

**Untersuchungen zur Eignung
von TiO₂ zur
photokatalytischen Reinigung von Kraftfahrzeugabgasen**

Durch die naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Stefan de Buhr

geboren am 22. März 1969 in Bremerhaven

2005

Referent:

Prof. Dr. D. Hesse

Korreferent:

Prof. Dr. B. Hitzmann

Tag der mündlichen Prüfung:

05.08.2005

*Der gerade Weg ist der kürzeste,
aber es dauert meist am längsten,
bis man auf ihm zum Ziele gelangt.*

Georg Christoph Lichtenberg

&

*Es ist nicht wahr,
dass die kürzeste Linie immer die Gerade ist.*

Gotthold Ephraim Lessing

Danksagung:

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2001 bis Juni 2005 am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Prof. Dr. D. HESSE angefertigt. Ihm möchte ich an dieser Stelle für die gebotene Arbeitsmöglichkeit und für die zahlreichen sehr interessanten und hilfreichen Diskussionen, sowie seinem Interesse an dem Projekt herzlich danken.

Herrn Prof. Dr. B. HITZMANN gilt mein Dank für die Bereitschaft das Korreferat zu übernehmen.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Dr. D. HESSE, insbesondere den „Eisernen“ MINA FINGER, FABIAN FISCHER, GERNOT HÖHNE und ANDREAS HAEGER danke ich für die gute Zusammenarbeit und das entspannte Arbeitsklima. Letzterem danke ich besonders für die theoretischen Exkursionen. Mein besonderer Dank gilt den „Ehemaligen“ Dr. NIELS „BREZEL“ BREDEMEYER, Dr. OLAF „OTTI“ KLEINSCHMIDT und Dr. MATTHIAS SCHELLER für die tolle Unterstützung während der schwierigen Anfangsphase.

Dem Team aus der Feinmechanik-Werkstatt, unter Leitung von Herrn WILHELM BEHNSEN, danke ich für die zahlreichen schnell ausgeführten Arbeiten und die guten Ideen rund um den Messplatz.

HANS-F. PLACKE möchte ich für die lebenswichtigen Cappuccino-Diskussionsrunden und für seine tatkräftige Hilfe rund um diese Arbeit herzlich danken.

Und mehr als Dank gilt meinen Eltern MONIKA und GERHARD DE BUHR, für ihre Unterstützung und Geduld, ohne die mir mein Studium und meine Promotion niemals möglich gewesen wäre.

VILMA, dir danke ich für deine tolle moralische und persönliche Unterstützung bei dieser Arbeit besonders in schweren Stunden.

Abstract

Tests for the suitability of TiO₂ to the photocatalytic cleaning of motor vehicle exhaust fumes

Within the scope of this work the use of a photocatalyst on the basis of titanium dioxide for elimination from NO_x of motor vehicle exhaust gases has been investigated. The tests have been carried out under realistic conditions and according to the standards.

In order to carry out the experiments, a test bench as well as a system for coating of the monolithic carriers used was designed and carried out.

The set-up was used to check the usability of the reactor. For this purpose tests were carried out a gas mixture of NO/propane/air. The measurements showed that the system was suitable for the use.

The influence of space velocity, light intensity and coating procedure on the conversion rate of NO_x reduction and hydrocarbon oxidation was investigated.

It turned out that the illumination of the inner surface of the monolithic carriers is restricted to a region near the entrance of the channels.

Coated monoliths were tested before and after the use at a test bench for engine tests. While the photocatalyst do not show any activity during the testing at the test bench for engine tests there is still a catalytic activity of this used catalyst to measure with the experimental setup.

In order to interpret this surprising result, experiments were performed at the experimental set-up with gas mixtures containing NO/propane/air,/water and NO/propane/air,/acetone.

The results show that water can decrease the reaction rate by a factor of two only. Acetone in small amounts is helpful for the NO_x reduction and works as a good reducing agent. In high concentrations it reduces the surface of the catalyst.

One main influence however is the low concentration of hydrocarbon compared with the high amount of NO_x in the diesel exhaust gas.

Keywords: diesel exhaust after treatment, photo catalysis, titanium dioxide, NO_x reduction

Abstrakt:

Untersuchungen zur Eignung von TiO₂ zur photokatalytischen Reinigung von Kraftfahrzeugabgasen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen zum Einsatz eines Photokatalysators auf Basis von Titandioxid zur Entfernung von NO_x aus Kraftfahrzeugabgasen unter realistischen Bedingungen und Maßstäben durchgeführt.

Zur Durchführung der Untersuchungen wurde ein Synthesegasprüfstand und ein System zur Beschichtung der verwendeten monolithischen Träger entworfen und aufgebaut.

An dem Synthesegasprüfstand wurden zunächst die Brauchbarkeit des Reaktors für hohe Volumenströme überprüft. Dazu wurden Messungen mit dem System NO/Propan/Luft durchgeführt, bei denen das System seine grundsätzliche Eignung für den Einsatz bei hohen Volumenströmen zeigte.

Außerdem wurden Überlegungen zu Raumzahlen und Beschichtungen angestellt und mit einem einfachen Modell die Lichtverteilung im Monolithen simuliert und mit Messergebnissen verglichen. Es stellte sich heraus, dass die inhomogene und unzureichende Lichtverteilung das größte Hindernis beim Einsatz von monolithischen Trägern ist.

Es wurden beschichtete Monolithen vor und nach der Nutzung am Motorprüfstand auf ihre Funktion und Leistung getestet. Dabei zeigten die am Motorprüfstand inaktiven Katalysatoren bei der nachfolgenden Testmessung am Synthesegasprüfstand das gewohnte Verhalten, wenn auch mit eingeschränkter Leistung.

Um Lösungsansätze zur Klärung dieses Problems zu finden, wurde das synthetische Abgas stärker an reale Diesellabgase angepasst, indem Flüssigkeiten wie Wasser und Aceton zu dosiert wurden. Außerdem erfolgten Messungen mit geringen Propan- und hohen Stickoxid-Anteilen. Es zeigte sich, dass eine Kombination aus mehreren Faktoren, wie Wasser, hohe NO-Konzentrationen und wenig Reduktionsmittel die NO_x-Reduktion stark hemmen.

Stichworte: Abgasnachbehandlung, Photokatalyse, Titandioxid, NO_x-Reduktion

Inhaltsverzeichnis:

1 Einleitung	1
2 Zielsetzung dieser Arbeit	9
3 Theoretischer Hintergrund	10
3.1 Entstehung von Dieselaabgas und seine Zusammensetzung	10
3.1.1 Der Verbrennungsprozess	11
3.1.2 Die Zusammensetzung von Dieselaabgasen	12
3.1.2.1 Kohlenwasserstoffe	13
3.1.2.2 Kohlenmonoxid	15
3.1.2.3 Kohlendioxid	15
3.1.2.4 Schwefeldioxid	18
3.1.2.5 Partikel	19
3.1.2.6 Stickstoffoxide	21
3.2 Möglichkeiten zur Abgasminderung bei Dieselmotoren	27
3.2.1 Innermotorische Maßnahmen und Abgasrückführung	27
3.2.2 Abgasnachbehandlungssysteme	29
3.2.2.1 Oxidationskatalysatoren	29
3.2.2.2 Partikelreduktion	32
3.2.2.3 Stickoxidreduktion	33
<i>SNCR</i>	35
<i>SCR</i>	35
<i>DeNO_x, H-SCR</i>	37
<i>NO_x-Speicherkatalysatoren (NSR)</i>	38
<i>Zusammenfassung</i>	39
3.3 Photokatalyse: Grundlagen, TiO ₂ , ausgewählte Zusammenhänge . . .	43
3.3.1 Titandioxid	44
3.3.1.1 Vorkommen und Herstellung	45
3.3.1.2. Kristallstruktur und physikalische Eigenschaften	46

3.3.2	Titandioxid als Photohalbleiter und Photokatalysator	48
3.3.3	Ausgewählte photokatalytische Reaktionen	53
3.3.3.1	Photokatalytische Kohlenwasserstoffoxidation an TiO ₂ - Oberflächen	53
3.3.3.2	Photokatalytische Oxidation von Aceton	56
3.3.3.3	Auswirkung von Wasser auf die photokatalytische Umsetzung	58
3.3.3.4	Die photokatalytische NO _x -Reduktion	60
	<i>Konzentrationsabhängigkeit</i>	63
	<i>Temperaturabhängigkeit</i>	65
	<i>Abhängigkeit von der Intensität des eingestrahnten Lichts</i>	66
	<i>Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Wellenlänge</i>	67
	<i>Zusammenfassung</i>	68
4	Experimenteller Teil	69
4.1	Auslegung eines Photokatalysators für den Einsatz im Pkw	70
4.2	Aufbau des verwendeten Photokatalysators	73
4.2.1	Aufbau des Tauschkatalysators	73
4.2.2	Der verwendete UV-Strahler	76
4.3	Beschreibung der verwendeten monolithischen Träger	81
4.3.1	Geometrische Daten der Monolithen	89
4.3.2	Ausleuchtung der Monolithen	84
	4.3.2.1 Messergebnisse	84
	4.3.2.2 Simulation der Eindringtiefe der Photonen	86
	4.3.2.3 Zusammenfassung der Simulations- und Messergebnisse	93
4.4	Beschichtung der Monolithen	94
	4.4.1 Beschreibung des verwendeten Titandioxids	95
	4.4.2 Beschichtungsverfahren	96
4.5	Aufbau des Synthesegasprüfstandes	98
4.6	Analytik	103
4.7	Durchführung der Messung	105

5	Messergebnisse und Diskussionen	108
5.1	Messungen unter Laborbedingungen. Das System Propan / Sauerstoff / NO	108
5.1.1	Messungen mit keiner, einer oder zwei Lampen unter Laborbedingungen	108
5.1.2	Die photokatalytische NO _x -Reduktion bei höheren Raumzahlen	114
5.1.3	Monolithen mit anderer Beschichtung	120
5.1.3.1	Mit Degussa P25 fremdbeschichteter Monolith (MAT002)	120
5.1.3.2	Mit Hombifine N fremdbeschichteter Monolith (MAT003)	122
5.1.4	Testläufe mit Katalysatoren nach ihrem Einsatz am Motorprüfstand	125
5.1.4.1	Messungen am Motorprüfstand	125
5.1.4.2	Überprüfung der Funktion des Photokatalysators am Synthesegasprüfstand nach dem Einsatz am Motorprüfstand	128
5.2	Abänderung des Laborsystems	133
5.2.1	Die Auswirkungen von Wasseranteilen auf die NO _x -Reduktion zu N ₂	134
5.2.2	Die Auswirkungen von Aceton auf die NO _x -Reduktion zu N ₂	142
5.2.3	Auswirkungen geringer Propan-Gehalte und hohen NO _x -Konzentrationen auf NO _x -Reduktion zu N ₂	148
5.2.3.1	Einfluss steigender Propan-Konzentrationen auf die NO _x -Reduktion in Gegenwart hoher Stickoxid-Konzentrationen	148
5.2.3.2	Verschiebung des NO zu NO ₂ -Verhältnisses durch einen vorgeschalteten Oxidationskatalysator	150
5.2.3.3	Zudosierung von Wasser in Anwesenheit NO _x und kleinen Kohlenwasserstoff-Konzentrationen	154
6	Zusammenfassung	157
	Abkürzungsverzeichnis	I
	Symbolverzeichnis	II
	Literaturverzeichnis	IV
	Anhang	XII

1. Einleitung und Problemstellung:

Das Automobil ist aus unserer modernen Gesellschaft nicht mehr weg zu denken. Dabei ist seine Stellung und das gesellschaftliche Image sehr widersprüchlich. Die Wertungen reichen vom heilbringenden Prestigeobjekt bis zur Verdammung als Verschmutzter der Umwelt und Verschwender von Ressourcen.

In welcher Position man dem Ganzen auch gegenüber stehen mag, man muss wohl eingestehen, dass das Automobil uns eine Mobilität gebracht hat, die kaum jemand missen möchte. Dies gilt um so mehr, wenn man aktuelle Entwicklungstrends beobachtet. Eine weite räumliche Trennung von Wohnen, Einkaufen, Freizeitgestaltung und Arbeit sorgte in den letzten Jahren für ein sprunghaftes Wachstum bei den Fahrleistungen aller Kraftfahrzeuge. So stieg in Deutschland im Zeitraum zwischen 1990 und 2002 die Gesamtfahrleistung um 37 Mrd. km auf ca. 629 Mrd. km an, was einer Steigerung von 6,2 % entspricht [1].

Noch problematischer sieht es beim Güterverkehr aus. Hier verzeichnete man im selben Zeitraum einen Anstieg der Lkw-Gesamtfahrleistungen von über 53,3 %. Eine sehr hohe Verfüg-

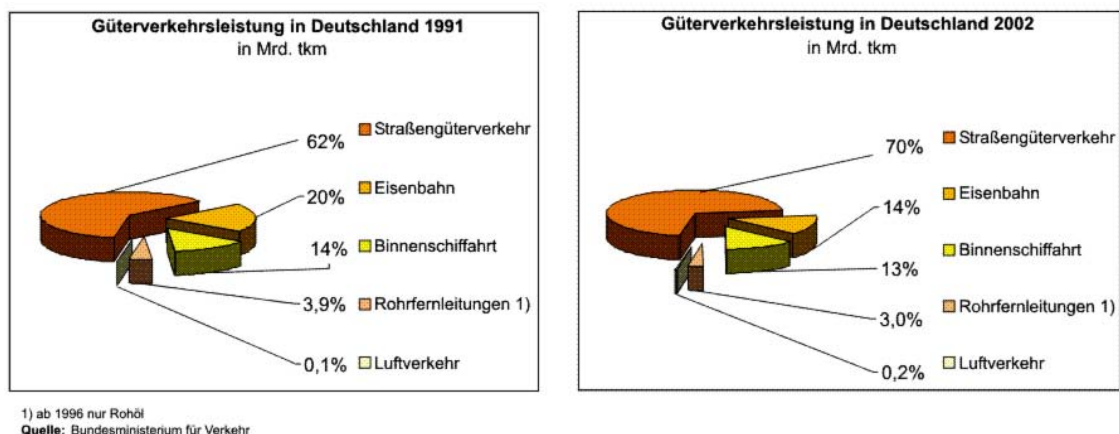


Abbildung 1: Güterverkehrsleistung in Deutschland. Darstellung der Jahre 1991 und 2002 [1].

barkeit sämtlicher Waren an jedem Ort zu jeder Zeit, Kostendruck und hohe Lagerkosten, sowie große regionale Unterschiede in den Produktionskosten führen dazu, dass immer mehr Güter über weite Strecken bewegt werden. Dabei gibt es zum LKW-Transport kaum Alternativen.

Die hohe Flexibilität beim Transport und ständig sinkende Kosten für die Auftraggeber, verursacht durch einen heftig geführten Preiskampf unter den Speditionen, führen dazu, dass der Anteil des Straßengüterverkehrs an der gesamten Güterverkehrsleistung (Abbildung 1) weiter zunimmt.

Dieser sprunghafte Anstieg im Bereich der Fahrleistungen der LKW ist für die Umwelt besonders problematisch, da diese pro gefahrenem Kilometer deutlich höhere Luftschadstoff- und Lärmemissionen verursachen als Pkw.

Neben den zurückgelegten Kilometern ist der Verbrauch pro Kilometer ein weiteres entscheidendes Kriterium für den erfolgten Schadstoffausstoß. Betrachtet man die Entwicklung des durchschnittlichen Kraftstoffverbrauchs bei Pkw, so muss man feststellen, dass in der Zeit von 1991 bis 2002 trotz erheblicher Fortschritte bei der Fahrzeugtechnik der durchschnittliche Verbrauch nur um 0,5 l auf 100 km gesunken ist [1]. Der Grund ist ein stetiger Zuwachs bei Gewicht und Leistung neu zugelassener Pkw. Ursache hierfür ist die Tendenz der Kunden zum Erwerb von höherwertigen und besser ausgestatteten Kraftfahrzeugen. Die Folge von z. B. Klimaanlage, aber auch den zahlreichen und sinnvollen neuen Sicherheitsausstattungen (Airbag, ESP, ABS u. a.) ist ein höheres Leergewicht.

