reduzierung an bestrahlter  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche zu beobachten ist.

## 7.1 Lichtverteilung auf der Monolithoberfläche

### 7.1.1 Experimentelle Bestimmung der Eindringtiefe des Lichts im Monolith

Die Ausleuchtung der Monolithoberfläche erfolgt mit einer Lampe des Typs D2, die 40 mm von der Stirnfläche des Monolith-Photokatalysators in einem Reflektor eingebaut ist (s. Abb.4.5) und entgegen der Strömung des Reaktionsgases die Monolithkanäle ausleuchtet. Der Durchmesser des verwendeten Monolithen beträgt 30 mm, wobei die Eindringtiefe des Lichts durch seinen Kanaldurchmesser, der ca. 2 mm beträgt, bestimmt wird.

Zur experimentellen Ermittlung der Ausleuchtung der Monolithoberfläche wurde bei konstanter Gaszusammensetzung die photokatalytische Umsetzung von  $\text{NO}_x$  und Propen an einem  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ -Monolithen untersucht, der nach jeder Messung um 15 mm bzw. 5 mm zur bestrahlten Stirnfläche hin gekürzt wurde. Die ursprüngliche Länge des Monoliths betrug 70 mm. In Abbildung 7.3 sind die Messergebnisse in Abhängigkeit der Monolithlänge dargestellt.

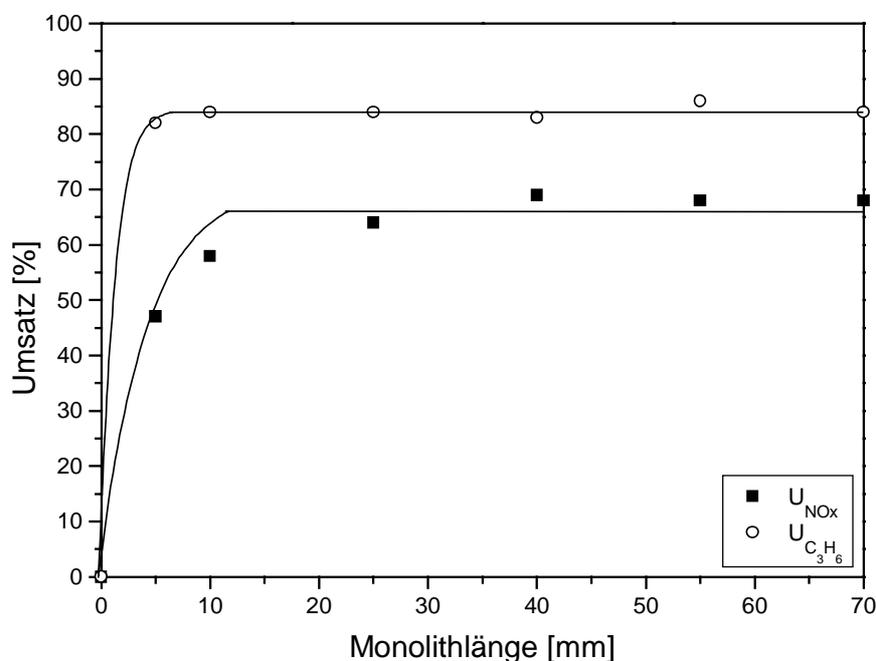


Abb. 7.3: Abhängigkeit des  $\text{NO}$ - und  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Umsatzes bei unterschiedlicher Länge eines  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ -Monoliths; Gaszusammensetzung: 270 ppm  $\text{NO}$ , 150 ppm  $\text{C}_3\text{H}_6$ , Vol-%  $\text{O}_2$ , Rest  $\text{N}_2$ . (130 ml/min, 473 K, Lampentyp D2, Beschichtung: 3,9 mg/cm<sup>2</sup>  $\text{TiO}_2$  (+ 10 %  $\text{SiO}_2$ ))

Aus den Untersuchungsergebnissen wird deutlich, daß ab einer Monolithlänge von 10 mm die Oberfläche der Monolithkanäle keinen Einfluß auf die photokatalytische Umsetzung von  $\text{NO}_x$  und Propen besitzt. Die Ausleuchtung über die Kanallänge ist danach ungefähr auf die ersten 10 mm bis 20 mm begrenzt.

### 7.1.2 Modell zur Beschreibung der Photonenverteilung in einem Monolith

Zur Beschreibung der Photonenverteilung in einem Monolithkanal, der nach der Beschichtung eine annähernd zylindrische Geometrie aufweist, wird von folgender Betrachtung ausgegangen:

Es wird angenommen, daß die Strahlungscharakteristik der Lampe durch das Kosinus-Gesetz zu beschreiben ist, und daß die an der rauhen inneren Kanaloberfläche treffenden Photonen vollständig absorbiert werden. Die Photonen, die ein Flächenelement  $dS$  im Kanal durchqueren, besitzen damit eine bestimmte Flußrichtung (s. Abb. 7.4).

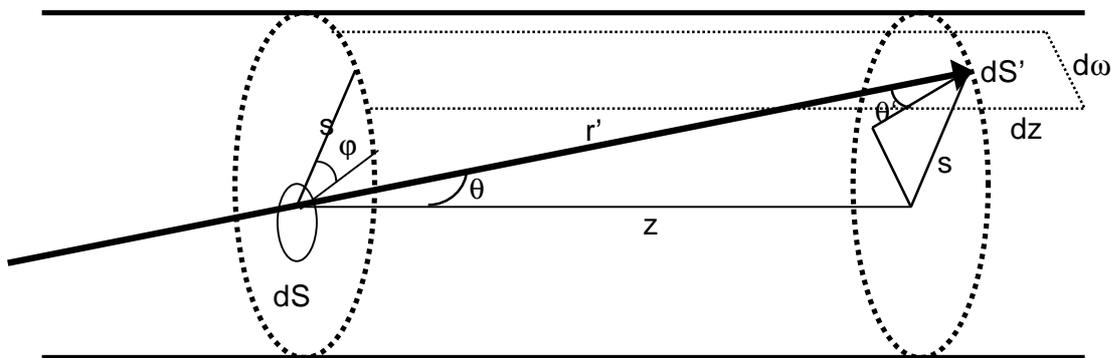


Abb. 7.4: Schematische Darstellung des Photonenflusses in einem langen Kanal.

Nach den in Abbildung 7.4 dargestellten geometrischen Zusammenhängen ist die Zahl der Photonen, die pro Zeiteinheit in den Raumwinkel  $d\omega$  um den Winkel  $\theta$  gestrahlt werden gegeben durch:

$$d\phi_0 = I_0 \cdot \cos \theta \cdot d\omega \cdot dS \quad (7.1)$$

Davon treffen

$$d\phi' = d\phi_0 \cdot \cos \theta' \cdot dS' \quad (7.2)$$

auf das Flächenelement  $dS'$ .

Es gilt für die Änderung des Raumwinkels:

$$d\omega = \frac{dS' \cdot \cos \theta}{r'^2} \quad (7.3)$$

Dabei ist: 
$$z = r' \cdot \cos \theta \quad (7.4)$$

und 
$$r'^2 = z^2 + s^2 \quad (7.5)$$

Hiermit ist die Anzahl an Photonen, die pro Zeiteinheit das Flächenelement  $dS$  durchqueren und sich über den Kanalquerschnitt verteilen gegeben durch:

$$d\phi = I_0 \cdot \cos \theta' \cdot dS \cdot \frac{dS' \cdot \cos \theta}{z^2 + s^2} \quad (7.6)$$

mit: 
$$\cos \theta = \frac{x}{r'} = \frac{x}{\sqrt{z^2 + s^2}} \quad (7.7)$$

und 
$$\cos \theta' = \frac{s}{r'} = \frac{s}{\sqrt{z^2 + s^2}} \quad (7.8)$$

Betrachtet man nun die Verteilung der Photonen über den Querschnitt des Kanals (s. Abb.7.4), so werden die Photonen, die einen Kreisring des Flächenelements  $dS$  durchqueren im Winkel  $\varphi$  am Ort  $z$  an die Kanaloberfläche treffen.

Bezogen auf den Radius des Kanals ( $r$ ) ist  $0 \leq s \leq r$  und  $0 \leq \varphi \leq \pi$ , wobei gilt:

$$\frac{dS'}{dx} = s \cdot d\varphi \quad (7.9)$$

und 
$$dS = \pi \cdot (r - s) ds \quad (7.10)$$

Demnach folgt für die Zahl der Photonen, die pro Zeiteinheit zu einem infinitesimal breiten Ring der Kanaloberfläche strömen:

$$d\phi = \phi_0 \cdot \frac{s^3}{(z^2 + s^2)^5} d\phi dz \cdot \pi \cdot (r - s) ds \quad (7.11)$$

Integriert man diesen Ausdruck, so folgt die Gleichung:

$$\phi(z) = \phi_0 \cdot \int_0^r \int_0^{2\pi} \int_0^z \frac{s^3}{(z^2 - s^2)^5} \cdot \pi (r - s) ds d\phi dz \quad (7.12)$$

Als Ergebnis der Integration findet man (s. [89,90])

$$\phi(z) = \phi_0 + \frac{1}{2} \cdot \phi_0 \cdot \frac{z}{r} \cdot \sqrt{\frac{z^2}{r^2} + 4} - \frac{1}{2} \cdot \frac{z^2}{r^2} \quad (7.13)$$

Der relative Anteil der Photonen, die über die reduzierte Ortokoordinate  $y = z/r$  nicht absorbiert werden ist dabei gegeben durch:

$$w_1(y) = \frac{\phi(y)}{\phi_0} \quad \text{mit:} \quad w_1 \leq 1 \quad (7.14)$$

d.h. 
$$w_1 = 1 + \frac{1}{2} y \sqrt{y^2 + 4} - \frac{1}{2} y^2 \quad (7.15)$$

Diese Funktion gibt die Wahrscheinlichkeit wieder mit der die Photonen die Stelle  $y = z/r$  in einem Kanal erreichen.

Für die Wahrscheinlichkeit, daß auf der Strecke von 0 bis  $y$  Photonen auf die Wand stoßen, gilt:

$$w_2 = 1 - w_1 = \frac{1}{2} y \sqrt{y^2 + 4} - \frac{1}{2} y^2 \quad (7.16)$$

Durch die Ableitung von  $w_2$  nach der reduzierten Ortskoordinate  $y$  erhält man schließlich die örtliche Dichteverteilung der auf die innere Oberfläche des Kanals auftreffenden Photonen:

$$h(y) = \frac{dw_2}{dy} = \frac{1}{2} \sqrt{y^2 + 4} + \frac{1}{2} \frac{y^2}{\sqrt{y^2 + 4}} - y \quad (7.17)$$

In Abbildung 7.5 ist der Verlauf der Funktion  $h(y)$  dargestellt.