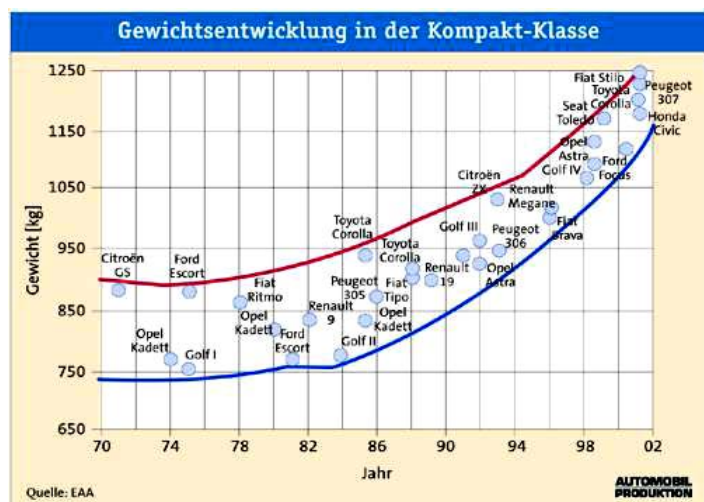


Abbildung 2: Gewichtsentwicklung in der Kompakt-Klasse[2].

Besonders gut lässt sich diese Tendenz bei den Volumenmodellen der Klein- und Kompakt-Klasse beobachten (Abbildung 2). Damit die Fahrdynamik nicht gemindert wird, muss das höhere Gewicht durch leistungsstärkere Motoren kompensiert werden. Gefördert wird dieser Trend zusätzlich durch ein steigendes Angebot des Automobilbaus an leistungsstarken Fahrzeugen, gepaart mit Marketingstrategien, die sehr auf Dynamik, Individualität und Freiheit ausgelegt sind.

Dennoch sank im Zeitraum zwischen 1991 und 2002 der Gesamtverbrauch im Personenverkehr von 47395 Mio. Liter um 4,7 % auf 45165 Mio. Liter. Fasst man allerdings den Kraftstoffverbrauch von Personen- und Güterverkehr zusammen, so stellt man fest, dass der Gesamtkraftstoffverbrauch im betrachteten Zeitraum um 5,9 % zunahm. Die Ursache für

diese Steigerung liegt in der Situation beim Güterverkehr. Hier stieg der Verbrauch von 15940 Mio. Liter in 1991 auf 21930 Mio. Liter in 2002. Dies entspricht einer Steigerung von 37,6 %, die durch die Einsparungen im Pkw-Verkehr nicht kompensiert werden.

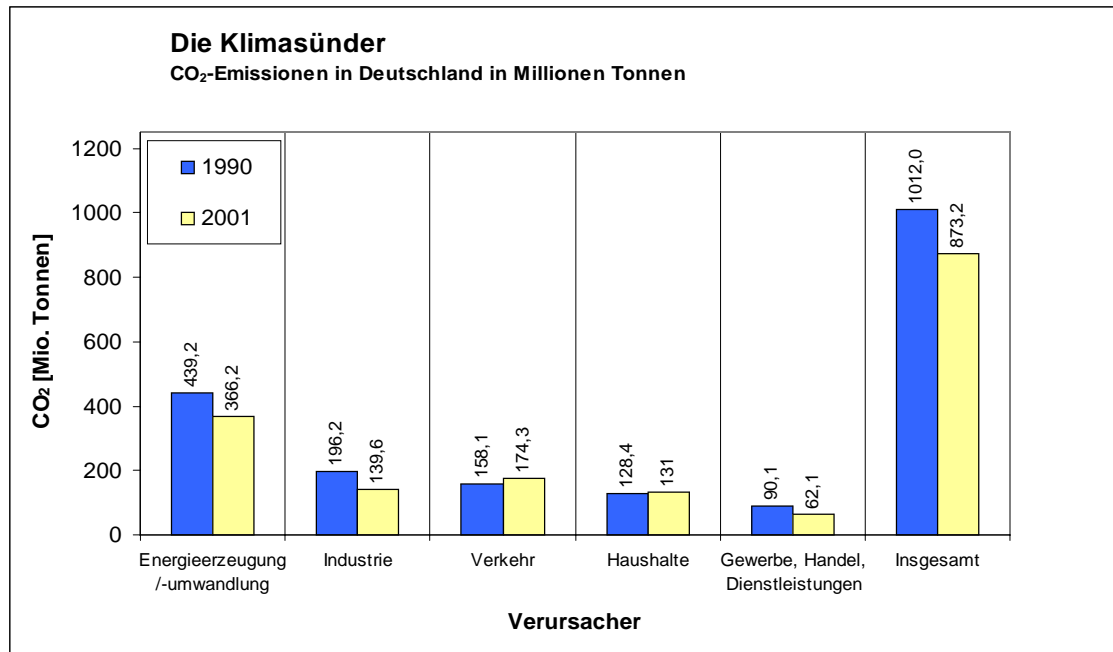


Abbildung 3: CO₂-Emissionen in der BRD in 1990 und 2001 aufgeführt nach Verursachern [5].

Schon jetzt spielt der Straßenverkehr bei der Erzeugung der Luftschadstoffe und Treibhausgase eine zentrale Rolle. So werden z. B. durch ihn 58 % der NO_x-, 28 % der VOC¹- und rund 20 % der CO₂-Emissionen (Abbildung 3) verursacht.

Allerdings werden nach Einschätzungen des Bundesministerium für Verkehr-, Bau- und Wohnungswesen die Verkehrsleistungen in den nächsten Jahren weiterhin deutlich steigen. Betrachtet man das Laisser-faire Szenario des BMVBW, so wird die Personenverkehrsleistung in 2015 um 22 % höher sein als 1997 [3]. Bei der Güterverkehrsleistung erwartet man in 2015 sogar eine Steigerung von 63 % zum Aufkommen von 1997.

Der Anteil des motorisierten Individualverkehrs wird sich bei diesem Szenario ohne Einleitung von Gegenmaßnahmen nur unwesentlich verringern und bei 80 % der Personenverkehrsleistung verbleiben.

Somit wird die Gesellschaft, obwohl schon mehr als 70 % des Kfz-Bestandes aus schadstoffarmen Kraftfahrzeugen besteht, durch den stetig wachsenden Kraftfahrzeugverkehr mit einer Reihe von Problemen konfrontiert, deren Lösung im Interesse einer nachhaltigen Entwick-

1 VOC: Volatile organic compounds (Leichtflüchtige organische Verbindungen)

lung mit erheblichen Kosten und Umstellungen verbunden sein wird.

Dazu gehören u. a. die Schädigung der Ökosysteme und der menschlichen Gesundheit durch Luftschadstoffemissionen, sowie die Emission von Klimagasen, insbesondere von CO₂.

Das Ziel muss also sein, die Emissionen soweit als möglich durch strukturelle und technische Maßnahmen zu reduzieren.

Schon seit längerem sind deshalb die nationalen Emissions-Höchstwerte für die Mitgliedsländer der EU festgelegt worden. So ist die Bundesrepublik Deutschland u. a. dazu verpflichtet folgende Schadstoffe bis 2010 auf einen Bruchteil der Menge in 1998 zu senken:

Schadstoff	Höchstwert 2010 [kt]	Stand 1998 [kt]	Senkung [%]
SO ₂	463	1290	63
NO _x	1051	1781	41
VOC	924	1725	45
NH ₃	413	632	35

Tabelle 1: Nationale Emissions-Höchstwerte für Deutschland im Vgl. zu 1998 [4].

Die Reduzierung typischer Treibhausgase wie CO₂, CH₄, N₂O und den Fluorchlorkohlenwasserstoffen wird durch das am 16.02.2005 in Kraft getretene Kyoto-Protokoll geregelt.

Darin verpflichtet sich die Bundesrepublik Deutschland u. a. den CO₂-Ausstoß bis 2012 auf einen Wert zu reduzieren, der um 21 % unterhalb der Ausstoßmenge von 1990 liegt.

Um der zentralen Rolle des Straßenverkehrs gerecht zu werden, werden sowohl neue, höhere Anforderungen an die Senkung der Schadstoffkonzentrationen in den Autoabgasen als auch an die Kraftstoffqualität gestellt. Für beides gibt es Richtlinien der Europäischen Kommission, die Euro-Normen.

Seit 1993 wurden in Europa schrittweise die 1972 beschlossenen Normen Euro I bis IV eingeführt. Orientierten sich die Grenzwerte der Abgasvorschriften der EU bis Euro II am technologisch umsetzbaren Standard, so war die Basis für die Normen Euro III und Euro IV das Ergebnis des so genannten Auto-Öl-Programms II, eines Forschungsprojektes, mit dem die Europäische Kommission gemeinsam mit der Automobil- und Mineralölindustrie kosteneffektive Lösungen zu finden suchte, um die Vorgaben für die Luftqualität der EU für die Zeit bis 2010 zu erfüllen. Am 01.02.2005 trat die Euro IV als vorerst letzte Stufe in Kraft.

Tabelle 2 gibt die Grenzwerte für Otto- und Dieselmotoren wieder. Festgelegt wurden im gleichen Zuge auch die Grenzwerte für leichte und schwere Nutzfahrzeuge [6]. Diese orientieren sich für leichte Nutzfahrzeuge an den Werten für Pkw, während bei schweren Fahrzeugen etwas höhere Emissionen zulässig sind.

	Schadstoffart								
	CO		HC		NO _x		HC+NO _x		Partikel
Kfz-Antrieb	Benzin	Diesel	Benzin	Diesel	Benzin	Diesel	Benzin	Diesel	Diesel
Norm / Jahr	Einheit [g/km]								
1972	14						60		
EURO I (1993)	3,16	2,72					1,13	0,97	0,14
EURO II (1996)	2,7	1	0,34		0,25		0,59	0,9	0,1
EURO III (2000)	2,3	0,64	0,2		0,15	0,5	0,35	0,56	0,05
EURO IV (2005)	1	0,5	0,1		0,08	0,25	0,18	0,3	0,03
EURO V (ca. 2010)	noch nicht festgelegt								

Tabelle 2: Pkw-Abgasgrenzwerte nach Euro I - IV (Richtlinie 98/69/EG).

Bei der Typenzulassung neuer Kraftfahrzeuge werden die Abgaswerte durch Testläufe nach einem standardisierten Pkw-Rollenprüfstandstest dem so genannten MVEG-Test ermittelt und zur Einstufung eines Kraftfahrzeuges in eine bestimmte Euro-Norm benutzt. Bei diesem Prüfverfahren durchläuft das Fzg. einen genau definierten Fahrzyklus. Dieser besteht aus einem Stadt-Zyklus (ECE), welcher viermal durchfahren wird und einem Außerorts-Zyklus (EUDC) der anschließend einmal gefahren wird [7]. Der 40 Sekunden dauernden Vorlauf ist seit in Kraft treten der Grenzwertstufe Euro III nicht mehr Teil der Prüfung. Somit wird die besonders kritische Kaltstartphase voll berücksichtigt. Während dieser sind die Temperaturen im Bereich des Katalysators sehr niedrig, wodurch dieser nur eine geringe Wirksamkeit besitzt, und somit die Abgase fast ungereinigt an die Umgebung abgegeben werden [6].

Weiterhin wurde in den Euro-Normen ab Euro III die Begrenzung der Emissionen bei tiefen Temperaturen (-7 °C) durch speziell hierfür festgelegte Grenzwerte geregelt. Die Verdunstungsemissionen wurden ebenfalls enger begrenzt. Ab 2005 müssen Diagnosesysteme in den Kfz (OBD, onboard diagnostic) eingebaut sein.

Mit den Euro-Normen III und IV sind ebenfalls Anforderungen an charakteristische Kennwerte der Kraftstoffe (Tabelle 3) verbunden. Neben der Senkung des Aromatengehaltes ab 2000 auf unter 42 % und 2005 auf unter 35 % (Richtlinie 98/69/EG), sowie die Herabsetzung des Benzen-Gehaltes auf unter 1 % im Benzin, ist vor allem die Verminderung des Schwefelgehaltes sowohl im Benzin als auch im Dieselmotorkraftstoff hervorzuheben. Die erzielten Wirkun-

gen durch Reduktion des Schwefelanteils auf unter 50 ppm sind dabei aber eher indirekter Natur. Bei Fahrzeugen mit Ottomotoren wird dadurch die Effektivität des Dreiwegekatalysators gesteigert. Bei Dieselfahrzeugen wird der Anteil pathogener Partikel herabgesetzt und der Weg für neue Katalysatoren zur NO_x -Reduktion geebnet.

	Euro III	Euro IV
Ottokraftstoffe:		
Dampfdruck	< 60 kPa	
Benzol	< 1 Vol %	< 1 Vol %
Aromate	< 42 Vol %	< 35 Vol %
Schwefel	< 150 ppm	< 50 ppm
Diesekraftstoffe:		
Cetanzahl	> 51	> 51
Dichte	< 845 kg/m ³	< 845 kg/m ³
Aromaten	< 11 Gew %	
Schwefel	< 350 ppm	< 50 ppm

Tabelle 3: Anforderungen an Kraftstoffe [8].

Die vorangehenden beschriebenen Anforderungen an Luftqualität und Klimaschutz und die daraus hervorgehenden Abgasnormen sind wichtige Triebkräfte für die Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der Motortechnologie und der Abgaskatalyse.

So verlangen die Normen Euro III und Euro IV neue Lösungen auf Basis des Dreiwegekatalysators im traditionellen Ottomotor. Andererseits ist auch die Weiterentwicklung von neuen, sparsamen Antriebsaggregaten unbedingt nötig, wie z. B. die GDI- von Mitsubishi und die FSI-Motoren von VW. Diese neuen Ottomotoren mit Direkteinspritzung und Schichtladebetrieb, die mit wechselnden Luft/Kraftstoffverhältnissen, aber meist mit deutlichem Luftüberschuss betrieben werden, haben sich als besonders sparsam erweisen.

Sie gleichen in Betriebsweise und Betriebsbedingungen Fahrzeugen mit Dieselmotoren. Diese Antriebsart ist besonders interessant, da nicht nur annähernd 100 % des Lkw-Bestandes mit Dieselmotoren ausgerüstet sind, sondern sich diese Art der Motorisierung in den letzten Jahren bei den Pkw einer immer größeren Beliebtheit erfreut. Dieselfahrzeuge aktueller Bauart besitzen meist einen durchzugsstarken, direkteingespritzten und mit Turboladern ausgerüsteten Motor. Damit haben sie ihr altes Image, zwar sparsam zu sein, aber nur eine geringe Fahrdynamik zu besitzen, endgültig abgelegt. So steigt der Anteil der Dieselfahrzeuge bei den Neuzulassungen stetig an und wird in 2005 nach vorsichtigen Schätzungen etwa 42 % betragen (Abbildung 4).