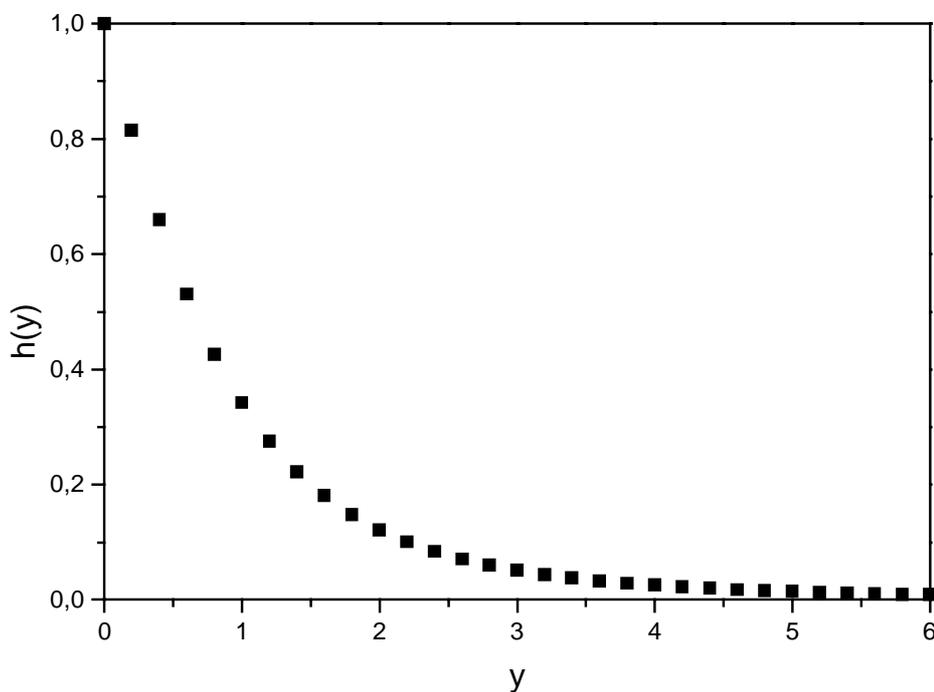


Abb. 7.5: Axiale Dichteverteilung der auf die innere Oberfläche des Kanals auftreffenden Photonen

Der Auftragung ist zu entnehmen, daß die Lichteindringtiefe sehr gering ist und bei dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Monolithen ( $r \approx 1$  mm) entsprechend der in Abbildung 7.3 dargestellten Ergebnissen auf die ersten Millimeter der Kanallänge begrenzt ist. Die Zahl der Photonen, die von der Lichtquelle abgestrahlt wird und eine Kanalöffnung des Monoliths passiert, ist dabei abhängig von der Größe und Position der Strahlungsquelle relativ zur Eintrittsfläche (s. hierzu [91] und Kapitel 6.1.2).

Setzt man voraus, daß mit dem eingebauten Reflektor die UV-A-Strahlung der D2-Lampe im Monolithreaktor verlustfrei auf die Monolithstirnfläche trifft, so beträgt die Dichteverteilung der Intensität an der Monolithstirnfläche  $0,354 \text{ W/cm}^2$ . Da aufgrund

des geringen Abstands zwischen der Lampe und dem Monolithen von einer inhomogenen Ausleuchtung der Monolithstirfläche auszugehen ist, ist dieser Wert als Mittelwert anzusehen. Die Dichteverteilung der Intensität auf der Oberfläche der Monolithkanäle ergibt sich durch Multiplikation der Beleuchtungsintensität mit der örtlichen Verteilungsdichte im Kanal (Gl. (7.17)).

In Abbildung 7.6 ist zum Vergleich die Berechnung der Intensitätsverteilung an der Oberfläche der Monolithkanäle als Funktion von  $y$  für die Strahlungsintensitäten verschiedener Lampen dargestellt.

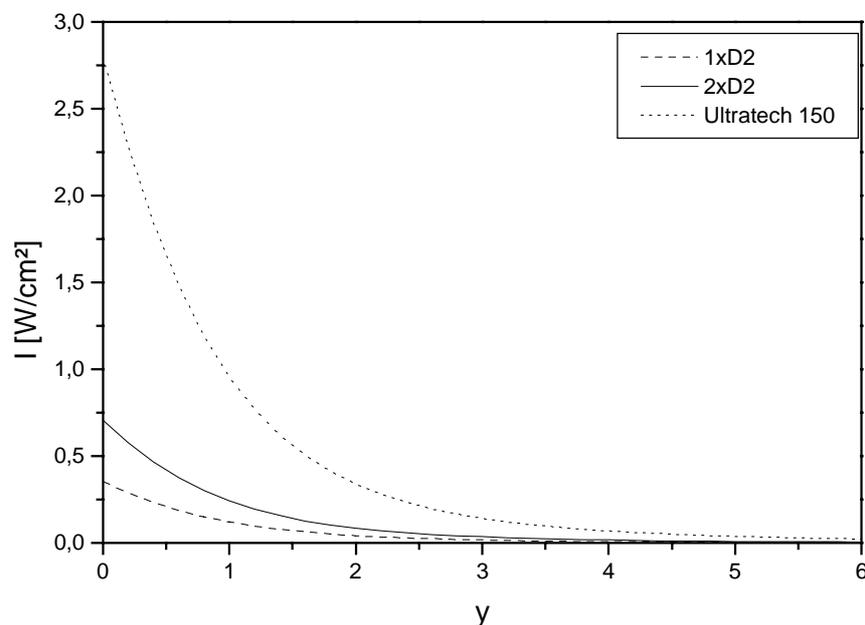


Abb. 7.6: Berechnung der Intensitätsverteilung an der Oberfläche der Monolithkanäle als Funktion von  $y$  für Strahlungsintensitäten verschiedener Lampen.

Bei konstantem Radius der Monolithkanäle wird der Wert  $y$  nur durch die Kanallänge der Monolithkanäle von der Lichteintrittsstelle aus gesehen ( $y=0$ ) bestimmt. Aus Abbildung 7.6 ist zu entnehmen, daß mit der Zunahme der Strahlungsintensität an der Lichteintrittsstelle die örtliche Strahlungsintensität an der Kanaloberfläche erhöht wird. Die Erhöhung der Lampenleistung wird somit die photokatalytische Umsetzung von  $\text{NO}$  über die Kanallänge begünstigen. Eine Vergrößerung des Kanaldurchmessers wird zudem eine bessere Ausnutzung der Kanallänge bewirken. Allerdings ist hierbei zu bedenken, daß dies bei konstant gehaltener Lampenleistung nur zu einer Änderung der Intensitätsverteilung des Lichtes auf der Kanaloberfläche führt.

## 7.2 Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität eines Monolith-Photokatalysators

Unterstellt man, daß sich über die verwendete Monolithlänge von 70 mm bei einem Gasvolumenstrom gleich bzw. größer als 130 ml/min ein laminares Strömungsprofil bis zur belichteten Stirnseite hin ausgebildet hat und eine Rückvermischung des Gases im Reaktionsraum in guter Näherung ausgeschlossen werden kann, so läßt sich die Stoffbilanz des Monolith-Photoreaktors nach dem Modell eines idealen Strömungsrohrs beschreiben, d.h. es gilt:

$$\bar{u} \cdot \frac{dc_i}{dz} = - \sum_j v_{ij} \cdot r_j \quad (7.18)$$

$\bar{u}$ : mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Strömungsquerschnitt

$z$ : Längenkoordinate im Kanal

Die Änderung der NO-Konzentration über die Monolithlänge wird dabei nach der aufgestellten Reaktionskinetik in Kapitel 6.2 durch die örtliche Photonenkonzentration an der Katalysatoroberfläche mit bestimmt.

Im folgenden wird die photokatalytische Aktivität und Produktselektivität eines Monolith-Photokatalysators im Reaktionssystem NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> und NO/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> untersucht. Hierzu wird bei konstant gehaltenem Sauerstoffüberschuß der NO- bzw. Popengehalt am Reaktoreingang variiert und die Änderung der Edukt- und Produktkonzentrationen zwischen Reaktoreingang und -ausgang bestimmt. Der für die Untersuchungen verwendete Monolith war mit einem Gemisch aus 2,55 mg/cm<sup>2</sup> TiO<sub>2</sub> und 10 % SiO<sub>2</sub> beschichtet.

### 7.2.1 Umsatzverhalten des Systems NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> im TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Monolith

Wird im Zulauf des Reaktors der NO-Gehalt zwischen 0 bis 1000 ppm bei 6 Vol-% O<sub>2</sub>- und konstant gehaltenem Gesamtvolumenstrom von 130 ml/min variiert, so ist vor dem Reaktor ein geringfügiger Anstieg des NO<sub>2</sub>-Gehalts bis maximal 50 ppm durch die Gasphasenreaktion von NO zu verzeichnen. Führt man das Gasgemisch über die Aufheizstrecke in den belichteten Monolith-Photoreaktor, so nimmt die Differenz des

NO<sub>2</sub>-Gehalts im Reaktionsgas zwischen Reaktorausgang  $c_{\text{NO}_2}$  und -eingang  $c_{\text{NO}_2}^0$  im stationären Zustand des Reaktionssystem bei 473 K annähernd unabhängig vom NO-Gehalt am Reaktoreingang um maximal 10 ppm zu. Der in Abbildung 7.7 dargestellte Vergleich der NO<sub>2</sub>-Bildung mit dem reduzierten NO<sub>x</sub>-Gehalt zwischen Reaktoreingang und -ausgang als Funktion des NO- Eingangsgehalts zeigt, daß in diesem Reaktionssystem die NO<sub>x</sub>-Reduktion gegenüber der NO-Oxidation begünstigt wird.

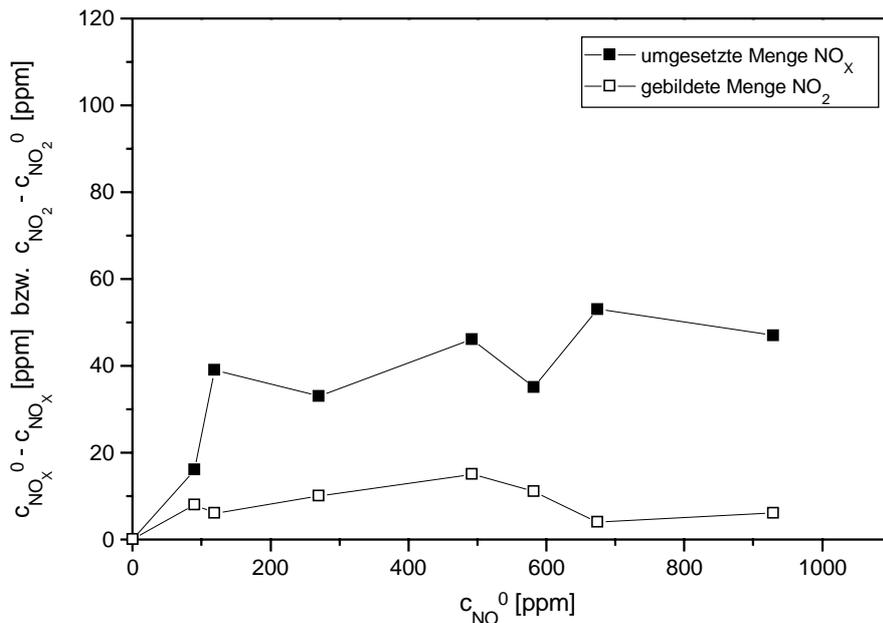


Abb. 7.7: Umgesetzte Menge NO<sub>x</sub> und gebildete NO<sub>2</sub>-Menge als Funktion des NO-Gehalts am Reaktoreingang ( $c_{\text{O}_2}^0 = 6$  Vol-%, Rest N<sub>2</sub>, 473 K, 130 ml/min, Lampentyp D2).