Betrachtet man die Diskussionen über die Emissionen von Diesel-Pkw, so wird im allgemeinen nicht bestritten, dass ein Dieselmotor im Hinblick auf die CO₂-Emission gravierende Vorteile gegenüber einem vergleichbaren Ottomotor aufweist. Der Grund liegt im höheren Wirkungsgrad von 30 bis 45 % je nach Betriebszu-

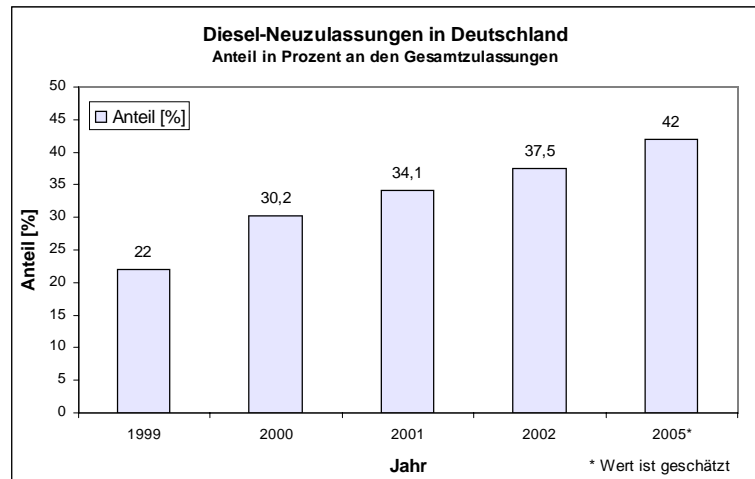


Abbildung 4: Prozentualer Anteil der Diesel-Neuzulassungen an den Gesamtzulassungen [12].

stand (Ottomotor: 25 bis 30 %), wodurch er besonders im Teillastbereich weniger Treibstoff verbraucht und somit weniger CO₂ erzeugt wird [11][14]. Dies führt, verbunden mit der wachsenden Verbreitung von Diesel-Pkw zu einem merklichen Rückgang der CO₂-Emissionen im Straßenverkehr.

Ebenfalls wenig Probleme bereitet die Ausstoßmenge an Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen. Durch den meist im Brennraum eines Dieselmotors vorhandenen Luftüberschuss, ist in der Regel eine hohe Konvertierung zu CO₂ und Wasser gewährleistet, so dass die Emissionen in diesem Bereich naturgemäß gering sind.

Problematischer ist die größere Emission von Rußpartikel in die Umgebung, die verglichen mit Fahrzeugen mit Ottomotor um den Faktor 20 bis 200 höher liegt. Zwar wurde in letzter Zeit durch technische Maßnahmen der Ausstoß pro Fahrzeug stark verringert, dennoch zeigt die zeitliche Entwicklung, dass der steigende Anteil der Diesel-Pkw bis 2020 zu einer Erhöhung der Partikelemissionen aus Pkw um den Faktor 2,3 und aus dem gesamten Straßenverkehr um den Faktor 1,6 führt [15].

Ein weiteres zentrales Problem bei Fahrzeugen mit Dieselmotor sind die Stickoxidemissionen, die in der Regel um den Faktor 8 bis 10 über den Werten eines vergleichbaren Pkw mit Ottomotor und Dreiwegekatalysator liegen [13]. Durch den Luftüberschuss bei der Verbrennung und dem damit verbundenen geringen Kraftstoffverbrauch, sowie der dadurch geringen Verbrennungstemperaturen, erzeugen Dieselmotoren grundsätzlich weniger Stickoxide als Ottomotoren. Allerdings führen diese Bedingungen dazu, dass bei Diesel-Pkw der bewährte Dreiwegekatalysator nicht funktioniert, denn die Wirksamkeit des Dreiwegekatalysators ist sehr streng an die Einhaltung eines genauen stöchiometrischen Luft / Kraftstoffverhältnisses

gebunden. Nicht ohne Grund wird dieses Verhältnis durch einen komplexen Regelkreis mittels Lambda-Sonde gesteuert. Unter der Bedingung von Sauerstoffüberschuss (Magermix) kann der Dreiwegekatalysator zwar die Oxidation der Kohlenwasserstoffe und des CO weiterhin ohne Probleme durchführen (Abbildung 5), während sich die Reduktion des NO_x nicht

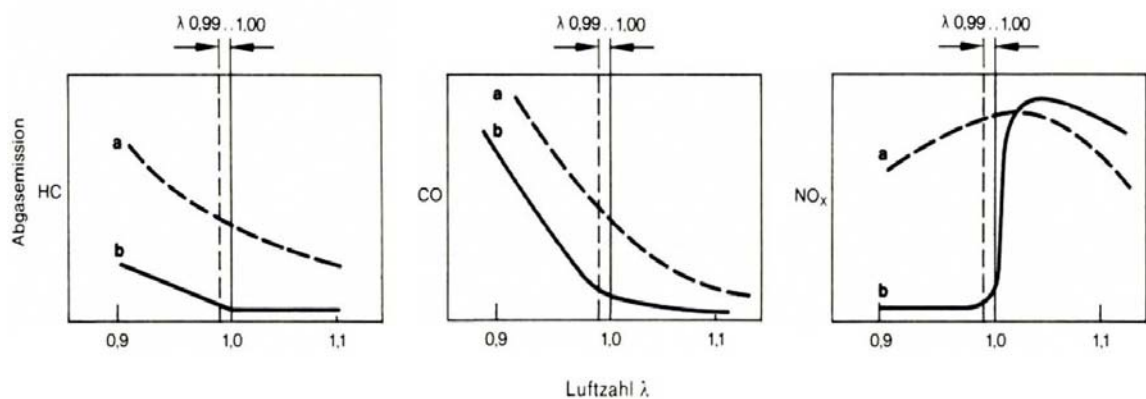


Abbildung 5: Abgasemissionen bei Ottomotoren in Abhängigkeit von λ . [10]

a) ohne katalytische Nachbehandlung durch einen Dreiwegekatalysator
b) mit katalytische Nachbehandlung durch einen Dreiwegekatalysator

mehr realisieren lässt [9]. Zusätzlich wirken sich die niedrigen Abgastemperaturen, bedingt durch die höhere Luftmenge, negativ auf die Wirksamkeit des Katalysators aus. Ein Ottomotor erreicht im Leerlauf Abgastemperaturen zwischen 550 und 700 °C und unter Vollast bis zu 900 °C. Diese sind beim Diesel mit 100 bis 200 °C im Leerlauf und 500 °C unter Vollast verglichen niedrig.

Solche Dieselfahrzeuge erfüllen in der Regel zwar noch die Euro III aber nicht mehr die Euro IV. Damit Diesel-Pkw die aktuellen Normen erfüllen und auch bei zukünftigen, stärkeren Grenzwertbeschränkungen (Euro V, EEV) bestehen können, gilt es sowohl das Partikel-Problem wie auch das NO_x -Problem zu lösen. Dies ist nicht nur aus umweltrelevanten Gründen ausgesprochen wichtig, sondern hat auch eine nicht zu unterschätzende marktpolitische Bedeutung. Solange die Abgaswerte moderner Dieselfahrzeuge die noch strengeren US-Abgasnormen wie z. B. ULEV oder SULEV nicht einhalten, bleibt der große Erfolg der Dieselfahrzeuge auf Europa beschränkt und der gewinnträchtige amerikanische Markt bleibt weiterhin verschlossen. Welche Anstrengungen noch unternommen werden müssen zeigt, dass der Unterschied in den HC und NO_x -Grenzwerten in Kalifornien und in Europa im Vergleich zwischen SULEV und EEV ca. 850 % beträgt.

2. Zielsetzung:

Wie im vorausgegangenen Kapitel beschrieben, wird den Diesel- und Benzinfahrzeugen mit Magermix-Motoren in Zukunft eine weiterhin wachsende Bedeutung zugeschrieben. Dieser Entwicklungstrend, sowie die existierenden und zukünftig zu erfüllenden Emissionsgrenzwerte erfordern besonders bei Dieselfahrzeugen praktikable Lösungen, um NO_x -Reduktion in Abgasen mit Sauerstoffüberschuss bei niedrigen Temperaturen zu erreichen.

Inzwischen gibt es zahlreiche unterschiedliche Lösungsansätze. Neben motortechnischen Anpassungen (Primärmaßnahmen), durch die versucht wird, die Bildung von Stickoxiden bei der Verbrennung im Motor zu verhindern, sind auch schon Fahrzeuge verfügbar bei denen ein nachträglicher NO_x -Abbau durch NO_x -Speicherkatalysatoren (NSR) oder Katalysatoren auf SCR- oder DeNO_x -Basis erfolgt.

Ein Weg, der in der vorliegenden Arbeit verfolgt wird, ist die photokatalytischen Umsetzung von Stickoxiden an Titandioxid. Dabei wird TiO_2 als katalytisch wirkendes Halbleitermaterial durch UV-Licht aktiviert, so dass über einen komplizierten Mechanismus NO_x an der Oberfläche mit Hilfe eines Reduktionsmittels z. B. eines Kohlenwasserstoff zu N_2 reduziert wird. Dieser Ansatz lieferte im Labormaßstab unter Verwendung von Synthesegasen viel versprechende Ergebnisse, zeigte bei Messungen unter realen Bedingungen am Motorprüfstand aber nur sehr geringe bis keine Umsätze [16][17][18][19].

Im Rahmen dieser Arbeit soll geklärt werden, ob unter realen Bedingungen und Maßstäben ein Photokatalysator auf Basis von Titandioxid für die Reinigung von Kraftfahrzeugabgasen geeignet ist. Zusätzlich soll untersucht werden, welche Einflüsse zu den schlechten Resultaten beim Scale-up am Motorprüfstand geführt haben. Dabei sollen Lösungsvorschläge für diese Problemstellung entwickelt werden.

Für die Durchführung soll ein Synthesegasprüfstand entworfen und aufgebaut werden, an dem Messungen mit realistischen Gaszusammensetzungen, Volumenströmen und Temperaturen möglich sind und der zusätzlich die Möglichkeit bietet, Flüssigkeiten gezielt in das Gasgemisch zu dosieren.

3.Theoretische Grundlagen

3.1 Entstehung von Dieselabgas und seine Zusammensetzung

Dieseldieselkraftstoffe sind komplexes Gemisch aus zahlreichen paraffinischen (ca. 45 %), olefinischen (ca. 25 %) und aromatischen (ca. 28 %) Kohlenwasserstoffen [20]. Dabei ist die Zusammensetzung stark abhängig vom eingesetzten Rohöl und vom Raffinationsprozess.

Eine weitere Komponente, die man im Dieseldieselkraftstoff findet, ist Schwefel. Wie im Kapitel 1 schon kurz angesprochen, werden zur Einführung von Katalysatoren im Dieseldieselautomobilbereich schwefelarme Kraftstoffe benötigt, da Schwefel bzw. Schwefeloxide diese sehr schnell vergiften. Schwefelarmer Dieseldieselkraftstoff enthält max. 50 ppm und schwefelfreier Dieseldieselkraftstoff max. 10 ppm Schwefel. Aufgrund von steuerlichen Vorteilen findet man in Deutschland an den Tankstellen fast nur noch Ware mit 10 ppm Schwefel vor.

Zusätzlich werden handelsüblichem Diesel vor allem in den Wintermonaten Additive zugesetzt (max 0,1 Gew %), um die physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie z. B. Kältefließ-, Verkokungs- und Zündverhalten positiv zu beeinflussen. Die Vorgaben, die jeder Dieseldieselkraftstoff einzuhalten hat, sind in der Europannorm DIN EN 590 beschrieben [22].

Die charakteristischen Eigenschaften von Dieseldieselkraftstoffen entstehen durch die Vermischung der unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften der großen Anzahl verschiedener Kohlenwasserstoffe aus denen der Kraftstoff besteht, wodurch für Diesel z. B. kein eindeutiger Siede- oder Flammpunkt angegeben werden kann [21].

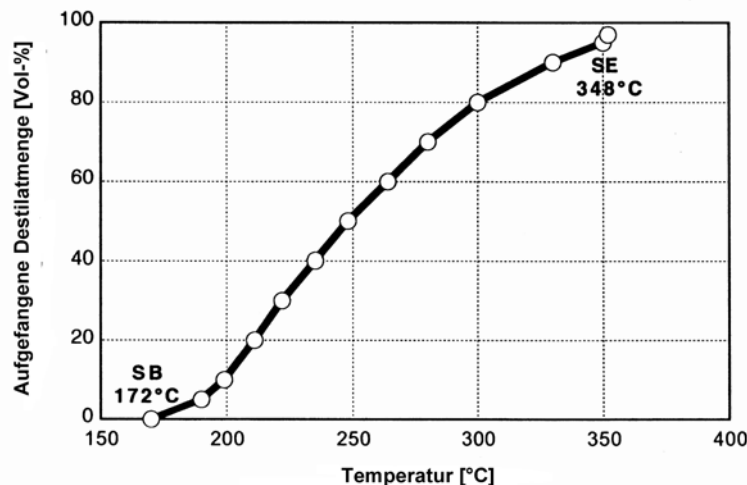
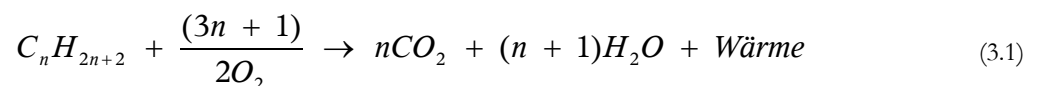


Abbildung 6: Beispiel einer typischen Siedelinie eines Dieseldieselkraftstoffes.

Es kann aber eine sog. Siedelinie ermittelt werden. Dabei ergeben sich in einem solchen Siedeverlauf zwei charakteristischen Punkte. Der Siedebeginn (SB) stellt die Temperatur dar, bei der der erste Tropfen in die Vorlage übergeht. Das Siedeende (SE) ist als der Punkt mit der höchsten Temperatur definiert, bei der die letzten 5 Vol.-% der Probe angezeigt werden.

3.1.1 Der Verbrennungsprozess:

Bei der motorischen Energieumwandlung stellt die Oxidation der Kohlenwasserstoffe mit dem Sauerstoff der Umgebungsluft den entscheidenden chemische Vorgang da. Für gesättigte Kohlenwasserstoffe wird eine vollständige Verbrennung in reinem Sauerstoff mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben:



Diese vollständige Verbrennung wird unter realen Bedingungen beim Dieselmotor nicht erreicht. Der Grund hierfür ist hauptsächlich in der inhomogenen Vermischung des Kraftstoffes mit der Luft während des Einspritz- und Verbrennungsvorganges im Kolbenraum zu suchen. Während der Einspritzzeit wird der Treibstoff mit großer Geschwindigkeit in den Brennraum eingetragen und zerstäubt dort fein in der Luft. Da diese Vorgänge nur in einem kleinen Zeitfenster ablaufen und bis zur Verbrennung nicht genug Zeit verbleibt ein Gleichgewicht einzustellen, kommt es zur Verbrennung eines heterogenen Gemisches. In der Nähe des Einspritzkanals herrscht somit Sauerstoffmangel, während entfernt davon ein Sauerstoffüberschuss vorliegt.

Die Kraftstofftröpfchen beginnen in der heißen Luft zu verdampfen und zu brennen. Dabei erfolgt die Verdampfung und die Verbrennung von Bereichen mit Sauerstoffüberschuss zu Bereichen mit Mangel d. h. von Außen nach Innen [14].

Die Verbrennung der äußersten Schicht verläuft sehr rasch, da hier Wärme und Sauerstoff direkten Kontakt zu den Kraftstoffmolekülen haben. Währenddessen steigt die Temperatur im Tröpfchen an, und die langkettigen Moleküle werden teilweise gekrackt und zerfallen in reaktionsträgere Bruchstücke [23]. Das Kracken kann unter Umständen bis zum sehr reaktionsträgen Kohlenstoff verlaufen, wodurch es vermehrt zur Rußbildung kommt. Nach dem die Oberflächenschicht verbrannt ist, ergreift die Flamme die unteren Schichten. Diese bestehen durch die Krackvorgänge größtenteils aus Molekülbruchstücken, wodurch die Verbrennung jetzt langsamer verläuft.

Damit ergeben sich bei der Einspritzung und der Verbrennung zwei gegenläufige Faktoren. Zunächst einmal darf der Abbrand des Kraftstoffes nicht zu schnell erfolgen, da sonst die Kraftentwicklung im Kolben so groß ist, dass es zu mechanischen Schäden kommen kann. Auf der anderen Seite fördert eine langsame Verbrennung Krackprozesse und somit die Partikelbildung.

3.1.2 Die Zusammensetzung von Dieselabgasen

Durch die beschriebenen Prozesse findet keine vollständige Verbrennung statt, sondern es kommt zur Bildung teiloxydierter Produkte wie Aldehyde und Ketone sowie Ruß und Wasserstoff, aber auch von Aromaten wie Benzol, Toluol, Xylol und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) [6].

Durch den Stickstoff in der Luft ist die Möglichkeit gegeben, dass sich bei hohen Temperaturen und Sauerstoffüberschuss Stickoxide bilden. Diese Gruppe gehört neben den Hauptverbrennungsprodukten Wasser und CO_2 genauso wie CO zu den mengenmäßig bedeutsamsten Emissionen. Die Kohlenmonoxidemission ist situationsbedingt bei $\lambda > 1$ (magere Betriebsweise, Sauerstoffüberschuss) sehr gering, da die Weiteroxidation zu CO_2 stark bevorzugt ist [24]. Bei Verwendung von schwefelarmen Treibstoffen kommt es kaum noch zu einer nennenswerten Bildung von Schwefeloxiden.

Grundsätzlich hängt die genaue Zusammensetzung der Abgase stark vom gewählten Betriebspunkt und der Prozessführung, sowie der Treibstoffzusammensetzung ab. In Tabelle 4 sind typische Zusammensetzungen für Dieselabgase bei unterschiedlichen Lastpunkten wiedergegeben:

Abgaskomponente	a) Gehalt	b) Gehalt
	Schäfer et al. (1993) [25]	HASSE (2003) [19]
Stickstoff	Bis zu 78 Vol.-%	Keine Angaben
Sauerstoff	3 – 17 Vol.-%	4,93 – 10,04 Vol.-%
Wasserdampf	2 – 10 Vol.-%	6,73 – 9,19 Vol.-%
CO_2	2 – 10 Vol.-%	7,53 – 10,92 Vol.-%
CO	100 – 600 ppm	152 – 1173 ppm
Stickstoffoxide (davon NO > 95 %)	100 – 1000 ppm	219 – 1319 ppm
HCD (Kohlenstoffanteil als C_1) ²	150 – 1500 ppm	100 – 180 ppm
Schwefeldioxid	< 20 ppm	Keine Angaben

Tabelle 4: Zusammensetzung von Abgasen aus Dieselmotoren.

² Wert durch 3 geteilt entspricht den Äquivalenten an Propan

Wie deutlich zu erkennen ist, besteht der größte Anteil des Dieselabgases aus eher harmlosen Stoffen wie Stickstoff, Sauerstoff und Wasser. Der Anteil der auf den Menschen direkt wirkenden Schadstoffe CO, Kohlenwasserstoffe und Stickoxide ist bei Fahrzeugen ohne Katalysator mit etwa einem Prozent sehr gering, summiert sich aber durch die große Anzahl von Kraftfahrzeugen. Problematisch ist die hohe Emission des CO₂, welches zwar für den Menschen nicht direkt schädlich ist aber als Treibhausgas gilt.

3.1.2.1 Kohlenwasserstoffe (HCD, C₁)

In Tabelle 5 sind die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe im Abgas wie es in der Abgasnachbehandlung üblich ist als C₁-Gehalt in ppm angegeben. Der HCD-Wert gibt nicht direkt die Konzentration der Kohlenwasserstoffe wieder, sondern berücksichtigt die Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül, so dass eine Gewichtung der C-Atome entsteht:

Kohlenstoffgruppe	Faktor
CH ₄	1
C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ und C ₂ H ₆	2
C ₃ H ₆	3
n-C ₈	10
Aromate, Toluol	7,5

Tabelle 5: Gewichtungsfaktoren zur Berechnung der HCD-Werte [19].

Die Konzentrationen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe werden also auf ihren C₁-Gehalt bezogen, addiert und unter der Abkürzung HCD zusammengefasst.

Zu dieser Gruppe gehören nicht nur gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, sondern auch teiloxidierte Produkte wie Aldehyde und Ketone, sowie Aromate wie Benzol, Toluol und Xylol. Gebildet werden Sie durch eine unvollständige Verbrennung unter Luftmangel, wie es bei der heterogenen Vermischung im Zylinder in Teilbereichen immer wieder der Fall ist. Zusätzlich kann es auch zum teilweisen Erlöschen der Flammen an den kalten Wänden des Zylinders kommen („flame-queenching“), was zur Ausbildung eines dünnen Kohlenwasserstofffilms führen kann und höhere Emissionen mit sich bringt [27].

Ihre Auswirkungen auf die Umwelt und die menschliche Gesundheit sind genauso vielfältig wie ihre Zusammensetzungen. Sie reichen von einer einfachen Geruchsbelästigung bei hoher Verdünnung, über Schleimhautreizungen bis zu betäubenden Wirkungen in großen Konzentrationen. Einige der aromatischen Kohlenwasserstoffe wie z. B. Benzol und einige polychro-

matische Aromate gelten als krebserregend. Alle fördern aber die Bildung von bodennahem Ozon und sind dadurch – bei üblichen atmosphärischen Konzentrationen – am Entstehen von Smog beteiligt [8]. Dabei hängt das „Ozonbildungspotential“ allerdings eng mit der vorhandenen NO_x -Konzentration zusammen. Bei niedrigen Stickoxid-Konzentrationen ist die Reaktivität wesentlich geringer [53]. In Tabelle 6 sind die „Ozonbildungspotentiale“ einiger Kohlenwasserstoffe als MIR-Werte (Maximum incremental reactivity) wiedergegeben. Hierbei wird unter standardisierten Laborbedingungen die gebildete Menge Ozon bestimmt, die ein Kohlenwasserstoff in Gegenwart von NO_x bildet. Diese Methode und die daraus folgenden Reaktivitätsskalen sind die gebräuchlichsten und haben u. a. Eingang in die kalifornische Gesetzgebung gefunden.

<i>Alkane</i>	<i>MIR</i> <i>gO₃/gVOC</i>	<i>Ungesättigte</i> <i>Aliphate</i>	<i>MIR</i> <i>gO₃/gVOC</i>	<i>Aromate</i>	<i>MIR</i> <i>gO₃/gVOC</i>
Methan	0,0148	1,3-Butadien	13,58	Benzen	0,81
Ethan	0,31	Ethen	9,08	Toluen	3,97
Propan	0,56	Propen	11,58	o-Xylen	7,49
n-Butan	1,33	1-Buten	10,29	Ethylbenzen	2,79
n-Pentan	1,54	1-Pentan	7,79	1,3,5-Trimethylbenzen	11,22
n-Hexan	1,45	1-Hexen	6,17	1,2,3-Trimethylbenzen	11,26
n-Heptan	1,28	1-Hepten	4,56	1,4-Diethylbenzen	5,92
n-Octan	1,11	1-Octen	3,45	1-Methylpropylbenzen	1,97

Tabelle 6: Das „Ozonbildungspotential“ (MIR-Werte) ausgewählter Kohlenwasserstoff nach der California Environmental Protection Agency [54].

3.1.2.2. Kohlenmonoxid (CO)

Der Anteil an CO in der nördlichen Hemisphäre ist seit Beginn des industriellen Zeitalters von 90 ppb auf 140 ppb gestiegen [26]. Dementsprechend groß war das Interesse in der Anfangsphase der Abgasgesetzgebung in den 70er und 80er Jahren die CO-Emissionen einzuschränken. Heute stellt die Bildung von CO und die Einhaltung der strengen Normen bei der Entwicklung von Motoren keine wirkliche Hürde mehr da. Bei Ottomotoren mit fast stöchiometrischer Verbrennung muss dazu allerdings ein Oxidationskatalysator nachgeschaltet sein.

Die Kohlenmonoxid-Anteile im Abgas von Dieselmotoren sind insgesamt sehr niedrig und steigen lediglich bei Annäherung an die Rußgrenze stärker an. Zwar fördern auch hier Inhomogenitäten im Gemisch bei der Verbrennung die Bildung, jedoch ist insgesamt genügend Sauerstoff zur CO-Oxidation vorhanden. Somit können selbst hohe lokale CO-Konzentrationen im Zylinder während der Expansionsphase durch Nachoxidation abgebaut werden.

Kohlenmonoxid wirkt beim Menschen als Atemgift. Es bildet mit dem Hämoglobin im Blut sehr stabile Komplexe und behindert dadurch die Atmung. Bei hohen Konzentrationen kann es zum Tode durch Erstickten kommen. Bei geringen Mengen verursacht es Kopfschmerzen und leichte Übelkeit. In der Troposphäre setzt es die Konzentrationen an OH und O₃ herab, während es in Bodennähe die Ozonbildung fördert und ebenfalls am Entstehen von Smog beteiligt ist.

3.1.2.3. Kohlendioxid (CO₂)

CO₂ gehört neben N₂O, CH₄ und einigen anderen Gasen zu einer Gruppe von Komponenten mit hohen Verweilzeiten in der Atmosphäre. Die Anwesenheit dieser Gase führt, so weit sie anthropogen verursacht sind, zu einer natürlichen Verstärkung des Treibhauseffektes. CO₂ lässt das kurzwellige Sonnenlicht ungehindert passieren, absorbiert aber die reflektierte, langwellige Strahlung von der Erdoberfläche, was zu einer Erwärmung ähnlich in einem Gewächshaus führt.

Aus diesem Grund werden zunehmend Anstrengungen unternommen, die u. a. zur Ratifizierung des Kyoto-Protokolls geführt haben, um die Emission von CO₂ immer weiter einzuschränken.

Der Verkehr kann hier in folgender Weise seinen Beitrag leisten:

1. Senkung der Fahrleistungen, besonders des motorisierten Individualverkehr
2. Senkung des spezifischen Kraftstoffverbrauchs
3. Anwendung klimaneutraler Treibstoffe.

Durch die chemische Zusammensetzung von Dieseltreibstoffen entstehen bei der Verbrennung von einem Liter Kraftstoff 13 % mehr CO_2 als bei der Verbrennung der gleichen Menge Benzin [28]. Dennoch beruht das Sinken der CO_2 -Emissionen, wie in der Einleitung bereits festgestellt wurde, im deutschen Straßenverkehr zum großen Teil auf den immer stärker steigenden Anteil an Kraftfahrzeugen mit Dieselmotoren. Diese verbrauchen durch die magere Betriebsweise bei $\lambda > 1$ im Teillastbereich erheblich weniger Treibstoff als vergleichbare Fahrzeuge mit Ottomotor. Dieser Verbrauchseffekt überwiegt die Mehrproduktion an CO_2 pro Liter, so dass in der Summe ein Dieselfahrzeug im direkten Vergleich rund 7 % - 12 % weniger CO_2 -Emission aufweist.

Eine weitere Senkung des Kraftstoffverbrauchs pro Fahrzeug lässt sich beispielsweise durch Reduzierung des Leergewichtes erreichen. So stehen heute schon alltagstaugliche 3 Liter-Autos mit herkömmlichen, direkteinspritzenden Dieselmotoren zur Verfügung, bei denen der günstige Verbrauch durch eine konsequente Leichtbauweise und Verwendung hochwertiger Schmierstoffe erreicht wird. Nachteilig bei diesem Konzept sind allerdings die hohen Materialkosten für den Leichtbau, sowie die geringen Außenmaße und der Verzicht auf Komfort (z. B. Klimaanlage). Interessanter ist eine Effizienzsteigerung der bisherigen Antriebskonzepte, um eine weitere Verbrauchsreduzierung zu erreichen. So geht man davon aus, dass der Verbrennungsmotor, z. B. durch Direkteinspritzung oder Hybridantrieb in den nächsten 10 bis 15 Jahren noch ein Verbesserungspotential von 20 % hat [29].

Interessant erscheint auch ein Wechsel zu Treibstoffen für Verbrennungsmotoren mit einem günstigeren C:H-Verhältnis bei möglichst gleichem Heizwert. Dieses Verhältnis bestimmt entscheidend die CO_2 -Emission des Motors. Theoretisch sollte somit der Wechsel von Benzin (C:H von 87:13) zu komprimierten Erdgas (CNG, C:H von 75:25) eine CO_2 -Einsparung von bis zu 25 % ermöglichen [8]. Leider kann dieser Vorteil häufig nicht nutzbar gemacht werden, da die mit Erdgasantrieb ausgerüsteten Ottomotoren noch einen höheren spezifischen Verbrauch von bis zu 30 % aufweisen. Somit stoßen solche Fahrzeuge nur unwesentlich weniger Kohlendioxid aus als Diesel-Kfz [30].

Mittel- und Langfristig wird eine weitere Reduzierung der CO₂-Emissionen im Verkehr wahrscheinlich nur mit neuen Antriebskonzepten z. B. Elektroantrieb mit Brennstoffzellen und ein verstärkter Einsatz von Kraftstoffen aus regenerativen Energiequellen möglich sein.

Um einen Vergleich der unterschiedlichen Konzepte miteinander zu ermöglichen, und somit objektive Aussagen über die globale CO₂-Einsparung machen zu können, reicht es nicht aus, nur die CO₂-Emissionen des Fahrzeuges alleine zu betrachten. Vielmehr muss der vollständige Weg von der Quelle, über die Verarbeitung bis zum „Rad“ berücksichtigt werden.

Abbildung 7 ist eine solche „Well-to-Wheel“-Darstellung in der die unterschiedlichen CO₂-Emissionen eines Pkw der Kompaktklasse für verschiedene Antriebs- und Treibstoffkonzepte als Trend wiedergegeben sind.

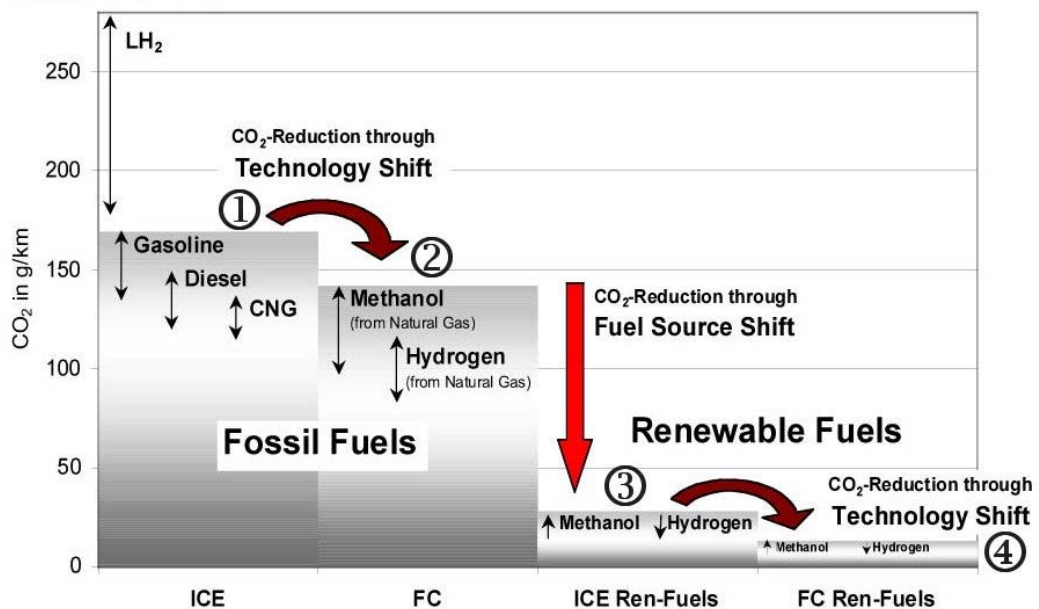


Abbildung 7: Trenddarstellung der "Well-to-Wheel"-CO₂-Emissionen bei unterschiedlichen Antriebskonzepten für einen Kompaktwagen im NEFZ-Fahrzyklus [31].

ICE: Verbrennungsmotor
 FC: Brennstoffzelle
 CNG: Erdgasantrieb

Anhand der Abbildung 7 lässt sich gut erkennen, dass durch einen Umstieg auf neue Antriebstechniken wie der Brennstoffzelle (von ① nach ②) nur eine geringe Verminderung der CO₂-Gesamtbilanz erreicht wird, solange die benötigten Treibstoffe wie Methanol oder Wasserstoff aus fossilen Quellen stammen. Eine sprunghafte Reduzierung erreicht man erst bei einem grundlegenden Wechsel zu erneuerbaren Ressourcen (von ② nach ③) als Basis zur Treibstoffgewinnung wie z. B. Holz für die Methanol-Produktion oder Raps als Grundlage zur Biodieselherstellung. Diese haben den großen Vorteil, dass beim Verbrennen nicht mehr CO₂ frei

gesetzt werden kann, als vorher während der Wachstumsphase aufgenommen wurde. Die verbleibenden Kohlenstoffdioxid-Emissionen entstehen dann nur bei der Gewinnung oder Umwandlung der Rohstoffe.