Dabei stellt sich ab einer NO-Eingangskonzentration von ca. 150 ppm eine annähernd konstante Differenz zwischen dem NO<sub>x</sub>-Gehalt am Reaktoreingang und -ausgang ein, die ungefähr 40 ppm beträgt.

Das in diesem Reaktionssystem keine signifikante Bildung von NO<sub>2</sub> beobachtet wird, deutet auf eine geringe Belegung der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche mit photoadsorbiertem O<sub>2</sub> hin. Nach den Untersuchungen in Kapitel 6.2 kommt es durch die benachbarte Photoadsorption von NO und O<sub>2</sub> zur Bildung von NO<sub>2</sub>. Dabei werden durch die Photoadsorption von NO<sub>2</sub> Adsorptionsplätze für die Sauerstoffadsorption blockiert, wodurch die NO-Reduktion begünstigt wird. In diesem Reaktionssystem wird offenbar die Umsetzung von NO nur geringfügig durch das Oxidationsprodukt NO<sub>2</sub> beeinflusst, wofür die geringe Bildung von NO<sub>2</sub> spricht.

## 7.2.2 Umsatzverhalten des Systems NO/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> im TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Monolith

Wie bereits in Kapitel 6.3 dargestellt kann durch die Zugabe von Reduktionsmittel wie Propen die Reaktionsgeschwindigkeit der NO-Reduktion erhöht werden. Um den Einfluß des Propengehalts auf die NO<sub>x</sub>-Umsatzung im Monolith-Photokatalysators zu ermitteln, wurde am Reaktoreingang bei einem Gasvolumenstrom von 130 ml/min mit 300 ppm NO und 6 Vol-% O<sub>2</sub> der Propengehalt verändert. Die hierbei ermittelten Differenzen des C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>- und NO<sub>x</sub>- Gehalts zwischen Reaktoreingang und -ausgang sind in Abbildung 7.8 als Funktion des Propengehalts im Reaktorzulauf dargestellt.

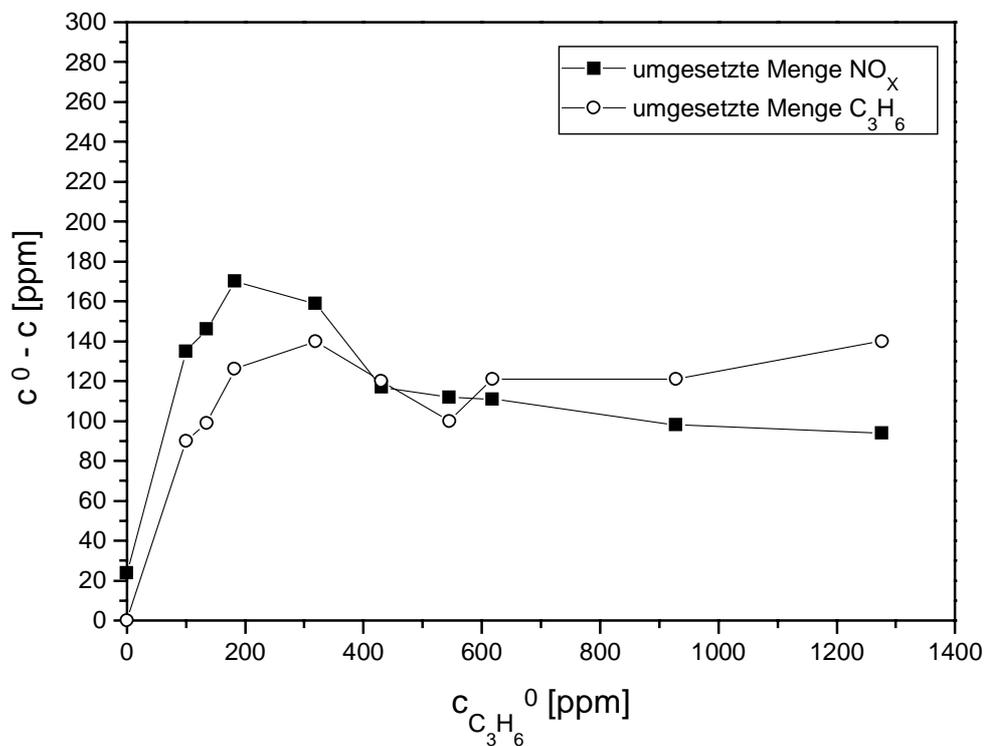


Abb.7.8: Umgesetzter Propen- und NO-Gehalt als Funktion des Propengehaltes am Reaktoreingang ( $c_{NO}^0=300$  ppm,  $c_{O_2}^0=6$  Vol-%, Rest N<sub>2</sub>, 473 K, 130 ml/min, Lampentyp D2)

Es zeigt sich, daß die umgesetzte NO<sub>x</sub>-Konzentration bei einer Zugabe von ca. 200 ppm Propen am Reaktoreingang ein Maximum durchläuft. Hierbei wird ein NO-Umsatz von 56,6% verzeichnet. Die Reduktion von NO führt dabei fast vollständig zu N<sub>2</sub>. Die Bildung von N<sub>2</sub>O liegt unter 20 ppm.

Im Gegensatz zum Umsatzverhalten von  $\text{NO}_x$  wird bei der Propenoxidation eine fast konstante umgesetzte Propenmenge von ca. 120 ppm erhalten. Im Vergleich zu Messungen, die ohne Zugabe von NO durchgeführt wurden, wird ein inhibierender Einfluß von NO auf die Propenoxidation deutlich (s. Abb. 7.9).

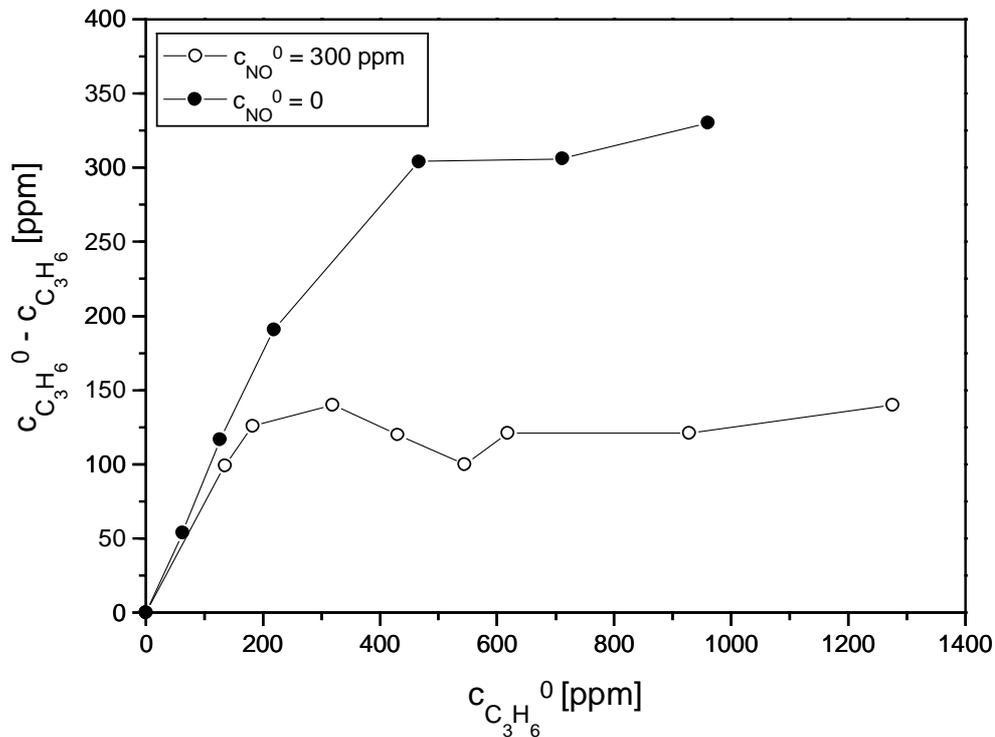


Abb.7.9: Umgesetzte  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Menge als Funktion des Propengehalts am Reaktoreingang mit und ohne NO ( $T=473$  K, 130 ml/min, 6 Vol-%  $\text{O}_2$ , Rest  $\text{N}_2$ , Lampentyp D2 )

Dieses Ergebnis weist darauf hin, daß NO mit dem Propen um photoaktivierte Plätze der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche konkurriert. Ein signifikanter Einfluß von NO auf die Produktselektivität der Propenoxidation wurde nicht gefunden. Propen oxidiert in dem betrachteten Konzentrationsbereich über 85 % zu  $\text{CO}_2$ .

### 7.2.2.1 Einfluß der Temperatur

Um den Einfluß der Temperatur auf die NO-Reduktion in Gegenwart von Propen und Sauerstoff zu untersuchen, wurde bei konstant gehaltenem Gasvolumenstrom von 130 ml/min die Temperatur des Reaktionssystems zwischen 323 K bis 473 K in einer Schrittweite von 50 K variiert. Es wurde jeweils eine Meßreihe mit 100 ppm und

300 ppm Propen am Reaktoreingang durchgeführt, bei konstant gehaltenem NO-Gehalt (300 ppm) und Sauerstoffgehalt (6 Vol-%) durchgeführt.

Wie aus Abbildung 7.10 zu entnehmen ist, erfolgt ein Anstieg des  $\text{NO}_x$ -Umsatzes mit der Erhöhung der Temperatur auf 473 K. Ein Einfluß der Propenkonzentration wird dabei erst ab einer Temperatur von 373 K beobachtet.