Der Wechsel von mit regenerativen Energien betriebenen Verbrennungsmotoren (ICE) zu Alternativen (von ③ nach ④) würde zwar noch einmal eine Verminderung des CO₂-Ausstoßes um 50 % bringen. Vergleicht man aber die Absolutwerte so stellt man fest, dass der Wechsel von fossilen zu erneuerbaren Treibstoffen eine 10 mal größere Einsparung an Kohlendioxid zur Folge hätte.

3.1.2.4. Schwefeldioxid (SO₂)

Der im Benzin und Diesel als unerwünschte Komponente enthaltene Schwefel oxidiert bei der Verbrennung zu SO₂. Dieses verbindet sich teilweise mit dem Verbrennungswasser zu schwefliger Säure. Im sauerstoffreichen Dieselaabgas oxidiert SO₂ weiter zu Schwefeltrioxid. Dieses reagiert mit dem Wasser im Abgas zu Schwefelsäure. Beide Säuren wirken im Abgas-system stark korrosiv und verkürzen die Lebensdauer der Abgasanlage.

Große Teile des gebildeten Schwefeldioxids gelangt in die Atmosphäre, wo es mit dem Luft-sauerstoff weiteroxidiert und anschließend Schwefelsäure bildet. Diese ist eine der beiden wesentlichen Komponenten für den sauren Regen, womit der Schwefelgehalt im Treibstoff direkt mit dem Bildungspotential für den sauren Regen korreliert [32].

Für neue Abgasnachbehandlungssysteme bei Dieselfahrzeugen ist das im Abgas vorhandene Schwefeldioxid häufig ein Problem. So bildet es zum Beispiel mit den in Speicherkatalysatoren verwendeten Alkali- oder Erdalkalimetallen sehr stabile Sulfate:



Dadurch wird das katalytisch aktive Material stetig verringert. Um dem vorzubeugen ist der Schwefelgehalt in Dieseldieselkraftstoffen auf unter 50 ppm reduziert worden. Damit tritt auch das Korrosionsproblem und die Umweltschädigungen durch Schwefeldioxid in den Hintergrund.

3.1.2.5 Partikel

Unter Partikel versteht man laut Gesetzgeber alle Bestandteile (mit Ausnahme des kondensierten Wassers) des Abgases, die nach Verdünnung mit Luft unterhalb einer bestimmten Temperatur auf einem definierten Filter abgeschieden werden. Dabei wird keine Unterscheidung der

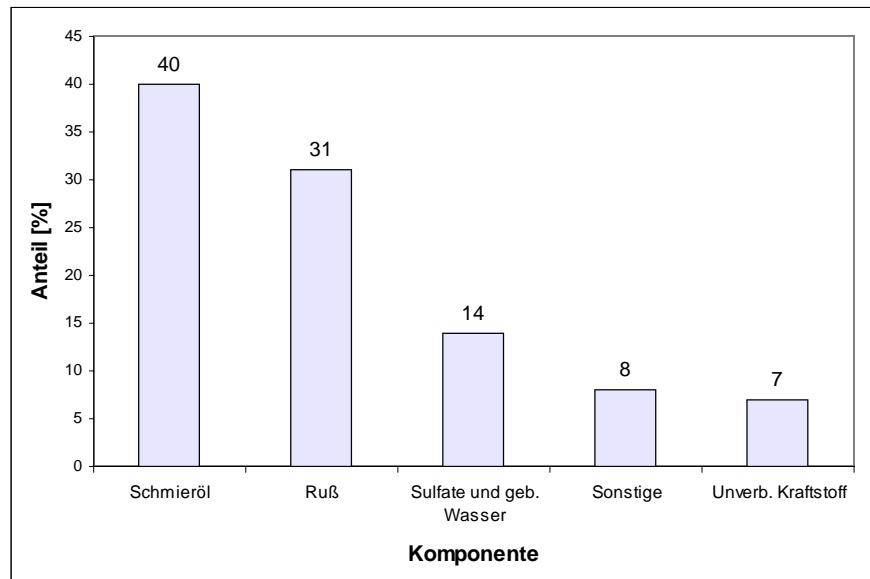


Abbildung 8: Partikelzusammensetzung von Dieselmotorabgas (eigene Darstellung nach Schäfer [33]).

Stoffgruppen unternommen, so dass auch Bestandteile, die nicht direkt aus der motorischen Verbrennung stammen (Abrieb- und Korrosionsprodukte) mit gemessen werden.

Die Zusammensetzung der Partikel variiert über einen großen Bereich, abhängig von Brennverfahren und Betriebspunkte des Motors.

Über die genauen Vorgänge bei der Partikel- und Rußbildung herrscht in der Literatur keine eindeutige Übereinstimmung. Favorisiert werden allerdings zwei mögliche Wege der Rußbildung.

Nach der **Acetylen-Hypothese** kommt es zum Cracken und zur Dehydrierung von aufgeheizten Kraftstoffmolekülen in Bereichen mit Sauerstoffmangel. Durch den Sauerstoffunterschuss werden die gebildeten Radikale nur unvollständig oxidiert und es kommt zur Bildung von Ethin. Über Radikalmechanismen und Anlagerung von ungesättigten Kohlenwasserstoff kommt es zur Bildung von zyklischen Verbindungen. Durch weitere Dehydrierungs- und Anlagerungsreaktionen folgt dann die Bildung von Keimpartikeln, die durch Oberflächenwachstum und Koagulation weiter an Größe zunehmen [27][34].

Die **Elementarkohlenstoff-Hypothese** verfolgt den Ansatz, dass in fetten Bereichen die Kohlenwasserstoffe gekrackt werden, und sich die Kohlenstoff-Atome über Vierfach-Valenzen zu Clustern zusammen schließen und schnell zu typischen Partikelgrößen weiter wachsen.

Nach beiden Theorien besitzen die Keime wegen der großen Oberfläche ein starkes Adsorptionsvermögen. Auf ihrer Oberfläche lagern sich daher schnell weitere Kohlenwasserstoffe, aber auch Sulfate, Wasser und Öle an [35]. Die gebildeten Partikelgrößen liegen meist in einem Bereich zwischen 0,02 und 0,5 μm .

Die Gefährlichkeit von Dieselpartikel liegt zum einen in der Größe und zum anderen in den an der Oberfläche der Partikel adsorbierten Verbindungen. Dabei beeinträchtigen sie nicht nur die Gesundheit, sondern üben auch einen starken Treibhauseffekt aus.

Nach Studien, die im Auftrag des Umweltbundesamtes Berlin durchgeführt worden sind, gehen von den 800000 Gesamttodesfällen (alle Todesursachen) in Deutschland 1 – 2 % auf Partikelemissionen zurück [36]. Überträgt man diese Annahmen auf die mittlere Lebenserwartung, so würde durchschnittlich jeder Bundesbürger 1 bis 3 Monate länger leben.

Durch die geringe Größe sind Partikel inhalierbar und lungengängig. Als Folge rufen sie Atemwegserkrankungen und Herz-Kreislauf-Erkrankungen hervor. Die Kanzerogenität (z. B. Bildung von Lungenkrebs) konnte in Tierversuchen nachgewiesen werden und die Belege für eine ebensolche Wirkung beim Menschen haben in den letzten Jahren zugenommen [36][37][40]. Die genaue Wirkungsweise der Partikel ist allerdings noch nicht eindeutig geklärt und zur Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [41]. Dabei scheint aber die Anzahl der Ultrafeinpartikel³ wichtiger als die Masse zu sein, da Transport und Ablagerung der Teilchen in den Atemwegen durch ihren Durchmesser bestimmt werden. Je geringer die Größe desto tiefer können die Partikel in die Lunge eindringen.

Welche Rolle bei diesen Vorgängen die auf der Oberfläche adsorbierten Verbindungen spielen ist in diesem Zusammenhang noch nicht eindeutig geklärt.

Neuere Forschungsergebnisse deuten darauf hin, dass die Klimawirkung von Dieselpartikeln - dabei besonders der Partikel - unterschätzt wurden. So zeigen Klimamodelle von JACOBSEN [38] und FEICHTER ET AL. [39], dass Dieselfahrzeuge viel stärker für die globale Erwärmung verantwortlich sind als Fahrzeuge mit Benzinmotor. Verantwortlich sind Rußpartikel, die über zahlreiche direkte und indirekte Effekte durch Absorption von Licht die umliegende Luft erwärmen, und durch die resultierende Absenkung der Luftfeuchtigkeit u. a. den Klimaantrieb reduzieren.

³ Teilchen mit einem thermodynamischen Durchmesser kleiner als 1 μm

Nach Annahmen von JACOBSEN, erwärmt Ruß 360000 – 800000 mal effektiver die Atmosphäre als CO₂ der gleichen Masse.

Verglichen mit den bekannten Treibhausgasen CO₂ und CH₄ haben Rußpartikel (black carbon, BC) eine deutlich kürzere Aufenthaltszeit in der Atmosphäre. Damit führen Maßnahmen zur Rußminderung viel schneller zu positiven Auswirkungen auf die Klimaveränderungen als eine gleichgerichtete Reduzierung der „klassischen“ Treibhausgase. Betrachtet man einen Zeitrahmen von 5 Jahren, so wären die Effekte, die eine Verringerung des Partikelausstoßes bewirken würden deutlich spürbar. Erforderlich wäre aber eine Absenkung der Emissionen auf einen Wert deutlich unterhalb der Euro IV. Solch eine Verminderung lässt sich allein mit motorischen Maßnahmen nicht erreichen, so dass der Einsatz von Filtern notwendig sein wird. Zukünftige Normen werden neben einer Reduzierung der Partikelmenge auch die Anzahl berücksichtigen, um die ständig steigende Menge an emittierten Ultrafeinpartikeln zu begrenzen.

3.1.2.6 Stickstoffoxide (NO, NO₂, N₂O)

Einige der zahlreichen Oxide des Stickstoffs stellen für die Umwelt eine Belastung dar. Vor allem Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO₂) und Lachgas (N₂O) sind hier zu nennen.

Im Rahmen der motorischen Verbrennung und der Luftverschmutzung sind aber meist nur die so genannten *Stickoxide* NO und NO₂ – häufig als NO_x zusammengefasst – von Interesse. Dafür gibt es mehrere Gründe:

1. Zwar entsteht bei der Verbrennung im geringen Maße Distickstoffoxid, aber der bei weitem größte Teil N₂O stammt aus **nicht** anthropogenen Quellen.
2. N₂O wird zwar für den Treibhauseffekt und den Abbau der Ozonschicht mit verantwortlich gemacht, aber NO und NO₂ weisen eine deutlich höhere Toxizität auf, und sind anders als N₂O – an photochemischen Reaktionen in der Troposphäre beteiligt [44].

Als direkte Folge unterliegen bisher nur die Emissionen von Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂) genauen gesetzlichen Beschränkungen, während Distickstoffoxid nicht berücksichtigt wird [1].

Unter stark endothermen Bedingungen, wie sie zum Beispiel bei der motorischen Verbrennung herrschen, kann Stickstoffmonoxid aus den Elementen gebildet werden:



Dabei sind die Prozesse, die dabei im Motor ablaufen weit komplizierter, als diese Reaktionsgleichung vermuten lässt. Je nach Entstehungsweise lassen sich drei unterschiedliche NO - Arten unterscheiden [42][43].

Das *thermische* NO bildet sich bei hohen Temperaturen oberhalb von 1300 °C im Bereich des bereits verbrannten Arbeitsmediums (post-flame Bereich) aus molekularem Stickstoff der Verbrennungsluft. Die Reaktion verläuft dabei über einen 1946 zum ersten Mal beschriebenen Radikalmechanismus, bei dem der Luftstickstoff mit Sauerstoff- oder OH-Radikalen reagiert. Das *prompt* NO entsteht aus Cyanidverbindungen, die aus Reaktionen zwischen Kohlenwasserstoffradikalen und dem molekularen Stickstoff der Luft stammen. Im Gegensatz zum *thermischen* NO entsteht das *prompt* NO nur in der dünnen Hauptverbrennungszone (Flammenfront).

Der in flüssigen und festen Brennstoffen teilweise in Form zahlreicher Verbindungen organisch gebundene Stickstoff bildet unter Mitwirkung von Kohlenwasserstoffradikalen und Oxidationsmitteln das so genannte *fuel* NO.

Art	Entstehungsweise	Entstehungsort	Einflussgrößen	Anteil bei Dieselmotoren
<i>thermisches</i> NO	Zeldovic: - O ₂ -Überschuss: $O_2 \rightarrow 2 O$ $N_2 \rightarrow 2 N$ $N_2 + O \rightarrow NO + N$ $O_2 + N \rightarrow NO + O$ - Brennstoffüberschuss: $OH + N \rightarrow NO + H$	Flamme Nachreaktionszone (post-flame)	- O-Radikalkonzentration (aus Dissoziation) - Verweilzeit - Temperatur (T > 1300°C)	90 – 95 %
<i>prompt</i> NO	Fenimore: $CH + N_2 \rightarrow HCN + N$ $C_n H_m + N_2 \rightleftharpoons RN + N$ $N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$ - weitere Mechanismen	Flamme	- O-Radikalkonzentration (aus Verbrennung) - O ₂ -Konzentration	5 – 10 %
<i>fuel</i> NO	über CN-Verbindungen u. a., teilweise unbekannt	Flamme	- O ₂ -Konzentration - Verweilzeit	< 1 %

Tabelle 7: Übersicht der bei der Verbrennung gebildeten NO-Arten, deren Einflussgrößen und Entstehungsweise [45] [46] [47] [48].

In Tabelle 7 sind die Arten des NO, die Entstehungsweise, deren Einflussgrößen, sowie der bei der Verbrennung im Dieselmotoren gebildete Anteil kurz zusammen gefasst.

Bemerkenswert ist der hohe Anteil an *thermischen* NO. Dieses wird, obwohl die Bildung deutlich langsamer als die von *prompt* NO verläuft, bei der motorischen Verbrennung bevorzugt gebildet. Der aus dem Treibstoff stammende Stickstoff wird hingegen kaum zu *fuel* NO umgesetzt.

In sauerstoffhaltigen, gasförmigen Medien – zum Beispiel in Abgasen – steht die Bildung von Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid nach Gleichung 3.5 im Gleichgewicht.



Für hohe Temperaturen liegt dabei das Gleichgewicht durch die Wärmetönung der Reaktion fast vollständig auf Seiten des NO. Erst bei tieferen Temperaturen verschiebt es sich auf die rechte Seite zugunsten der NO₂-Bildung, wobei sich das Gleichgewicht aber nur langsam einstellt.

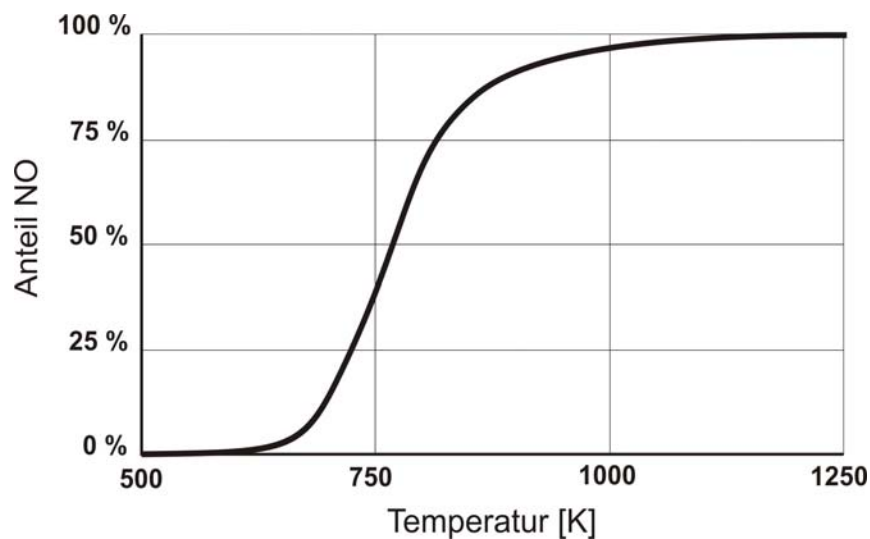


Abbildung 9: Anteil von NO im NO_x-Gleichgewicht im heißen Abgas nach der Brennkammer bei 1 bar in Abhängigkeit von der Temperatur [49].

In Abbildung 9 ist nach Angaben von BETTONI der temperaturabhängige Anteil an NO im NO_x-Gleichgewicht in einem heißen Abgas kurz hinter der Brennkammer dargestellt [49].

Gut zu erkennen ist, dass bei den Bedingungen eines Dieselmotors ungefähr 90 – 95 % des NO_x innerhalb des Abgassystems aus NO besteht.

Neben der Temperatur und dem Druck, wird dieses Verhältnis ebenfalls durch den Sauerstoffgehalt bestimmt. In Abbildung 10 ist nach WEISWEILER der theoretische NO₂-Anteil im NO_x-Gleichgewicht bei unterschiedlichen Temperaturen für ein stöchiometrisches Sauerstoff-

verhältnis und bei 14 Vol-% O_2 angegeben [50]. Anhand der Darstellung lässt sich gut erkennen, dass ein Sauerstoff-Überschuss die Bildung von NO_2 fördert, und das Verhältnis nach Gleichung 3.5 auf die rechte Seite verschiebt.

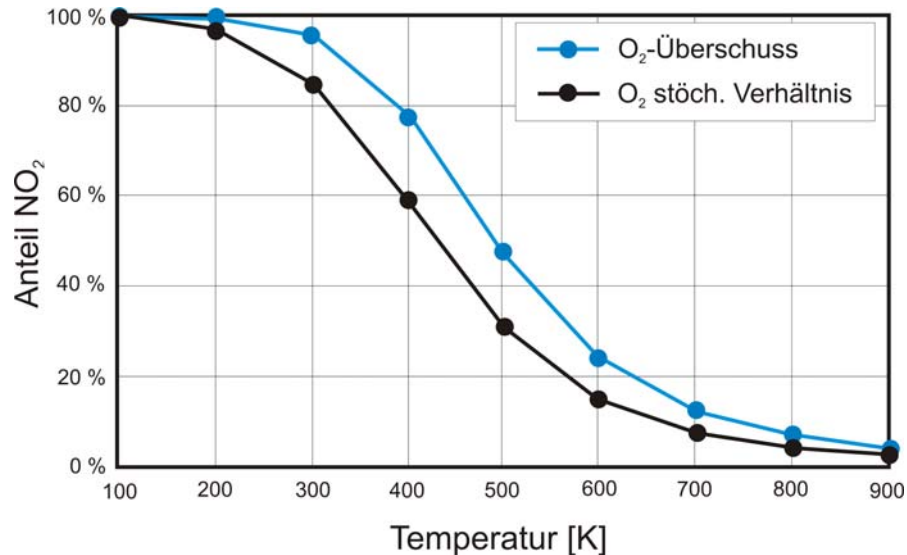


Abbildung 10: Theoretischer NO_2 -Anteil im NO_x -Gleichgewicht für ein stöchiometrisches Sauerstoffverhältnis und für 14 Vol-% O_2 . Zeichnung nach Weisweiler [50].

Haben die Stickoxide (NO_x) das Abgassystem verlassen, oxidiert das freigesetzte NO zu NO_2 , wodurch der überwiegende Anteil der emittierten Stickoxide in der Luft schließlich als Stickstoffdioxid vorliegt. Die ausgestoßenen Stickoxide wirken sowohl direkt als auch indirekt als Luftverunreinigung. Direkt wirkt Stickstoffdioxid als Reizgas mit oxidierenden Eigenschaften und kann somit zu einer Zunahme von Atemwegserkrankungen führen.

In der Luft reagiert NO_2 über komplexe Mechanismen mit den dort enthaltenen Komponenten. So wird beispielsweise die Ozonkonzentration in bodennahen Schichten der Erdatmosphäre unter Einfluss von UV-Strahlen nachhaltig beeinflusst. [51]



Das dabei freiwerdende Sauerstoffradikal kann nach Gleichung 3.7 mit einem Molekül Sauerstoff zu Ozon reagieren und damit einen Beitrag zum so genannten Sommersmog leisten.



Das in Gleichung 3.6 gebildete Stickstoffmonoxid kann durch in der Stratosphäre vorhandenes Ozon wieder zu NO_2 oxidiert werden (Gleichung 3.8).

Dies bedeutet, dass NO_x -Verbindungen ebenfalls zur Verringerung der Ozonschicht beitragen können.



Das so entstandene Stickstoffdioxid kann gemäß Gleichung 3.6 wieder zu NO zerfallen und erneut den Kreislauf starten. Die in den Ballungsgebieten stattfindende Ozonbildung aus der NO_2 -Photolyse (Gleichung 3.6) wird durch die Reaktion 3.8 zum Teil kompensiert. Der Ozonabbau und die Ozonbildung stehen dadurch bei Abwesenheit anderer Reaktionspartner im Gleichgewicht. Es ist aber ebenso der Fall, dass Kohlenwasserstoffe und CO zusammen mit OH- und HO_2 -Radikalen über zahlreiche Reaktionsschritte an der NO-Oxidation beteiligt sind. Außerdem ist der Ozonabbau im Gegensatz zur Bildung unabhängig vom Licht, was zu einer etwas paradoxen Situation führt:

In Ballungsgebieten stehen durch fortlaufende Emissionen ständig NO und Kohlenwasserstoffe zur Verfügung, wodurch der Ozonabbau stark gefördert wird. Somit treten in Gebieten mit hohen NO- und CH-Emissionen deutlich geringere Ozonkonzentrationen auf, als am Rand solcher Verkehrszentren oder in ländlichen Regionen.

Bei fehlender Sonneneinstrahlung werden die durch Gleichung 3.8 gebildeten NO_2 -Moleküle nicht zersetzt und können durch die erhöhte Stabilität über weite Strecken in der Atmosphäre transportiert werden. Sie können dadurch an von ihrem Ursprungspunkt weit entfernten Orten tagsüber unter Lichteinfluss zur Ozonbildung beitragen.

Zusätzlich kann bei starker Sonneneinstrahlung in Gegenwart von Hydroxylradikalen durch Reaktion von NO_2 mit Kohlenwasserstoffen Peroxyacetylnitrat (PAN) entstehen, wodurch ein weiterer Bestandteil des Sommersmogs gebildet wird.

NO_2 bildet in Anwesenheit von Wasser salpetrige Säure (HNO_2) und Salpetersäure (HNO_3), und trägt damit als zweite Komponente zum „sauren Regen“ bei [52].



Die Bildungsreaktion ist dabei komplexer als Gleichung 3.9 vermuten lässt, und verläuft über mehrere, teils radikalische Teilschritte.

Die Auswirkungen der Abnahme des pH-Wertes der feuchten Deposition sind zahlreich. In versauerten Böden werden Nährstoffe schneller aufgeschlossen und somit ausgewaschen. Dies kann bis zur Freisetzung von Metall-Kationen (z. B. Aluminium) gehen.

Diese wirken stark toxisch auf das Feinwurzelsystem der Bäume und können unter Umständen bis ins Grundwasser gelangen.

Als Folge kommt es zur Fehlversorgung der Organismen, Störungen des Wasserhaushaltes und Entzug wichtiger Strukturelemente des Bodens. Damit wird die metabolische Aktivität der Bodenorganismen herabgesetzt, wodurch die Humusbildung beeinflusst wird. Dies führt letztendlich zur Versauerung und trägt zum Waldsterben bei.

Ebenfalls kommt es zu einer Erniedrigung der pH-Werte von Gewässern, wodurch unter Umständen Gewässer mit geringer Pufferkapazität versauern und Fischbestände sowie Kleinorganismen, die sich nicht auf die neuen Bedingungen einstellen können, aussterben.

Problematisch ist auch die Überernährung von Gewässern durch den Nitrat-Eintrag. Das dadurch gesteigerte Pflanzenwachstum führt zu einem gesteigerten Sauerstoffverbrauch und zu einer verstärkten Faulschlamm-Bildung.

In den letzten Jahren ist die Versauerung des Regenwassers in Deutschland als Folge greifender Umweltschutzmaßnahmen, wie z. B. Einführung des Dreiwegekatalysators und schwefel-freien Kraftstoffen, rückläufig. Als Folge steigen die gemessenen pH-Werte vom Regenwasser

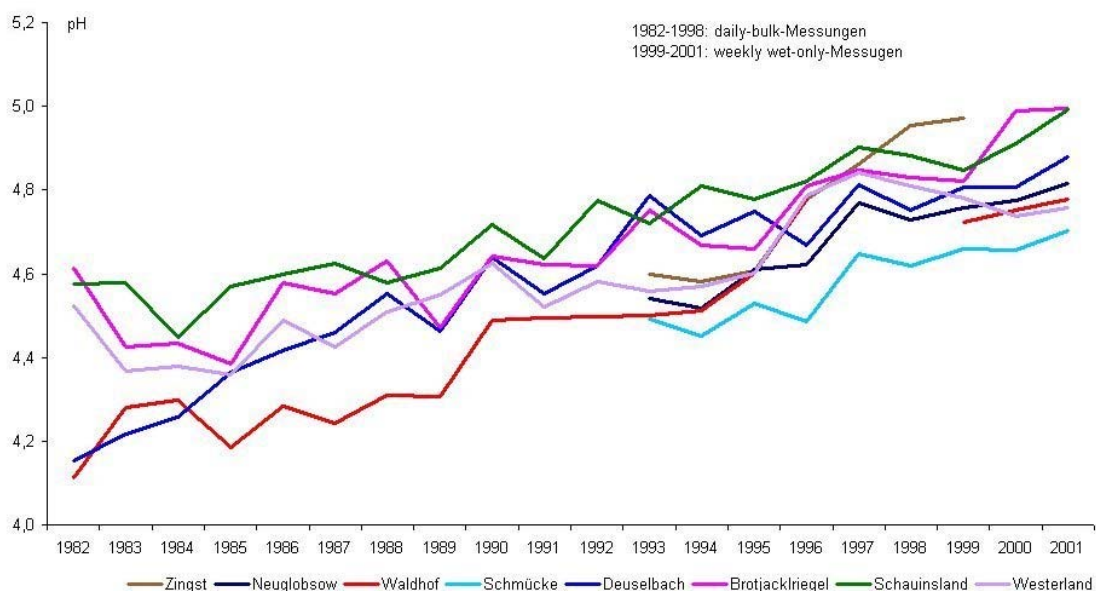


Abbildung 11: Der pH-Wert von Regenwasser, gemessen an verschiedenen Orten in Deutschland [1].

langsam wieder (Abbildung 11). Aufgrund von natürlichen Quellen sollte unbelastetes Regenwasser in Mitteleuropa einen pH-Wert zwischen 4,6 und 5,6 haben.

3.2 Möglichkeiten zur Abgasminderung bei Dieselmotoren

Um die Emissionen bei Diesel-Pkw, aber auch bei Nutzfahrzeugen und Pkw mit Otto-Magermix-Motoren weiter zu reduzieren, gibt es grundsätzlich zwei Ansatzpunkte:

Zunächst einmal kann man über so genannte *innermotorische* Maßnahmen (Primärmaßnahmen), z. B. durch Optimierung der Einspritzung oder Umgestaltung des Brennraumes, die Bildung von Schadstoffen reduzieren. Der zweite Ansatzpunkt ist eine nachträgliche Behandlung der Abgase (Sekundärmaßnahmen, after treatment, end-of-pipe technology), mit dem Ziel, Schadstoffe in weniger schädliche oder gar unschädliche Komponenten zu überführen. Im Verbrennungsprozess integrierte Primärmaßnahmen sind dabei prinzipiell den nachgeschalteten Lösungen vorzuziehen und oft auch kostengünstiger zu realisieren. Sie alleine bieten aber meist nicht genug Potential, um die Grenzwerte heutiger und besonders zukünftiger Abgasnormen bei Dieselmotoren zu erfüllen.

3.2.1 Innermotorische Maßnahmen und Abgasrückführung

Zu diesen Maßnahmen gehören Veränderungen des Brennraums wie z. B. eine Umgestaltung der Kolbenoberflächen, Modifikationen der Gemischaufbereitung, Einspritzung, Zündung und der Ventilsteuerung, aber auch der Einbau einer Abgasrückführung (AGR) oder ein Systems zur Einspritzung von Wasser.

Die Möglichkeiten der Weiterentwicklung des dieselmotorischen Brennverfahren sind vielfältig. Es konnten in der Vergangenheit große Fortschritte in der Reduktion der Motorrohmissionen erzielt werden.

In der Tabelle 8 sind exemplarisch einige Maßnahmen aufgelistet, die zur einer Verminderung der Stickoxid-Rohmissionen führen.

Reduzierung der Verbrennungstemperatur	Vermeidung von örtlichen Sauerstoffmangel	Verlangsamung der Verbrennungsluft
verzögerte Einspritzzeiten Abgasrückführung Einspritzung eines Wasser/Kraftstoffgemisches Kühlung der Verbrennungsluft	Direkteinspritzung Reduzierung des Zündverzuges Cetan-Zahl erhöhen Kontrolle der Verbrennungsluft-Temperatur	Verlängerte Einspritzung Kontrolle der Benzineinspritzung Common-Rail-System Cetan-Zahl erhöhen

Tabelle 8: Primärmaßnahmen zur Reduzierung von NO_x -Emissionen [55].

Innermotorische Maßnahmen zur Reduzierung der Stickoxid-Emissionen leiden dabei grundsätzlich unter dem Problem, dass zwischen der Bildung von NO_x und der Entstehung der anderen Schadstoffe ein Zusammenhang besteht (trade-off). So kann mittels AGR die Brennraumtemperatur herabgesetzt werden, wodurch die Bildung von Stickoxiden stark vermindert wird. Im Gegenzug dazu bilden sich mehr Partikel und die CO - und HC -Emissionen nehmen zu. Außerdem verändert sich die Leistungscharakteristik des Motors, wodurch der Kraftstoffverbrauch und damit auch die CO_2 -Emissionen zunehmen. Optimiert man hingegen die Verbrennung im Motor auf Wirkungsgrad, Leistungsverhalten und Rußbildung steigen die Stickoxid-Emissionen so stark an, dass jetzige und zukünftige Euro-Normen nicht eingehalten werden können. In Abbildung 12 ist ein Beispiel für das Trade-Off zwischen NO_x und Partikel anhand der Emissionen eines schweren Lkw dargestellt.

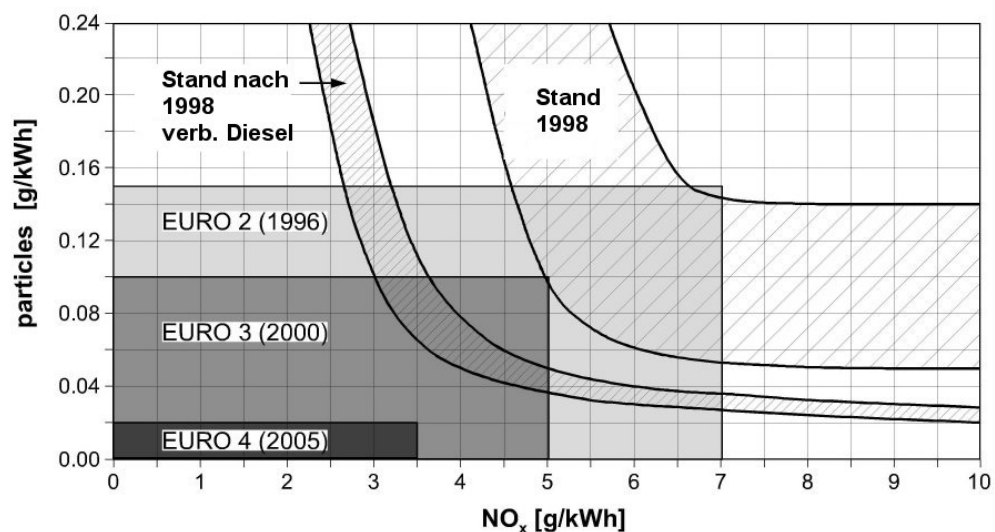


Abbildung 12: Trade-off zwischen der NO_x - und der Partikelbildung für einen schweren Lkw. Zusätzlich sind die Werte für die Euro-Normen II - IV eingezeichnet [56].