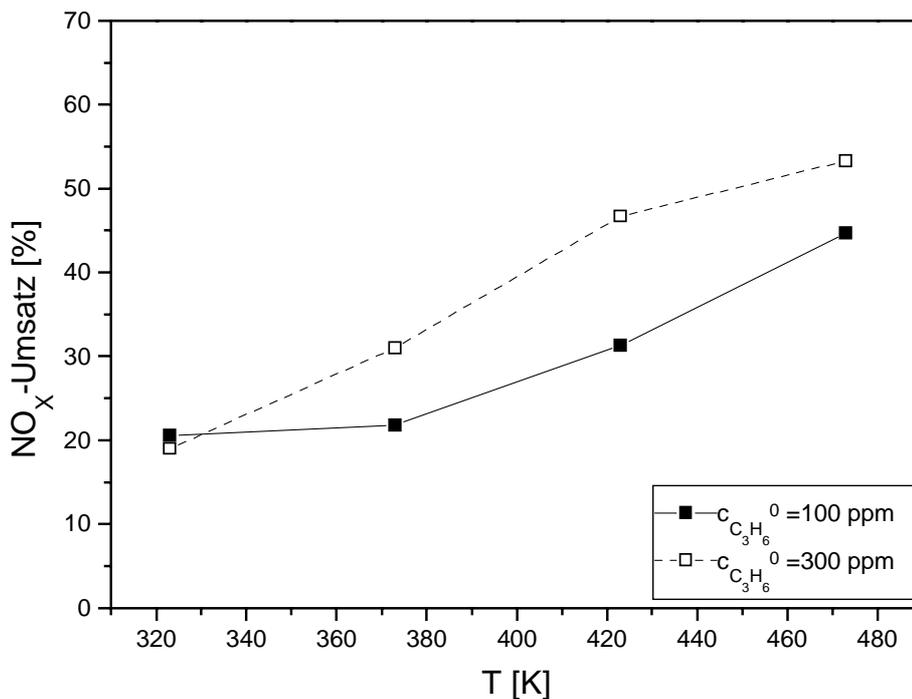


Abb. 7.10: Einfluß der Temperatur auf die  $\text{NO}_x$ -Umsetzung am  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ -Monolithen bei verschiedenen Propengehalten im Reaktorlauf. (130 ml/min, 300 ppm NO, 6 Vol-%  $\text{O}_2$ , Rest  $\text{N}_2$ , Lampentyp D2)

Im Temperaturintervall zwischen 323 K und 473 K ist eine annähernd lineare Erhöhung des  $\text{NO}_x$ -Umsatzes zu verzeichnen. Dabei nimmt der Einfluß der Temperatur auf die  $\text{NO}_x$ -Umsetzung mit dem Propengehalt zu. Wie aus Abbildung 7.11 zu entnehmen ist, wird die Propenoxidation am stärksten durch die Temperaturerhöhung von 323 K auf 373 K beeinflusst. Im Temperaturbereich zwischen 373 K bis 473 K findet eine annähernd konstante Umsetzung von Propen statt, wobei es durch die Erhöhung des Propengehalts von 100 ppm auf 300 ppm zu einer Abnahme der umgesetzten Propenmenge von 85 % auf 55 % kommt. Wie aus den vorangehenden Untersuchungen hervorgeht wird die Propenoxidation durch eine zunehmende Photoadsorption von NO limitiert, was auf eine Blockierung von reaktiven Adsorptionsplätze für die Propenoxidation zurückzuführen ist.

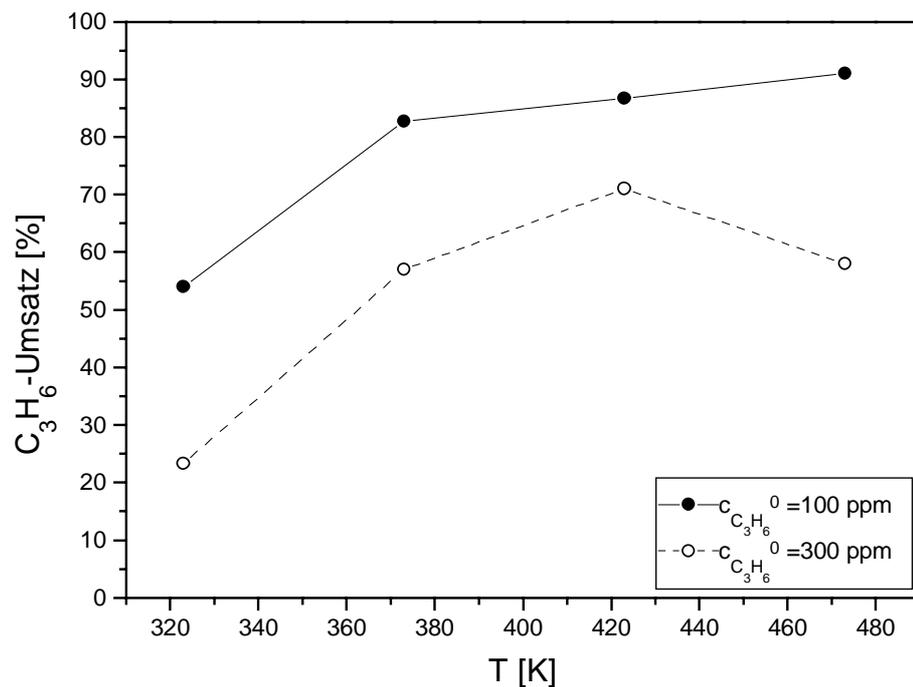


Abb. 7.11: Einfluß der Temperatur auf die  $C_3H_6$ -Umsetzung im  $TiO_2$ - $SiO_2$ -Monolithen bei verschiedenen Propengehalten im Reaktorzulauf. (130 ml/min, 300 ppm NO, 6 Vol-%  $O_2$ , Rest  $N_2$ , Lampentyp D2 )

Es ist anzunehmen, daß die Belegung der Oberfläche mit Reaktanden und Produkten der photokatalytischen NO-Reduktion und  $C_3H_6$ -Oxidation durch die Temperatur beeinflusst wird. Des weiteren kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Reaktion zwischen photoadsorbierten Reaktanden durch eine zusätzliche Zufuhr von thermischer Energie begünstigt wird.

## Kapitel 8

### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Frage nachgegangen, wie an einer mit UV-Licht bestrahlten  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche die NO-Reduktion bei Sauerstoffüberschuß optimiert werden kann. Hierzu wird der Reaktionsverlauf der Oxidation und Reduktion von NO an belichtetem  $\text{TiO}_2$  in Gegenwart von Sauerstoff im Temperaturbereich zwischen 50 °C und 200 °C beim Einsatz unterschiedlicher UV-Lampen untersucht. Des Weiteren wird der Einfluß von Propen auf die Selektivität und Aktivität des NO-Umsatzes ermittelt.

Es werden reaktionskinetische Messungen in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor durchgeführt, bei dem der verwendete Photokatalysator auf einer Trägerplatte im Reaktor fixiert ist und mit einer UV-Lampe gleichmäßig ausgeleuchtet wird. Über die beleuchtete  $\text{TiO}_2$ -Schicht wird das Reaktionsgas geleitet, das durch die Rückführung eines Teilstroms vom Reaktorausgang zum -eingang vollständig vermischt wird. Bei den Untersuchungen stellt sich ein stationärer NO-Verbrauch ein, wobei bereits ohne Propenzugabe neben einer Oxidation von NO zu  $\text{NO}_2$  auch eine Reduktion von NO zu verzeichnen ist.

Zur Beschreibung des Reaktionsablaufs von NO in Gegenwart von Sauerstoff wird zugrunde gelegt, daß die durch die Belichtung gebildeten Elektron-Loch-Paare an der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche Adsorptionsplätze für Gasmoleküle schaffen. Die Adsorption an der Oberfläche wird dabei durch die Eigenschaft der Moleküle zur Elektronenaufnahme bzw. -abgabe bestimmt. Hierdurch kommt es zur Paarbildung von  $\text{NO}/\text{O}_2$ ,  $\text{NO}/\text{NO}$  und  $\text{NO}/\text{NO}_2$  an der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche, die einen erheblichen Einfluß auf die Selektivität und Aktivität der Oberflächenreaktion besitzt.

Anhand der reaktionskinetischen Messungen wird gezeigt, daß die Umsetzung von NO bei Sauerstoffüberschuß nur durch eine benachbarte Adsorption von  $\text{O}_2$  oder  $\text{NO}_2$  erfolgt, wobei  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}_2$  um photoaktivierte Plätze an der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche

konkurrieren und damit die Selektivität der NO-Reaktion zur Oxidation bzw. Reduktion bestimmen.

Untersuchungen mit unterschiedlichen UV-Lampen zeigen, daß mit zunehmender Strahlungsintensität der Lampe die Aktivität des Reaktionssystems erhöht wird.

Außerdem wird ein Einfluß der Temperatur auf die Aktivität der NO-Umsetzung gefunden, die keine signifikante Änderung der Produktselektivität zur Folge hat. Eine thermische Aktivierung der Reaktion ohne Licht ist dabei auszuschließen.

Weiterhin wird gezeigt, das durch die Zugabe von Propen die Geschwindigkeit der photokatalytischen NO-Reduktion bei Sauerstoffüberschuß erhöht wird, wobei es in Gegenwart von Propen zum vollständigen Zurückdrängen der NO<sub>2</sub>-Bildung kommt. Die Selektivität der photokatalytischen Oxidation von Propen zu CO<sub>2</sub> wird durch Anwesenheit von NO begünstigt, was auf die Wirkung von NO als Sauerstoffspender schließen läßt.

Bei zu hohem Propengehalt im Reaktionsgas kommt es zu einer reversiblen Desaktivierung von TiO<sub>2</sub>. Hierbei wird eine Verfärbung des Katalysators von seiner ursprünglich weißen Farbe ins gelb-braune beobachtet.

Des weiteren wird in dieser Arbeit die Anwendung eines mit TiO<sub>2</sub> beschichteten Monoliths zur photokatalytischen Stickoxidminderung im sauerstoffreichen Abgas untersucht. Dabei zeigt sich, daß durch die Bestrahlung der Monolithstirnfläche die Ausleuchtung der inneren beschichteten Oberfläche des Monoliths durch die Kanalöffnung limitiert wird. Die Beschreibung der Photonverteilung auf der Kanaloberfläche erfolgt anhand eines Modells.

Anschließend wird die Aktivität und Selektivität des Katalysatorsystems bei der photokatalytischen Umsetzung von NO bei Sauerstoffüberschuß aufgezeigt. Die dabei verwendete Lampe emittiert in dem für die Photoaktivierung genutzten UV-A-Wellenlängenbereich einen Strahlungsfluß von 2,5 W. Die Raumgeschwindigkeit des Reaktionssystems liegt zwischen 1000 h<sup>-1</sup> und 2000 h<sup>-1</sup>. Unter diesen Reaktionsbedingungen zeigt sich nur eine geringe Umsetzung von NO, bei der die Reduktion gegenüber der Oxidation von NO begünstigt ist. Durch Zugabe von Propen kann die umgesetzte NO<sub>x</sub>-Menge bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C von 8 % auf 57 % erhöht werden.