Im Bereich der aktuellen Diesel-Pkw gibt es heute einige Modelle in den kleinen und mittleren Fahrzeugklassen, die nur durch Optimierung der Verbrennungsabläufe die Euro IV erfüllen können. Letztendlich wird sich das Ziel auch die Grenzwerte zukünftiger EU-Normen zu erfüllen, und gleichzeitig sparsame aber durchzugstarke Dieselmotoren anzubieten, die nur eine geringe CO₂-, HC- und Partikel-Emissionen verursachen, wahrscheinlich nur durch eine Kombination von geschickten Primärmaßnahmen verbunden mit Abgasnachbehandlungssystemen erreichen.

3.2.2 Abgasnachbehandlungssysteme

3.2.2.1 Oxidationskatalysatoren

Um den Ausstoß von Kohlenmonoxid und unverbrannten oder teiloxidierten Kohlenwasserstoffen zu reduzieren, werden seit 1991 serienmäßig in Europa Oxidationskatalysatoren bei Diesel-Pkw und -Lkw eingesetzt [57]. Ein großer Vorteil dieser Systeme ist die passive, kontinuierliche Betriebsweise, so dass Oxidationskatalysatoren mit minimaler Beeinträchtigung des Verbrauchs oder des Motorverhalten arbeiten.

Die verwendeten Systeme bestehen oft aus einem metallischen oder keramischen Wabenkörper der als Träger fungiert. Beschichtet sind diese monolithischen Träger meist mit einem Wash-Coat bestehend aus Aluminiumoxid oder Zeolith, sowie einer aktiven Metallkomponente wie Platin, Palladium oder Rhodium.

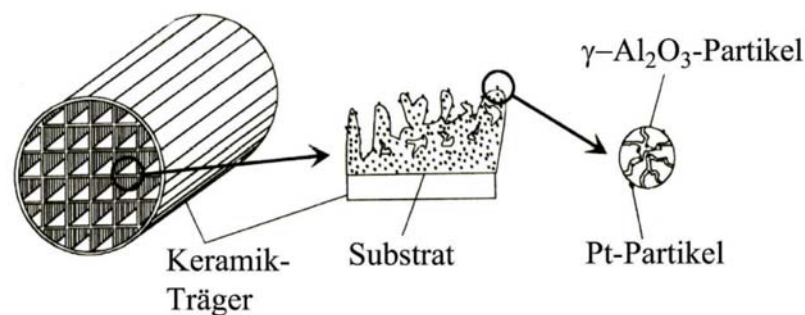


Abbildung 13: Aufbau eines Wabenkatalysators mit einer Beschichtung aus Al₂O₃-Partikeln und Pt als Aktivkomponente [58].

Die eigentliche Reaktion verläuft an der aktiven Metallkomponente, an der die Kohlenwasserstoffe, CO und Sauerstoff chemisorbiert und dann zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert werden. Als unerwünschte Nebenreaktion tritt dabei die Oxidation von SO_2 zu SO_3 auf. Dieses führt mit dem Wasser im Abgas nicht nur zu einer erhöhten Bildung von Schwefelsäure und der Förderung des sauren Regens, sondern auch bei Temperaturen oberhalb $350\text{ }^\circ\text{C}$ zur Chemisorption des SO_3 auf dem Katalysator und dadurch zu einer schleichenden Deaktivierung. Eine ebenfalls schleichende Vergiftung lässt sich durch Zink und Phosphor bei höheren Temperaturen beobachten. Dabei bildet Phosphor eine feine Phosphatschicht zwischen der Katalysatoroberfläche und der Gasphase [57].

Die Metallkomponente ist auf der Oberfläche sehr fein als Kristallite verteilt, so dass sehr große reaktive Oberflächen für die Umsetzungen zur Verfügung steht. Problematisch für die feinen Strukturen sind die recht hohen Temperaturen, die sich durch den meist motornahen Einbau ergeben. Diese sorgen dafür, dass das ehemals fein verteilte Metall zusammen sintert und dadurch reaktive Oberfläche verloren geht.

Eine interessante Möglichkeit diesem Oberflächenverlust entgegen zu wirken, ist die Verwendung von Zeolithen die durch den Zusatz von Metallkationen modifiziert worden sind. Durch die stabilen Strukturen zeigen solche Katalysatoren bei gleicher oder sogar besserer Selektivität und Aktivität ein erheblich geringeres Bestreben auf, bei starker Erwärmung zu aggregieren und Oberfläche zu verlieren. Allerdings weisen die häufig verwendeten Cu-ausgetauschten Zeolithe vom Typ ZSM-5 eine geringe Stabilität bei Temperaturen oberhalb $400\text{ }^\circ\text{C}$ gegen den in Abgasen stets vorhandenen Wasserdampf auf [59]. Unter diesen Bedingungen können die Aluminiumionen das Gitter verlassen und die katalytisch aktiven Zentren verlieren den Ankerpunkt.

Wesentlich wird der Wirkungsgrad von Oxidationskatalysatoren durch die Abgastemperatur bestimmt, die im europäischen Testzyklus bei modernen Dieselmotoren selbst in motornaher Lage direkt hinter den Abgasturbolader nur im Bereich der „light off“²⁴ Temperatur liegen.

Um den Wirkungsgrad zu erhöhen hat man zunächst die Möglichkeit das Katalysatorvolumen und damit die Verweilzeit zu vergrößern. Mit größeren Katalysatoren erreicht man so zwar Wirkungsgrade um 90 %, allerdings verursachen solche Systeme aufgrund der Edelmetallbelastung hohe Kosten [60].

Ein zweiter Ansatzpunkt ist die motortechnische Erhöhung der Abgastemperatur die zu einer

²⁴ Temperatur, bei der 50% der Schadstoffe umgesetzt werden

höheren Katalysatoreffektivität bei konstantem Katalysatorvolumen führt. Allerdings wird dies durch eine Verschlechterung des Motorwirkungsgrades und steigenden Kraftstoffverbrauch erkauft, womit solch eine Lösung nur für die Kaltstartphase akzeptabel ist.

Hieraus ergeben sich für das Temperaturproblem der Oxidationskatalysatoren unterschiedliche Lösungsansätze. Einer davon ist die Verwendung so genannter Vorturboladerkatalysatoren die kurz nach dem Brennraum vor dem Turbolader eingebaut werden und im EU-Abgastests einen maximalen Umsatz von 30 – 40 % zeigen.

Als sehr interessant hat sich auch der Einsatz so genannter Hybridkatalysatoren herausgestellt. Diese bestehen aus zwei in einem Gehäuse sitzenden Oxidationskatalysatoren, deren Träger aufgrund verschiedener Materialien und Massen sehr unterschiedliche Aufheizverhalten zeigen. Durch den geschickten Einsatz der unterschiedlichen thermischen Massen im Katalysator werden die betriebspunktabhängigen Schwankungen der Abgastemperaturen ausgeglichen.

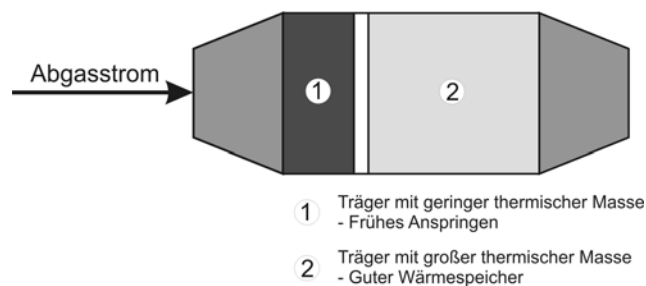


Abbildung 14: Beispielskizze eines Hybrid-Oxidationskatalysator [61].

Durch die geringe Wärmekapazität des vorderen Katalysatorträgers springt in diesem Bereich die Konvertierung schnell an, während der hintere Teil mit der großen Masse als Wärmespeicher fungiert und bei abnehmender Abgastemperatur das „Erlöschen“ der Umsetzung verzögert. Durch diesen unkomplizierten Aufbau lässt sich der Gesamtumsatz auf einfache Weise steigern.

Ein willkommener Nebeneffekt der Oxidationskatalysatoren ist die Oxidation von auf Partikel angelagerten Kohlenwasserstoffen. Durch diese Reaktion nimmt die Partikelmasse, je nach Motor, Treibstoff und Betriebspunkt, zwischen 10 und 30 % ab [62].

Nach dem in den Oxidationskatalysatoren der Umsatz der Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids erfolgt ist, wird nachfolgend NO zu NO₂ aufoxidiert. Dies ist für nachgeschaltete Partikelfilter von großem Vorteil, da Stickstoffdioxid in der Lage ist, bei Temperaturen ab 200 °C mit Rußpartikel zu reagieren und für einen ständigen Abrannt der Partikel im Filter zu sorgen.

3.2.2.2 Partikelreduktion

Um Rußpartikel aus dem Abgasstrom zu beseitigen wurden in den letzten Jahren zahlreiche Filtertechniken entwickelt. Durch die Integration solcher Systeme können die Partikel-Emissionen über das gesamte Größenspektrum soweit reduziert werden, dass sowohl die Grenzwerte der SULEV als auch zukünftige europäische Normen problemlos eingehalten werden können.

Man unterscheidet *geschlossene* und *offene* Partikelfilter. Die *geschlossenen* Filtersysteme, wie Wandstromfilter (Wall Flow) weisen einen hohen Wirkungsgrad von rund 90 % auf. Leider können

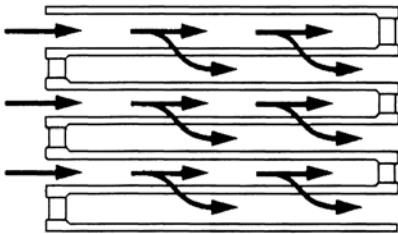


Abbildung 15: Schematische Darstellung eines "Wall Flow"-Katalysator [57].

sie nur diskontinuierlich betrieben werden, da eine vollständige Verbrennung der Partikel bei den geringen Abgastemperaturen besonders im Stadtverkehr meist nicht gewährleistet ist.

Um eine sichere Regeneration des Filters zu garantieren, muss der Motor zeitweise automatisch mit einem fetten Gemisch ($\lambda=1$) betrieben werden, um „künstlich“ die Abgastemperatur zu erhöhen. Alle motor-technischen Maßnahmen, die zu einer Temperaturer-

höhung des Abgases führen, gehen immer zu Lasten des Verbrauches und erfordern zusätzlich recht voluminöse Filtersysteme (2 – 4 Liter), um den Gegendruck des Systems beim diskontinuierlichen Betrieb möglichst gering zu halten.

Damit diese Abbrenntemperatur nicht zu hoch ausfällt, arbeiten einige Hersteller mit Additiven wie zum Beispiel Cer beim FAP-System von Peugeot/Citroen [63][64]. Der Einsatz solcher Additive führt dazu, dass die Abbrenntemperaturen um mehr als 100 °C sinken und die Verbrennung der Partikel im Filter um ein Vielfaches schneller abläuft. Zwar kommt es bei solchen Systemen nur zu einem minimalen Mehrverbrauch, allerdings wird dieser Vorteil mit einem hohen technischen Aufwand und der Bildung von zusätzlicher Additivasche erkauft.

Zur Zeit wird versucht, durch eine zusätzliche Beschichtung der Filter die geringen Abbrenntemperaturen eines Additivsystems zu erreichen. Bisherige additivfreie Partikelfilter mit Beschichtung benötigen 640 – 650 °C am Eintritt und bieten bisher kaum nennenswerte Vorteile gegenüber unbeschichteten Systemen. Lediglich bei niedrigen Temperaturen zeigen die beschichteten Systeme ein besseres Regenerationsverhalten in Form eines schnelleren, vollständigeren Abbrands. Um die nötigen Temperaturen zu erreichen, ohne dass ständig durch Anfettung des Gemisches das Abgas zusätzlich aufgewärmt wird, müsste das Abgassystem aufwendig isoliert sein und zusätzlich durch einen vorgeschalteten Oxikat aufgewärmt werden.

Offene Partikelfilter (CRT-System, Continuous Regeneration Trap) arbeiten kontinuierlich, und nutzen zum Verbrennen der Partikel das im Abgas vorhandene oder durch einen vorgeschalteten Oxikat gebildete NO₂. Solche Systeme arbeiten zuverlässig in einem Temperaturfenster von 50 – 450 °C und einen NO₂ zu Partikel Verhältnis von mind. 8:1. Durch eine geschickte Konstruktion kommt es selbst bei zu geringen Mengen an Stickstoffdioxid nicht zum Verstopfen der Filter, so dass der Druckverlust unabhängig vom Beladungsgrad ist. Ebenfalls vorteilhaft ist die geringe Baugröße, die aus dem geringen Gegendruck des Filtersystems folgt. Leider weisen solche Systeme bisher nur einen Wirkungsgrad von 30 – 70 % auf. Außerdem funktionieren sie grundsätzlich nur in einem genau abgestimmten Gesamtkonzept mit vorgeschaltetem Oxikat.

3.2.2.3 Stickoxidreduktion

Wie bereits in der Einleitung kurz ausgeführt, sind die hohen NO_x-Emissionen ein zentrales Problem bei Pkw und Lkw mit Dieselmotoren. Sie liegen meist um Größenordnungen über den Stickoxid-Ausstoß von vergleichbaren Fahrzeugen mit Ottomotor und Dreiwegekatalysator. Abbildung 12 zeigt einen direkten Vergleich des kumulierten NO_x-Ausstoßes zweier moderner TDI-Motoren, einer davon mit Pumpe-Düse-Technik, mit einem vergleichbaren Fahrzeug mit Ottomotor und Dreiwegekatalysator während eines Autobahn-Zyklus.

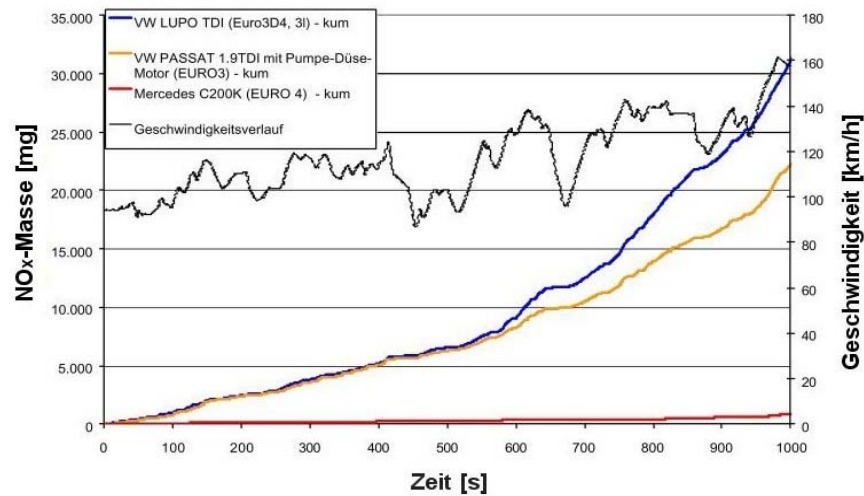


Abbildung 16: Vergleich zwischen den kumulierten NO_x -Emissionen eines VW Lupo TDI, VW Passat TDI und eines MB C200 mit Ottomotor [13].