## Kapitel 9

### Literaturverzeichnis

- [1] Umweltbundesamt:  
Daten zur Umwelt: Der Zustand der Umwelt in Deutschland  
Erich Schmidt Verlag; Ausgabe 1997
- [2] Zeldovic, J.:  
The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions  
Acta Physicochimica U.R.S.S. **11**, 4, 575 (1946)
- [3] Gerling, D.:  
Untersuchung der Stickoxid-Bildung in Flammen mit Hilfe laseroptischer  
Meßverfahren  
Dissertation, Universität Aachen (1996)
- [4] Feinauer, D.:  
Waldsterben: Luftverunreinigungen als Hauptverursacher  
GIT Fachz. Lab. **10**, 891 (1987)
- [5] Davids, P.; Oels, H.-J.; Sartorius, R.:  
Die Bedeutung der NO<sub>x</sub>-Emission für die Luftreinhaltung  
Wärme Gas Intern. **30**, 1, 8 (1981)
- [6] Zellner, R.:  
Luftschadstoffe  
Chem. - Ing. - Techn. **58**, 11, 926 (1986)
- [7] Walsh, M.,P.:  
Global Trends in Diesel Emissions Control - A 1998 Update  
Diesel Exhaust Aftertreatment SAE **1313**, 1 (1998)
- [8] Düsterdiek, Th.:  
Katalytische Stickoxidminderung in Abgasen von Dieselmotoren  
Forschungsberichte VDI, Reihe **12**, 305 (1997)
- [9] Bosch GmbH:  
Kraftfahrtechnisches Taschenbuch, 22. Auflage, VDI-Verlag, (1995)

- [10] Eckhoff, St.:  
Untersuchungen zur katalytischen Aktivität eines Diesel-DeNO<sub>x</sub>-Katalysators auf der Basis von Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Dissertation, Hannover (1998)
- [11] Jochheim, J.:  
Investigation on the catalytic activity of a diesel-deNO<sub>x</sub>-catalyst based on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Dissertation, Hannover (1998)
- [12] Fridell, E.; Skoglundh, M.; Johansson, St.; Westerberg, B.; Törncrena, A.; Smedler, G.:  
Investigations of NO<sub>x</sub> Storage Catalysts  
4th Internat. Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control, CAPOC 4, Brüssel O 22 (1997)
- [13] Neuendorf, St.:  
Experimentelle Untersuchungen zur Minderung der Partikel- und Stickoxidemissionen aus Pkw-Dieselmotoren mit Oxidationskatalysatoren und selektiver katalytischer Reduktion  
Dissertation, Universität Clausthal (1994)
- [14] Jochheim, J.; Hesse, D.; Warren, J.P.; Wilkins, A.J.J.; Twigg, M.V.; Düsterdiek, Th.; Engeler, W.; Neyer, D.:  
A. Study of the Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> in Diesel Exhaust  
SAE **1211**, 11 (1996)
- [15] Chang, B.; Garcias, M.:  
Compact De-NO<sub>x</sub>er for automotive exhaust  
NTIS PC A 01/ MF A01 (1996)
- [16] Mizuno, A.; Shimizu, K.; Matsuoka, T.; Furuta, S.:  
Reactive adsorption of NO<sub>x</sub> using discharge plasma  
Proceedings 29th IAS Annual Meeting 3 (1994)
- [17] Kisch, H.:  
What Is Photocatalysis?  
Photocatalytic - Fundamentals and Applications;  
Eds.: Serpone, N.; Pelizzetti, E; Wiley; Interscience; New York 1 (1989)
- [18] Linsebigler, A.L.; Lu, G.; Yates, J.T.:  
Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results  
Chem. Rev. **95**, 735 (1995)
- [19] Henning, H.; Rehorek, D.:  
Photochemische und photokatalytische Reaktionen an Koordinationsverbindungen  
Akademie-Verlag, Berlin (1987)
- [20] Becker, H.G.O.; Böttcher, H.; Dietz, F.; Rehorek, D.; Roewer, G.; Schiller, K.; Timpe, H.-J.:

Einführung in die Photochemie  
Deutscher Verlag der Wissenschaft (1991)

- [21] Wayne, R.P.:  
Principles and Applications of Photochemistry  
Oxford University Press (1988)
- [22] Timpe, H.-J.:  
Light Induced Conversion of Chemicals Ecological Systems  
Kontakte **1**, 14 (1993)
- [23] Leermakers, P.A., Thomas, H.T.; Weiss, L.D.; James, F.C.:  
J. Am. Chem. Soc. **20**, 5075 (1966)
- [24] Terenin, A.:  
Adv. Catal. **15** (1964) 227
- [25] Henning, H.; Rehorek, D.:  
Photochemische und photokatalytische Reaktionen von Koordinations-  
verbindungen  
Stuttgart:Teubner (1988)
- [26] Bonc-Bruevic, V.L.; Kalasnikov, S.G.:  
Halbleiterphysik  
VEB-Berlin (1982)
- [27] Bickley, R.I.:  
Heterogeneous Photocatalysis  
Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors, Ed.: M. Schjiavello; 457  
(1985)
- [28] Von Hippel, A; Kalnajs, J; Westphal, W.B.:  
Protons, Dipol, and Charge Carriers in Rutile  
J. Phys. Chem. Solids **23**, 779 (1962)
- [29] Gmelin:  
Handbuch der Anorganischen Chemie  
VCH-Verlag, 8. Auflage, Weinheim, **41** (1951)
- [30] Gerischer, H.; Heller, A.:  
J. Electrochem. Soc. **139**, 113 (1992)

- [31] Rothenberger, G.; Moser, J.; Grätzel, M.; Serpone, N.; Sharma, D.K.:  
J. Am. Chem. Soc. **107**, 8054 (1985)
- [32] Kamat, P.V.:  
Photochemistry on Nonreactive and Reactive (Semiconductor) Surfaces  
Chem. Rev. **93**, 267 (1993)
- [33] Bickley, R.I.:  
Some Experimental Investigations of Photosorption Phenomena at the Gas-Solid Interface  
Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors; Ed. M. Schiavello; 491 (1985)
- [34] Hagfeldt, A.; Grätzel, M.;  
Light-Induced Redox Reaction in Nanocrystalline Systems  
Chem. Rev. **95**, 49 (1995)
- [35] Yoneyama, H.:  
Electrochemical Aspects of Light-Induced Heterogeneous Reactions on Semiconductors  
Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **18**, **1**, 69 (1993)
- [36] Gerischer, H.:  
Photoelectrochemical Catalysis of the Oxidation of Organic Molecules by Oxygen on Small Semiconductor Particles with TiO<sub>2</sub> as an Example  
Electrochimica Acta **38**, **1**, 3 (1993)
- [37] Gerischer, H.:  
Conditions for an Efficient Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Particles  
Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air; Ed. D.F. Ollis, H. Al-Ekabi; Elsevier Science Pub.; 1 (1993)
- [38] Anpo, M.; Chiba, K.; Tomonari, M.; Coluccia, S.; Che, M.; Fox, M.A.:  
Photocatalysis on Native and Platinum-Loaded TiO<sub>2</sub> and ZnO Catalysts-Origin of Different Reactivities on Wet and Dry Metal Oxides-  
Bull. Chem. Soc. Jpn. **64**, 543 (1991)
- [39] Hengelein, A.; Weller, H.:  
Solare Photochemie: Kolloidale Halbleiter-Katalysatoren und modifizierte Halbleiterschichten  
Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben 0329033 A  
Hahn-Meitner-Institut, Berlin (1992)

- [40] Schiavello, M.:  
Basic Concepts in Photocatalysis  
Physicatalysis and Env. 351 (1988)
- [41] van Damme H.:  
Supports in Photocatalysis  
Serpone, N.; Pelizzetti, E.: Photocatalysis-Fundamentals and Applications  
John Wiley & Sons; 176 (1989)
- [42] Holleman, A.F.; Wieberg, E.:  
Lehrbuch der Anorganischen Chemie  
de Gruyter-Berlin; 81.-91. Auflage; 852 (1976)
- [43] Hagen, J.:  
Technische Katalyse; Eine Einführung  
VCH-Verlag (1996)
- [44] Hadjiivanov, K. I.; Klissurski, D. G.:  
Surface Chemistry of Titania (Anatase) and Titania-supported Catalysts  
Chem. Society Review **61** (1996)
- [45] Greenwood, N.N.; Earnshaw, A.:  
Chemie der Elemente  
VCH-Verlag (1990)
- [46] Römpp Chemie Lexikon:  
9. Aufl.; Thieme Verlag, Stuttgart (1989)
- [47] Müller, U.:  
Anorganische Strukturchemie  
Teubner Studienbücher Chemie (1991)
- [48] Vishwanathan, V.:  
Photodesorption of Oxygen on Titanium Dioxide Surface-Participation of Hydroxyl  
Groups  
Indian Journal of Chemistry **26 A**, 772, (1987)
- [49] Augustystynski, J.:  
The Role of the Surface Intermediates in the Photoelectrochemical Behaviour of  
Anatas and Rutil  
Electrochimica Acta **38**, 1, 43 (1993)
- [50] Pelizzetti, E.; Serpone, N.:  
Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis

Nato ASI Series C: Mathematical and Physical Science Vol. 174 (1989)

- [51] Minoura H., Nasu, M.:  
Phys. Chem., **89**, 1064 (1989)
- [52] Hebrard, J.-L.; Nortier, P.; Pijolat, M.; Soustelle, M.:  
Initial Sintering of Submicrometer Titania Anatas Powder  
J. Am. Ceram. Soc. **73**, 1, 79 (1990)
- [53] DIN 66131:  
Bestimmung von spezifischen Oberflächen von Feststoffen durch Gasadsorption  
nach Brunner, Emmett, Teller (BET)  
Beuth-Verlag, Berlin (1973)
- [54] Brunauer, S.; Drewing, L.S.; Demming, W.E.; Teller, E.:  
On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases  
J. Am. Chem. Soc., **62**, 1723 (1940)
- [55] IUPAC Manual of Symbols and Technology:  
App.2, Pt.1, Colloid and Surface Chemistry  
Pure Appl. Chem. **31**, 578 (1972)
- [56] Ruthven, D.M.:  
Prinziples of Adsorption and Adsorption Processes  
John Wiley & Sons (1984)
- [57] Atkins, P. W.:  
Physikalische Chemie  
VCH Weinheim (1988)
- [58] Volke, K.:  
Ein Isothermenschema  
Tenside Surf. Det. **28**, 1, 52 (1991)
- [59] Cunningham, J.; Doyle, B.; Leahy, E.M.:  
Reactions Involving Electron Transfer at Semiconductor Surface  
J.C.S. Faraday Trans. I **75**, 2000 (1979)
- [60] Lu, G.; Linsebigler, A.; Yates, J.T.:  
The photochemical identification of two chemisorptions states for molecular  
oxygen on TiO<sub>2</sub> (110)  
J. Chem. Phys. **102**, 7, 3005 (1995)

- [61] Lu, G.; Linsebigler, A.; Yates, J.T.:  
The adsorption and photodesorption of oxygen on the TiO<sub>2</sub> (110) surface  
J. Chem. Phys. **102**, **11**, 4657 (1995)
- [62] Anpo, M.; Chiba, K.; Tomonari, M.; Coluccia, S.:  
Photocatalysis on Native and Platinum-Loaded TiO<sub>2</sub> and ZnO Catalysts - Origin of  
Different Reactivities on Wet and Dry Metal Oxides -  
Bull. Chem. Soc. Jpn. **64**, 543 (1991)
- [63] Pichat, P.; Herrmann, J.-M.:  
Adsorption-Desorption, Related Mobility and Reactivity in Photocatalysis  
Photocatalysis and Applications: Ed. N. Serpone, E. Pelizzetti; 217 (1989)
- [64] Pichat, P.; Herrmann, J.-M.; Courbon, H.; Disdier, J.; Mozzanega, M.N.:  
Photocatalytic Oxidation of Various Compounds over TiO<sub>2</sub> and Other  
Semiconductor Oxides; Mechanistic Considerations  
Can. J. Chem. Eng. **60**, 27 (1982)
- [65] Courbon, H.; Pichat, P.:  
Room-temperature Interaction of N<sup>18</sup>O with Ultraviolet-illuminated Titanium Dioxide  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. **80**, 3175 (1984)
- [66] Yamashita, H.; Ichihashi, Y.; Anpo, M.; Hashimoto, M.; Louis, C.; Che, M.:  
Photocatalytic Decomposition of NO at 275 K on Titanium Oxides Includes within Y-  
Zeolite Cavities: The Structure and the Role of the Active Sites  
Physical Chemistry **100**, 40, 16041 (1996)
- [67] Lopp, S.:  
Untersuchungen zur Katalysatorstabilität und -Selektivität am Beispiel der  
photokatalytischen NO-Reduktion und der Propen-Oxidation an ausgewählten  
Halbleitern  
Dissertation, Hannover (1997)
- [68] Anpo, M.; Yabuta, M.; Kodama, S.; Kubokawa, Y.:  
Photocatalytic Isomerization of Butenes over TiO<sub>2</sub>. Photo-Formed Active Species  
and Characteristics of reaction  
Bull. Chem. Soc. Jpn. **59**, 259 (1986)
- [69] Cant, N. W., Cole, J. R.:  
Photocatalysis of the Reaction between Ammonia and Nitric Oxide on TiO<sub>2</sub>  
Surface  
J. of Catalysis **134** (1992) 317

- [70] Bredemeyer, N.H.:  
Untersuchungen zur Adsorption von verschiedenen Gasen an mit UV-Licht bestrahltem Titandioxid  
Diplomarbeit, Universität Hannover, Institut für Technische Chemie (1997)
- [71] Bredemeyer, N.; Hesse, D.:  
Untersuchungen zur photoassistierten Adsorption von Gasen an belichtetem Titandioxid  
Chem.-Ing.-Techn. im Druck (1998)
- [72] Suda, Y.:  
Interaction of Benzene, Cyclohexene, and Cyclohexane with the Surface of Titanium Dioxid (Rutil)  
Langmuir **4**, 147 (1988)
- [73] Suda, Y; Nagao, M.:  
Adsorption of Organic Molecules on Titanium Dioxide (Rutil) Surface  
J. Chem. Sc. Faraday Trans. I **83**, 1739 (1987)
- [74] Anpo, M.; Tomonari, M. Fox, M.A.:  
In situ photoluminescence of TiO<sub>2</sub> as a Probe of Photocatalytic Reactions  
J. Phys. Chem. **93**, 7300 (1989)
- [75] Herrmann, J.M.; Disdier, J.; Mozzanega, M.-N.; Pichat, P.:  
Heterogeneous Photocatalysis: In Situ Photoconductivity Study of TiO<sub>2</sub> during Oxidation of Isobutane into Acetone  
J. Catalysis; **60**, 309 (1979)
- [76] Pichat, P.; Herrmann, J.M.; Courbon, H.; Disdier, J.; Mozzanega, M.-N.:  
Photocatalytic Oxidation of Various Compounds over TiO<sub>2</sub> and Other Semiconductor Oxides, Mechanic Considerations  
Canad. J. of Chem. Engineering; **60**, 27 (1982)
- [77] Laborglaskatalog der Fa. Schott
- [78] Schaper, K.:  
Untersuchungen zur photokatalytischen Abgasreinigung  
Forschungsberichte VDI, Reihe **15**: Umwelttechnik, Nr. 145 (1995)
- [79] Keitz, H.A.E.:  
Lichtbrechungen und Lichtmessungen  
Philips Technische Bibliothek (1967)

- [80] Majewski, W.A.; Ambs, J.L.; Bickel, K.:  
Nitrogen Oxides Reaction in Diesel Oxidation Catalyst  
SAE, 950374, (1995)
- [81] Wayne, P.P.:  
Principles and Applications of Photochemistry  
Oxford University Press (1988)
- [82] Kantscheva, M. M.; Bushev, V. Ph.; Hadjiivanov, K. I.:  
Nitrogen Dioxid Adsorption on Deuteroylated Titania (Anatase)  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. **88**, 20, 3087 (1992)
- [83] Ramis, G.; Busca, G; Lorenzelli; V.; Forzatti, P.:  
Fourier Transform Infrared Study of the Adsorption and Coadsorption of Nitric  
Oxide, Nitrogen Dioxide and Ammonia on TiO<sub>2</sub> Anatase  
Applied Catalysis **64**, 243 (1990)
- [84] Pichat, P.; Herrmann, J.-M.; Disdler, J.; Mozzanega, M.-N.:  
Photocatalytic Oxidation of Propen over Various Oxides of 320 K. Selektivty  
J. Phys. Chem. **83**, 24, 3123 (1979)
- [85] Anpo, M.; Chia K.; Tomonari, M.; Coluccia, S.:  
Photocatalysis on Native and Platinum-Loaded TiO<sub>2</sub> and ZnO Catalysts - Origin of  
Different Reactivities on Wet and Dry Metal Oxides-  
Bull. Chem. Soc. Jpn. **64**, 543 (1991)
- [86] Sasaki, M.; Hamada, H.; Kintaichi, Y.; Ito, T.:  
Sulfate-promotes Metal Oxide Catalysts of the Selektive Reduction of Nitrogen  
Monoxide by Propane in Oxygen-rich Atmosphere  
Chemistry Letters 2179 (1991)
- [87] Kintaichi, Y.; Hamada, H.; Tabata, M. Sakaki, M.; Ito, T.:  
Selektive Reduction of Nitrogen Monoxides with Hydrocabones over Solid Acid  
Catalysts in Oxygen-rich Atmospheres  
Catalysis Letters **6**, 239 (1990)
- [88] Formenti, M.; Juiller, F.; Meriaudeau, P.; Teichner, S.J.:  
Heterogeneous Photocatalysis for Partial Oxidation of Paraffins  
Chem. Technol. **1**, 680 (1971)
- [89] Smith, C. G.; Lewin, G.:  
Free Molecular Conductance of cylindrical Tube with Wall Sorption  
Vacuum science and technic **3** 3 (1965) 92

- [90] Kennard, E. H.:  
Kinetic Theory of Gas With an Introduction to Statistical Mechanics;  
McGraw-Hill Book, New York and London, 302 (1938)
- [91] Nicolella, C.; Rovatti, M.:  
Mathematical Modelling of Monolith Reactors for Photocatalytic Oxidation of Air  
Contaminants  
Chemical Engineering Journal **69**, 119 (1998)

## Kapitel 10

### Symbolverzeichnis

$\lambda$	Wellenlänge
$E_g$	Energie der Bandlücke des Halbleiters
$h$	Planck'sche Wirkungsquantum
$c$	Lichtgeschwindigkeit
$p$	Druck
$p_0$	Sättigungsdruck
$n$	adsorbierte Stoffmenge pro Zeit
$n^0$	adsorbierte Stoffmenge einer Monoschicht auf der Oberfläche
$C$	Konstante
$\sigma$	Oberflächenspannung
$V_m$	Molvolumen
$R$	Gaskonstante
$T$	Temperatur
$r_p$	Porenradius
$\Delta G$	Gipps-Enthalpie
$\Delta H$	Reaktionsenthalpie (mit Index „°“ bezogen auf Standardbedingungen)
$\Delta S$	Reaktionsentropie
$E_a$	Aktivierungsenergie
$\theta_i$	Bedeckungsgrad der Komponente i
$\theta_0$	Anteil der freien Adsorptionsplätze
$n_1$	Zahl an physisorbierte NO-Moleküle
$\tilde{n}$	Anzahl der verfügbaren Adsorptionsplätze
$b, b_i$	Adsorptionskonstante
$N_{11}, N_{12}, N_{13}$	Zahl an photoadsorbierte Molekülpaare

$\alpha_i$	Adsorptionskoeffizient der photoassistierten Adsorption
$\beta_i$	Koeffizient für die thermische Desorption
$\gamma_i$	Koeffizient für die photoinduzierte Desorption
$\chi_i, \chi'_i$	Faktoren der Kalibrierung des Massenspektrometers
$I_i$ [A]	Ionenstrom des Gases mit der Masse $i$
$c_i$	Konzentration des Gases $i$ am Reaktorausgang
$c_i^0$	Konzentration des Gases $i$ am Reaktoreingang
$c$	Gesamtgaskonzentration
$c_{Ph}$	Photonenkonzentration
$\dot{n}_i$	Stoffmengenstrom der Komponente $i$
$\dot{V}$	Volumenstrom
$x_i^0$	Molenbruch der Komponente $i$ am Reaktoreingang
$x_i$	Molenbruch der Komponente $i$ am Reaktorausgang
$U$	Umsatz des Edukts $i$
$S_i$	Produktselektivität
$V_R$	Reaktorvolumen
$\nu_{ij}$	Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente $i$ in der Reaktion $j$
$r_{NO}$	Geschwindigkeit des NO-Verbrauchs
$r_{C_3H_6}$	Geschwindigkeit des $C_3H_6$ -Verbrauchs
$r_{ox}$	Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation von NO zu $NO_2$
$r_{red}$	Reduktion von NO
$k_{ox}$	Geschwindigkeitskonstante der NO-Oxidation
$k_{red}$	Geschwindigkeitskonstante der NO-Reduktion
$t$	Zeit
$F(t)$	Verweilzeitsummenfunktion
$\tau$	Verweilzeit
$I, I_0$	Lichtintensität
$E$	Beleuchtungsintensität
$d$	Durchmesser
$L$	Strahlungsdichte
$S$	Oberfläche
$A_i, B_i$	Zusammengefaßte Adsorptionsparameter
$\phi, \phi_0$	Photonenzahl
$y$	Verhältnis zwischen Längenkoordinate und Radius eines Zylinders
$r$	Radius eines Zylinders (Monolithkanals)

---

$z$	Längenmaß eines Zylinders (Monolithkanals)
$w_1$	Photonenanteil der über eine Kanallänge an die Oberfläche trifft
$w_2$	Wahrscheinlichkeit der Photonen an die Oberfläche zu treffen
$h(y)$	örtliche Dichteverteilung von Photonen in einem Monolithkanal
$\bar{u}$	mittlere Strömungsgeschwindigkeit

## A Anhang

### A.1 Verwendete Gase

Für die Kalibrierung der Analyse und als Reaktionsgas wurden Gase aus handelsüblichen Stahlflaschen mit den folgenden Konzentrationen bzw. Reinheitsgraden verwendet:

Stickstoffmonoxid	2313,0 ppm NO / 9ppm NO <sub>2</sub> / Rest N <sub>2</sub>
Stickstoffdioxid	2000 ppm NO <sub>2</sub> / 21 Vol-% O <sub>2</sub> / Rest N <sub>2</sub>
Distickstoffmonoxid	967,2 ppm N <sub>2</sub> O / Rest N <sub>2</sub>
Kohlendioxid	Reingas 4.5
Kohlenmonoxid	2330 ppm CO / Rest N <sub>2</sub>
Sauerstoff	19,9 Vol-% O <sub>2</sub> / Rest N <sub>2</sub>
Propen	2870 ppm C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> / Rest N <sub>2</sub>
	2850 ppm C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> / Rest synth. Luft
Stickstoff	Reingas 5.0

### A.2 Spektrale Empfindlichkeit des Sensor-Moduls Typ H4103 der Fa. HAMAMATSU

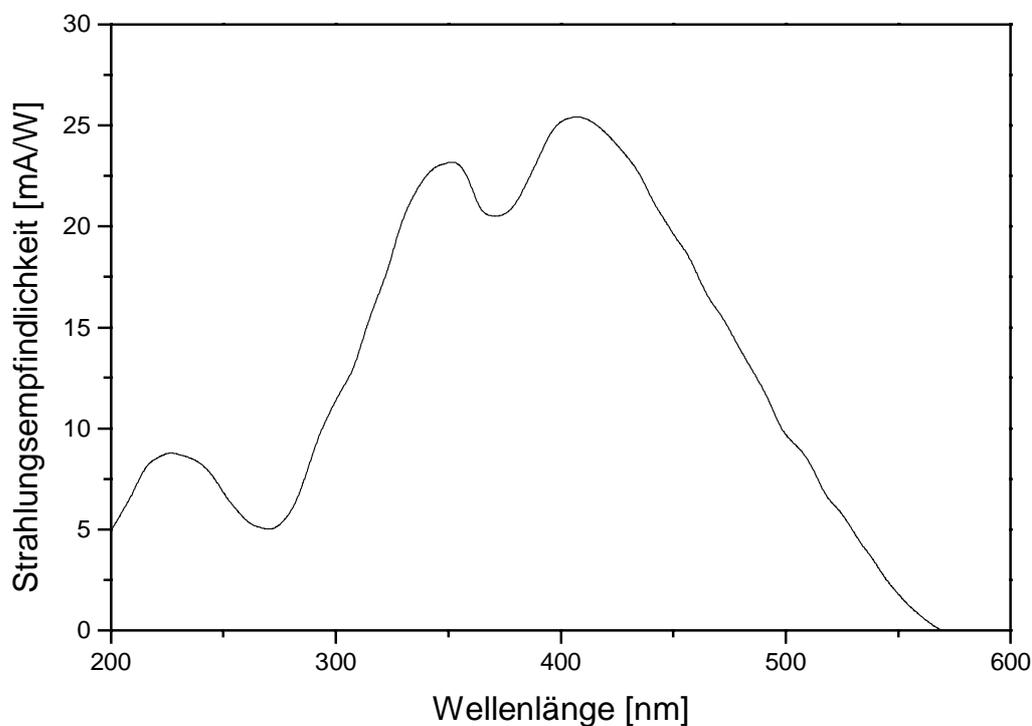


Abb. A1: Spektrale Empfindlichkeit des UV-Sensormoduls des Typs H4103 der Fa. HAMAMATSU

### A.3 Tabellen der Meßwerte

**Reaktionssystem: NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>**  
**(Platten-Photoreaktor mit Abgasrückführung)**

Tab.1: Reaktionsbedingung:  $x_{O_2}=0,06$ , Lampentyp HPA 400S (400 W),  $T= 473$  K,  
 $\dot{V}= 250$  ml/min,  $3,1$  mg/cm<sup>2</sup> TiO<sub>2</sub>.

$r_{NO}$ mmol cm <sup>3</sup> min	$X_{NOx}^0 - X_{NOx}$	$X_{NO}^0$	$X_{NO}$	$X_{NO_2}^0$	$X_{NO_2}$
7,59E-5	2,8E-5	7,2E-5	4E-6	4,5E-5	8,5E-5
2,23E-4	7,3E-5	2,09E-4	9E-6	4E-5	1,67E-4
2,86E-4	1,07E-4	2,73E-4	1,7E-5	7,1E-5	2,2E-4
3,76E-4	1,07E-4	3,86E-4	4,9E-5	6,3E-5	2,93E-4
4,48E-4	1,22E-4	4,65E-4	6,4E-5	8,2E-5	3,61E-4
4,6E-4	1,28E-4	6,31E-4	2,19E-4	1,26E-4	4,1E-4
4,64E-4	1,35E-4	9,53E-4	5,37E-4	1,97E-4	4,78E-4
4,83E-4	1,38E-4	0,00106	6,28E-4	2,07E-4	5,02E-4
4,88E-4	1,27E-4	0,00111	6,74E-4	2,46E-4	5,56E-4
5,04E-4	1,25E-4	5,81E-4	1,29E-4	6,9E-5	3,96E-4
5,04E-4	1,3E-4	8,96E-4	4,44E-4	1,65E-4	4,87E-4
5,06E-4	1,45E-4	8,1E-4	3,57E-4	1,42E-4	4,5E-4
5,06E-4	1,26E-4	7,25E-4	2,72E-4	1,37E-4	4,64E-4

Tab.2: Reaktionsbedingung:  $x_{O_2}=0,06$ , Lampentyp Ultratech 150 (150 W),  $T= 473$  K,  
 $\dot{V}= 250$  ml/min,  $3,1$  mg/cm<sup>2</sup> TiO<sub>2</sub>.

$r_{NO}$ mmol cm <sup>3</sup> min	$X_{NOx}^0 - X_{NOx}$	$X_{NO}^0$	$X_{NO}$	$X_{NO_2}^0$	$X_{NO_2}$
1,22E-4	4,7E-5	1,22E-4	1,3E-5	0	6,2E-5
1,52E-4	5,6E-5	1,68E-4	3,2E-5	1E-5	9E-5
2,08E-4	6,5E-5	2,28E-4	4,2E-5	2E-5	1,41E-4
2,3E-4	7,1E-5	2,63E-4	5,7E-5	6E-6	1,41E-4
2,51E-4	6,5E-5	3,08E-4	8,3E-5	1E-5	1,7E-4
2,58E-4	7,5E-5	8,79E-4	6,48E-4	1,25E-4	2,81E-4
2,69E-4	8E-5	0,00109	8,5E-4	9,1E-5	2,52E-4
2,79E-4	7E-5	3,98E-4	1,48E-4	3E-5	2,1E-4
2,8E-4	8,6E-5	6,73E-4	4,22E-4	0	1,65E-4
2,85E-4	6,4E-5	5,43E-4	2,88E-4	4E-5	2,31E-4
2,86E-4	7,9E-5	4,59E-4	2,03E-4	3,9E-5	2,16E-4
2,97E-4	8,1E-5	3,78E-4	1,12E-4	1,1E-5	1,96E-4

Tab.3: Reaktionsbedingungen:  $x_{O_2}=0,06$ , Lampentyp D2 (70 W),  $T= 473$  K,  
 $\dot{V}= 250$  ml/min,  $3,1$  mg/cm<sup>2</sup> TiO<sub>2</sub>.

$r_{NO}$ mmol cm <sup>3</sup> min	$X_{NO_x}^0 - X_{NO_x}$	$X_{NO}^0$	$X_{NO}$	$X_{NO_2}^0$	$X_{NO_2}$
1,06E-4	6,2E-5	1,3E-4	3,5E-5	0	3,3E-5
1,23E-4	6,4E-5	1,63E-4	5,3E-5	0	4,6E-5
1,38E-4	6,4E-5	8,64E-4	7,4E-4	9E-5	1,5E-4
1,46E-4	6,4E-5	7,14E-4	5,83E-4	5,7E-5	1,24E-4
1,52E-4	6,7E-5	2,74E-4	1,38E-4	0	6,9E-5
1,56E-4	7,5E-5	2,23E-4	8,3E-5	0	6,5E-5
1,56E-4	5,5E-5	3,63E-4	2,23E-4	0	8,5E-5
1,56E-4	6,5E-5	5,44E-4	4,04E-4	2,4E-5	9,9E-5
1,6E-4	5,5E-5	3,66E-4	2,23E-4	0	8,8E-5
1,62E-4	5,6E-5	5,03E-4	3,58E-4	2,1E-5	1,1E-4
1,63E-4	6,6E-5	4,64E-4	3,18E-4	1,5E-5	9,5E-5
1,73E-4	7,5E-5	3,18E-4	1,63E-4	5E-6	8,5E-5
1,84E-4	6E-5	4,29E-4	2,64E-4	4E-6	1,09E-4
1,85E-4	5,9E-5	4,69E-4	3,03E-4	0	1,07E-4
7,25E-5	4,1E-5	7,8E-5	1,3E-5	0	2,4E-5

Tab.4: Reaktionsbedingungen:  $x_{O_2}=0,06$ , Lampentyp D2 (35 W),  $T= 473$  K,  
 $\dot{V}= 250$  ml/min,  $3,1$  mg/cm<sup>2</sup> TiO<sub>2</sub>.

$r_{NO}$ mmol cm <sup>3</sup> min	$X_{NO_x}^0 - X_{NO_x}$	$X_{NO}^0$	$X_{NO}$	$X_{NO_2}^0$	$X_{NO_2}$
1,02E-4	3,8E-5	3,09E-4	2,18E-4	0	5,3E-5
5,58E-5	2,9E-5	1,02E-4	5,2E-5	0	2,1E-5
6,25E-5	3,7E-5	7,81E-4	7,25E-4	5,2E-5	7,1E-5
6,36E-5	3,2E-5	1,45E-4	8,8E-5	0	2,5E-5
6,47E-5	3,8E-5	0,00115	0,00109	1,43E-4	1,63E-4
6,58E-5	3,4E-5	3,89E-4	3,3E-4	2E-6	2,7E-5
7,03E-5	3,8E-5	9,43E-4	8,8E-4	9,5E-5	1,2E-4
7,14E-5	4,3E-5	2,44E-4	1,8E-4	1,9E-5	4E-5
7,7E-5	3,9E-5	3,09E-4	2,4E-4	1,1E-5	4,1E-5
7,7E-5	4,4E-5	5,02E-4	4,33E-4	2,3E-5	4,8E-5
8,26E-5	3,3E-5	5,15E-4	4,41E-4	2,3E-5	6,4E-5
8,7E-5	2,9E-5	5,96E-4	5,18E-4	2,8E-5	7,7E-5
8,82E-5	4,2E-5	2,13E-4	1,34E-4	0	3,7E-5
8,93E-5	2,8E-5	4,69E-4	3,89E-4	1,2E-5	6,4E-5
9,04E-5	3,5E-5	4,18E-4	3,37E-4	7E-6	5,3E-5
9,6E-5	3,7E-5	3,73E-4	2,87E-4	0	4,9E-5

Tab.5: Reaktionsbedingungen:  $x_{O_2}=0,06$ , Lampentyp HPA 400S (400 W),  $T= 373$  K,  
 $\dot{V}= 250$  ml/min,  $3,1$  mg/cm<sup>2</sup> TiO<sub>2</sub>.

$r_{NO}$ mmol cm <sup>3</sup> min	$X_{NO_x}^0 - X_{NO_x}$	$X_{NO}^0$	$X_{NO}$	$X_{NO_2}^0$	$X_{NO_2}$
1,15E-4	3E-5	1,03E-4	0	4E-5	1,13E-4
1,28E-4	3,4E-5	0,00103	9,13E-4	2,28E-4	3,09E-4
1,29E-4	3,5E-5	9,25E-4	8,09E-4	2,24E-4	3,05E-4
1,34E-4	3E-5	7,02E-4	5,82E-4	1,48E-4	2,38E-4
1,45E-4	3,5E-5	7,94E-4	6,64E-4	1,55E-4	2,5E-4
1,62E-4	5,5E-5	6,24E-4	4,79E-4	1,3E-4	2,2E-4
1,72E-4	4,1E-5	5,53E-4	3,99E-4	9,7E-5	2,1E-4
1,81E-4	5E-5	1,76E-4	1,4E-5	6,1E-5	1,73E-4
1,84E-4	6,5E-5	4,53E-4	2,88E-4	9,6E-5	1,96E-4
1,94E-4	4E-5	2,87E-4	1,13E-4	5,6E-5	1,9E-4
2,04E-4	4,6E-5	3,64E-4	1,81E-4	8E-5	2,17E-4

Tab.6: Reaktionsbedingungen:  $x_{O_2}=0,06$ , Lampentyp HPA 400S (400 W),  $T= 423$  K,  
 $\dot{V}= 250$  ml/min,  $3,1$  mg/cm<sup>2</sup> TiO<sub>2</sub>

$r_{NO}$ mmol cm <sup>3</sup> min	$X_{NO_x}^0 - X_{NO_x}$	$X_{NO}^0$	$X_{NO}$	$X_{NO_2}^0$	$X_{NO_2}$
3,63E-4	1,04E-4	7,3E-4	4,05E-4	1,38E-4	3,59E-4
3,64E-4	8E-5	6,44E-4	3,18E-4	1,14E-4	3,6E-4
3,83E-4	1,04E-4	4,61E-4	1,18E-4	8,7E-5	3,26E-4
1,86E-4	6,9E-5	1,76E-4	9E-6	5E-5	1,48E-4
3,95E-4	1,03E-4	5,47E-4	1,93E-4	1,03E-4	3,54E-4
3,2E-4	6,3E-5	9,59E-4	6,72E-4	2,06E-4	4,3E-4
3,5E-4	1,03E-4	3,58E-4	4,4E-5	8,1E-5	2,92E-4
8,7E-5	1,7E-5	7,8E-5	0	4,6E-5	1,07E-4
2,8E-4	9,8E-5	2,72E-4	2,1E-5	6,3E-5	2,16E-4
3,19E-4	6,9E-5	7,99E-4	5,13E-4	1,6E-4	3,77E-4
3,38E-4	7,5E-5	8,62E-4	5,59E-4	1,89E-4	4,17E-4

Tab.7: Reaktionsbedingungen:  $x_{O_2} \leq 0,08$ , Lampentyp HPA 400S (400 W),  $T = 423$  K,  
 $\dot{V} = 250$  ml/min,  $3,1$  mg/cm<sup>2</sup> TiO<sub>2</sub>.

$r_{NO}$ mmol cm <sup>3</sup> min	$X_{NOx}^0 - X_{NOx}$	$X_{O_2}$	$X_{NO}^0$	$X_{NO}$	$X_{NO_2}^0$	$X_{NO_2}$
1,34E-4	4,9E-5	3,86E-3	6,16E-4	4,96E-4	0	7,1E-5
1,35E-4	5,4E-5	2,81E-3	9,26E-4	8,05E-4	0	6,7E-5
1,41E-4	6,1E-5	2,86E-3	9,25E-4	7,99E-4	0	6,5E-5
1,82E-4	1,12E-4	2,86E-3	6,6E-4	4,97E-4	1E-5	6,1E-5
3,68E-5	2,6E-5	4,13E-4	2,53E-4	2,2E-4	7E-6	1,4E-5
3,91E-5	2,6E-5	2,19E-4	2,57E-4	2,22E-4	0	9E-6
4,02E-5	2,5E-5	6,05E-4	2,53E-4	2,17E-4	0	1,1E-5
4,44E-4	1,09E-4	3,66E-2	6,02E-4	2,04E-4	0	2,89E-4
4,6E-4	1,28E-4	6E-2	6,31E-4	2,19E-4	1,26E-4	4,1E-4
4,64E-4	1,35E-4	6E-2	9,53E-4	5,37E-4	1,97E-4	4,78E-4
4,66E-4	1,29E-4	5,8E-2	9,05E-4	4,87E-4	6E-5	3,49E-4
4,87E-4	1,26E-4	6E-2	0,00111	6,74E-4	2,46E-4	5,56E-4
4,88E-4	1,38E-4	8E-2	8,62E-4	4,25E-4	1,12E-4	4,11E-4
6,03E-5	2,6E-5	8,14E-4	2,6E-4	2,06E-4	0	2,8E-5
5,04E-4	1,3E-4	6E-2	8,96E-4	4,44E-4	1,65E-4	4,87E-4
6,58E-5	2,1E-5	1,4E-3	2,65E-4	2,06E-4	0	3,8E-5
8,15E-5	4,3E-5	1,88E-3	2,6E-4	1,87E-4	0	3E-5
8,37E-5	5,1E-5	1,4E-3	9,26E-4	8,51E-4	0	2,4E-5
8,59E-5	2,7E-5	2,86E-3	2,61E-4	1,84E-4	0	5E-5

**Reaktionssystem: NO/O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>**  
**(Platten-Photoreaktor mit Abgasrückführung)**

**Tab.8:** Reaktionsbedingungen:  $x_{O_2} = 0,06$ , Lampentyp HPA 400S (400 W),  $T = 473$  K,  
 $\dot{V} = 250$  ml/min,  $3,1$  mg/cm<sup>2</sup> TiO<sub>2</sub>.

$r_{C_3H_6}$ mmol cm <sup>3</sup> min	$r_{NO}$ mmol cm <sup>3</sup> min	$x_{C_3H_6}$	$x_{NO}$	$x_{NO_x^0} - x_{NO_x}$	$S_{N_2O}$	$S_{CO}$	$S_{CO_2}$
1,38E-3	5,86E-4	1E-4	4,03E-4	5,25E-4	0,23	0,10	0,95
4,98E-4	2,72E-4	1,1E-3	3,98E-4	2,44E-4	0,06	0,11	0,58
1,21E-3	5,46E-4	5,2E-5	4,29E-4	4,89E-4	0,27	0,11	0,96
9,89E-4	5,14E-4	4,4E-5	4,61E-4	4,61E-4	0,26	0,11	1,01
3,31E-4	2,58E-4	1,31E-3	4,11E-4	2,31E-4	0,09	0,15	0,85
3,15E-4	2,6E-4	1,39E-3	4,07E-4	2,33E-4	0,09	0,16	0,88
1,4E-3	5,74E-4	1,41E-4	4,08E-4	5,14E-4	0,21	0,10	0,92

**Reaktionssystem: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>**  
**(Platten-Photoreaktor mit Abgasrückführung)**

**Tab.9:** Reaktionsbedingungen:  $x_{O_2} = 0,06$ , Lampentyp HPA 400S (400 W),  $T = 473$  K,  
 $\dot{V} = 250$  ml/min,  $3,1$  mg/cm<sup>2</sup> TiO<sub>2</sub>.

$r_{C_3H_6}$ mmol cm <sup>3</sup> min	$x_{C_3H_6}$	$S_{CO}$	$S_{CO_2}$
2,2E-4	1,2E-5	1,32E-1	6,26E-1
4,3E-4	2,3E-5	1,14E-1	6,42E-1
6,5E-4	2,6E-5	1,28E-1	6,37E-1
5,5E-4	1,01E-3	1,93E-1	9,24E-1
3,14E-4	1,31E-3	1,64E-1	6,55E-1
8,37E-5	1,68E-3	1,12E-1	6,3E-1
8,67E-4	4,2E-5	1,48E-1	6,54E-1
1,03E-4	6E-6	1,49E-1	9,2E-1
1,21E-3	5,4E-5	1,46E-1	6,2E-1
1,37E-3	6E-5	1,34E-1	9,6E-1
1,5E-3	7,5E-5	1,38E-1	6,05E-1
1,72E-3	9,6E-5	1,35E-1	5,93E-1

**Reaktionssystem: NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub>  
(Monolith-Photoreaktor)**

Tab.10: Reaktionsbedingungen: 6 Vol-% O<sub>2</sub>, Lampentyp D2 (35 W), T= 473 K,  $\dot{V}$ = 130 ml/min, 2,55 mg/cm<sup>2</sup> TiO<sub>2</sub> und 0,26 mg/cm<sup>2</sup> SiO<sub>2</sub>.

$C_{NO}^0$ [ppm]	$C_{NO_2}^0$ [ppm]	$C_{NO_2}^0 - C_{NO_2}$ [ppm]	$C_{NO}^0 - C_{NO}$ [ppm]	$C_{NO_x}^0 - C_{NO_x}$ [ppm]
0	0	0	0	0
90	15	8	25	16
119	18	6	45	39
270	20	10	43	33
492	26	15	53	46
582	30	11	40	35
674	35	4	60	53
929	44	6	57	47

**Reaktionssystem: NO/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub>  
(Monolith-Photoreaktor)**

Tab.11: Reaktionsbedingungen: 6 Vol-% O<sub>2</sub>, 300 ppm NO, Lampentyp D2 (35 W), T= 473 K,  $\dot{V}$ = 130 ml/min, 2,55 mg/cm<sup>2</sup> TiO<sub>2</sub> und 0,26 mg/cm<sup>2</sup> SiO<sub>2</sub>.

$C_{C_3H_6}^0$ [ppm]	$C_{NO_x}^0 - C_{NO_x}$ [ppm]	$C_{C_3H_6}^0 - C_{C_3H_6}$ [ppm]
0	24	0
135	146	99
182	170	126
319	159	140
430	117	120
545	112	100
618	111	121
928	98	121
1276	94	140

**Tab.12:** Temperaturabhängigkeit des Umsatzverhaltens  
 Reaktionsbedingungen: 6 Vol-% O<sub>2</sub>, 300 ppm NO, Lampentyp D2 (35 W),  
 $\dot{V} = 130$  ml/min, 2,55 mg/cm<sup>2</sup> TiO<sub>2</sub> und 0,26 mg/cm<sup>2</sup> SiO<sub>2</sub>.

T [K]	c <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> <sup>0</sup> = 100ppm		c <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> <sup>0</sup> = 300ppm	
	U <sub>NO<sub>x</sub></sub> [%]	U <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> [%]	U <sub>NO<sub>x</sub></sub> [%]	U <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> [%]
323	77	41	64	80
373	79	105	101	203
423	117	111	162	240
473	135	120	200	211

**Reaktionssystem: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub>  
 (Monolith-Photoreaktor)**

**Tab.13:** Reaktionsbedingungen: 6 Vol-% O<sub>2</sub>, Lampentyp D2 (35 W), T= 473 K,  
 $\dot{V} = 130$  ml/min, 2,55 mg/cm<sup>2</sup> TiO<sub>2</sub> und 0,26 mg/cm<sup>2</sup> SiO<sub>2</sub>.

c <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> <sup>0</sup> [ppm]	c <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> <sup>0</sup> - c <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> [ppm]
0	0
62	54
127	117
219	191
466	304
712	306
960	330