Anhand dieser Abbildung ist gut zu erkennen, dass die Reduktion der Stickoxide im Augenblick wohl die größte Herausforderung bei der Entwicklung zukünftiger Dieselmotoren ist. Zwar lassen sich die Emissionswerte bei kleineren und mittleren Fahrzeuggrößen durch ein geschicktes Motormanagement ohne Abgasnachbehandlungssysteme soweit reduzieren, dass die Grenzwerte der Euro III, in einigen Fällen auch Euro IV, eingehalten werden können. Dieses Ziel zu erreichen, wird im Bereich der NO_x -Emissionen nicht ohne Sekundärmaßnahmen zu erreichen sein. In Tabelle 8 sind kurz die bisher technisch realisierbaren Maßnahmen zur Stickoxidminderung aufgeführt.

Maßnahme	möglich Minderung	Einsatz
Optimierung der motorischen Verbrennung	20 – 30 %	bereits teilweise eingesetzt
Abgasrückführung, elektronisch gesteuert	20 – 50 %	bereits teilweise eingesetzt
NO_x -Speicher-katalysatoren	70 – 90 %	bei GDI- Motoren, DPNR (Toyota, Dieselmotor)
SCR (Selektive Katalytische Reduktion)	70 – 95 %	

Tabelle 9: Maßnahmen zur NO_x -Minderung [13].

Zu Beginn der großtechnischen Verfahrensentwicklung wurden Stickoxide hauptsächlich über Gasphasen-Reaktionen aus zu reinigenden Abgasen entfernt. Erfahrungen in der Salpetersäure-Produktion führten im Bereich der Kraftwerksrauchgase zur Entwicklung der nicht selektiven, katalytischen Reduktion (SNCR).

- SNCR (Selektive Non Catalytic Reduction) -

Diese Reduktionsart von Stickoxiden im Abgas ist wahrscheinlich die kostengünstigste Variante und kommt vollständig ohne den Einsatz von Katalysatoren aus. Sie benötigt aber dementsprechend hohe Temperaturen um 1100 – 1300 °C [65].

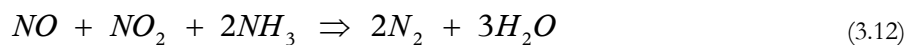
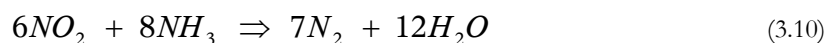
Als selektives Reduktionsmittel wird dabei in der Regel Ammoniak verwendet. Da neben der erwünschten Umsetzung mit Stickoxiden ebenfalls eine Oxidation des NH_3 mit Sauerstoff erfolgt, muss die Zugabe an Ammoniak überstöchiometrisch erfolgen.

Für Dieselmotoren ist dieses Verfahren nicht geeignet, da die nötigen Temperaturen nur innerhalb des Zylinders erreicht werden. Zwar gibt es Versuche, gebildetes NO_x schon innerhalb des Zylinders zu reduzieren, aber aufgrund der kurzen Verweilzeit und Problemen bei der Verteilung des Reduktionsmittels sind die erzielten Erfolge aber bisher nur bescheiden.

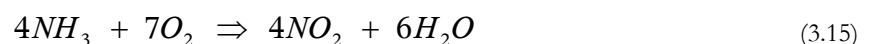
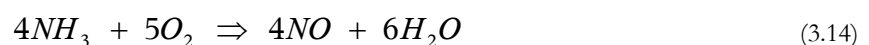
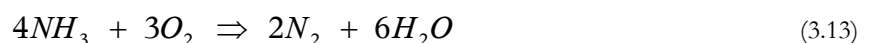
- SCR (Selektive Catalytic Reduction), DeNO_x -

Durch Verwendung von Katalysatoren lässt sich die Reduktion von Stickoxiden bei niedrigeren Temperaturen (200 – 500 °C) durchführen. Dies sind Temperaturen wie sie zum Beispiel bei Dieselmotoren in motornahen Bereichen des Abgassystems vorherrschen, wodurch dieses Verfahren für den Einsatz bei Kraftfahrzeugen interessant wird.

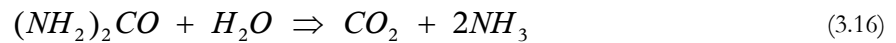
Eine im Lkw-Bereich bereits erfolgreich angewandte Variante verwendet Ammoniak als Reduktionsmittel, wobei die Reduktion im Abgasstrom nach folgenden Gleichungen abläuft:



Die Reduktion der Gesamt-Stickoxide verläuft am schnellsten, wenn NO und NO_2 im Mischungsverhältnis von 1:1 vorliegen. Bei den herrschenden Temperaturen ist die Oxidation von NH_3 mit dem vorhandenen Luftsauerstoff nach Gleichungen 3.13 – 3.15 kinnetisch gehemmt und gewinnt erst oberhalb von 450 °C an Bedeutung.



Um eine Gefährdung der Umwelt auszuschließen wird Ammoniak im Kraftfahrzeugbereich nicht direkt eingesetzt, vielmehr wird die Möglichkeit vorgezogen, harmlose, chemische Verbindungen zu nutzen, die das benötigte Ammoniak erst bei höheren Temperaturen direkt im Abgasstrom freisetzen [66].



Bewährt hat sich dabei die Verwendung von Ammoniumcarbamat oder einer meist 32,5 % wässrigen Harnstofflösung [67].

Je nach Rohemission und Größe des vorhandenen Tanks reicht dabei eine Füllung für 1000 – 3000 km, bei Lkw sogar bis zu 7000 km [68]. Um den zusätzlichen Tankaufwand zu verringern sind Dualzapfsäulen im Gespräch. Als Alternative bietet sich die Entwicklung von Festharnstofflösungen an, die aufgrund ihrer 100 % Harnstoffkonzentration eine Verdreifachung der Reichweite bedeuten würde. Bisher veröffentlichte Umsatzraten im NEFZ-Test liegen bei 60 – 90 % [69][70].

Die Aktivkomponenten des Katalysators bestehen meist aus V_2O_5 , WO_3 oder MoO_3 , aufgebracht auf TiO_2 als Trägersubstanz. Sie werden universell in einem Temperaturbereich zwischen 250 – 450 °C, mit einem zunehmenden Vanadiumanteil auch bei tieferen Temperaturen eingesetzt. Konstruktionen auf Chrom-, Eisen- und Zeolithbasis finden Verwendung in einem Temperaturbereich von 380 bis ca. 530 °C. Platin wird als aktive Komponente nur selten verwendet, da es nur in einem schmalen Temperaturfenster von 180 bis 250 °C nutzbar ist, und schon über 225 °C bedeutende Mengen an N_2O gebildet werden. Einsatz finden diese Materialien als Vollkatalysatoren und Trägerkatalysatoren häufig in Form eines Wabenkörpers.

Von großer Bedeutung bei SCR-Systemen ist die genaue Einstellung der Betriebsbedingungen, wie Temperatur, Sauerstoffgehalt und der Menge an zudosierten Reduktionsmittel.

Ist die Temperatur am Katalysator zu gering, springt die katalytische Umsetzung nicht vernünftig an. Dies ist ein Problem, welches besonders in der Kaltstartphase dazu führt, dass nicht genügend Stickoxide abgebaut werden und es zu Grenzwertüberschreitungen kommt.

Neben einer ausreichend hohen Temperatur muss im Abgas genügend Sauerstoff enthalten sein, damit Umsätze von bis zu 90 % überhaupt möglich sind [19].

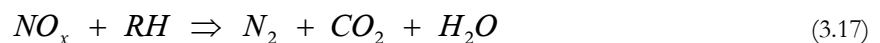
Als besonders problematisch erweist sich die genaue Eindosierung der nötigen Harnstofflösung und damit der genauen Ammoniak-Menge. Sind die Mengen zu gering, wird nicht genügend NO_x umgewandelt. Bei zu großen Mengen an Reduktionsmittel kommt es zum so genannten „Schlupf“ oder „Ammoniak-Durchbruch“ und Ammoniak tritt in die

Umgebungsluft aus. Um dies zu vermeiden, bedarf es einem genauen Regelmechanismus zwischen Dosierung und austretenden Stickoxiden. Hierzu verfügen die meisten Systeme über einen NO_x -Analytator, der am Ende des Abgassystems die nicht umgesetzten Stickoxide bestimmt und die Dosierung der Harnstofflösung dementsprechend einstellt. Aufgrund von Querempfindlichkeiten dieser NO_x -Sensoren mit Ammoniak ist die Regelung nicht genau genug, weshalb der Einsatz von neu entwickelten NH_3 -Sensoren in Zukunft geplant ist [68].

- DeNO_x, HC-SCR -

Eine grundsätzlich sehr interessante Alternative zum zuvor beschriebenen Harnstoff-SCR ist die katalytische Reduktion von Stickoxiden mit Hilfe organischer Reduktionsmittel, das sogenannte Alternativ-SCR, HC-SCR oder HC-DeNO_x-Verfahren. Das Reduktionsmittel in Form von Kohlenwasserstoffen kann bei diesem Verfahren unmittelbar aus dem Dieselmotorkraftstoff gewonnen werden. Der Einbau eines zusätzlichen Reduktionsmittelbehälter ins Fahrzeug, sowie eine großflächige Umstellung des Tankstellennetzes ist dadurch übeflüssig.

Bei Dieselmotoren und Otto-Magermix-Motoren konkurrieren die Oxidationsmittel Sauerstoff und NO_x um die oxidierbaren Bestandteile des Abgases:



Ziel ist es nach Möglichkeit die Bedingungen und den Katalysator so zu wählen, dass Reaktion 3.17 stark bevorzugt abläuft, dabei hängt der Ausgang dieser Konkurrenz von zahlreichen Faktoren, wie zum Beispiel Temperatur und Katalysatortyp, Art der Kohlenwasserstoffe (Aromat, Olefin, Paraffin), dem Kohlenwasserstoff- NO_x -Verhältnis und der Sauerstoff- und Kohlenwasserstoffkonzentration ab.

Grundsätzlich gibt es zahlreiche Katalysatoren, die sich für eine Reduktion von Stickoxiden mit Kohlenwasserstoffen eignen, wobei man zwischen Hoch- und Niedrigtemperaturkatalysatoren unterscheiden kann. Zur ersten Gruppe gehören neben auf Trägern aus Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 oder Mischoxiden aufgebrauchte Metalloxide (CuO , Fe_2O_3 , CoO) auch Ionenaustauschte Zeolithe. Leider bieten sie erst bei Temperaturen oberhalb 350 – 400 °C eine ausreichende katalytische Aktivität und empfehlen sich dadurch nicht für die Verwendung in der Abgaskatalyse bei Pkw. Zusätzlich weisen die als Hoffnungsträger gehandelten kupferge-

tauschten Zeolithe, wie schon unter 3.2.2.1 ausgeführt, eine zu geringe thermische Stabilität in Anwesenheit von Wasserdampf auf.

Zur Gruppe der Niedrigtemperaturkatalysatoren, die bei Temperaturen zwischen 200 und 250 °C eingesetzt werden können, gehören vorwiegend Edelmetalle wie Platin oder Rhodium, die auf Trägern aus ZSM5, Al₂O₃ oder SiO₂ aufgebracht sind. Problematisch sind bei diesem Typ die geringen NO_x-Umsätze bei höheren Temperaturen, wie sie unter Umständen bei längeren Vollastfahrten auftreten, während bei diesen Bedingungen die Oxidation der Kohlenwasserstoffe sehr gut katalysiert wird. Ein weiteres schwerwiegendes Problem ist die mit hoher Selektivität auftretende Bildung von unerwünschten Distickstoffoxid.

Neuere Ansätze arbeiten mit zwei hintereinander geschalteten Reaktoren, von denen der erste einen typischen Oxidationskatalysator auf Basis von Platin und der zweite einen Katalysator mit einer geringen Oxidations- aber hohen Reduktionsaktivität für NO₂ enthält. Das Reduktionsmittel wird dann erst zwischen den beiden Katalysatoren zugeführt [71]. Durch Kombination eines Pt-MFI-Zeoliths (Oxidation) und eines Zn-MFI-Zeoliths (NO₂-Reduktion) gelang mit solch einem Aufbau ein Gesamtumsatz von NO₂ zu N₂ von 54 % bei 300 °C.

- NO_x-Speicher-katalysatoren (NSR) -

Die ersten öffentlichen Verlautbarungen über eine mögliche Lösung des NO_x-Problems bei Diesel- und Magermix-Motoren durch einen alternierenden Prozess aus NO_x-Adsorption und anschließender reduktiver Entfernung als N₂, stammen aus dem Jahr 1995 von S. Matsumoto (Toyota) [72][73][74].

Beim NSR-System (NO_x Storage Reduction) handelt es sich im Prinzip um einen Dreibege-Katalysator mit Platin als Edelmetallkomponente für die Oxidation, Rhodium als aktive Komponente zur NO_x-Reduktion und zusätzlich Alkali- oder Erdalkalimetall (Oxid oder Carbonat) als Speicherkomponente. Als Träger mit großer Oberfläche dient häufig Al₂O₃ [75].

Die Wirkungsweise ist schematisch in Abbildung 17 dargestellt. Zunächst findet in der Adsorptionsphase (magere Bedingungen, $\lambda > 1$) am Platin eine Oxidation des im Abgas enthaltenen NO zu NO₂ statt. Anschließend reagiert das entstandene NO₂ mit der Speicherkomponente (z. B. BaO, Ba(OH)₂, BaCO₃) wobei Nitrate gebildet und an der Speicherkomponente adsorbiert werden. Kurz bevor die Speicherkomponente mit Stickstoffdioxid gesättigt ist, erhält der Motor über einen NO_x-Sensor ein Signal und schaltet zur Regeneration auf ein stöchiometrisches Gemisch (fette Bedingungen, $\lambda < 1$) um [76][77]. Durch den Temperaturanstieg wird das gespeicherte Nitrat instabil und zerfällt unter Bildung von NO und NO₂ (NO_x).

Die so desorbierten Stickoxide werden durch CO, HC oder H₂ zu N₂ an der Reduktionskomponente (Rhodium) reduziert. Die Reduktion verläuft sehr schnell, so dass die Regenerationsphasen sehr kurz sein können. Je nach Rohemissionen und Größe des Katalysators muss nach 30 bis 90 Sekunden kurzfristig (0,3 – 1 s) ein fetter Betriebszustand eingestellt werden, um einen Umsatz von 80 % zu erzielen [79]. Durch den regelmäßigen Wechsel zu einem Betrieb mit einem stöchiometrischen Kraftstoff-Luft-Verhältnis weisen Testfahrzeuge mit NSR einen moderaten Mehrverbrauch auf. Ein weiterer Nachteil ist die Empfindlichkeit der Alkali- und Erdalkalimetalle gegenüber Schwefel im Treibstoff. Da trotz schwefelarmen Treibstoffs immer etwas Schwefel an der Speicherkomponente adsorbiert wird, muss regelmäßig eine Desulfatierung bei Temperaturen über 600 °C durchgeführt werden. Diese steigert zusätzlich den Mehrverbrauch. Das Temperaturfenster, in dem NO_x-Adsorber-Katalysatoren genutzt werden können, besitzt folgende Rahmendaten:

Die „light off“-Temperatur eines NSR ist bei etwa 150 – 180 °C erreicht. Optimale Speicherbedingungen herrschen in einem Bereich zwischen 250 – 500 °C, während bei Temperaturen oberhalb 750 °C sich die Dispersität der Speicherkomponente verringert und es ebenfalls zu Wechselwirkungen mit dem Träger kommt [80].

Zusammenfassung:

Keine der besprochenen Methoden zur Reduzierung der Schadstoffemissionen, besonders aber der NO_x-Reduktion, bietet im Moment eine Universallösung für die gestellte Problematik.

Zwar lassen sich durch ein geschicktes Motormanagement und Optimierung des Verbrennungsprozesses die Emissionen weiter reduzieren, allerdings greift ab einem gewissen Punkt die „trade off“-Problematik zwischen Stickoxidemission, Partikel, Verbrauch, Leistungscha-

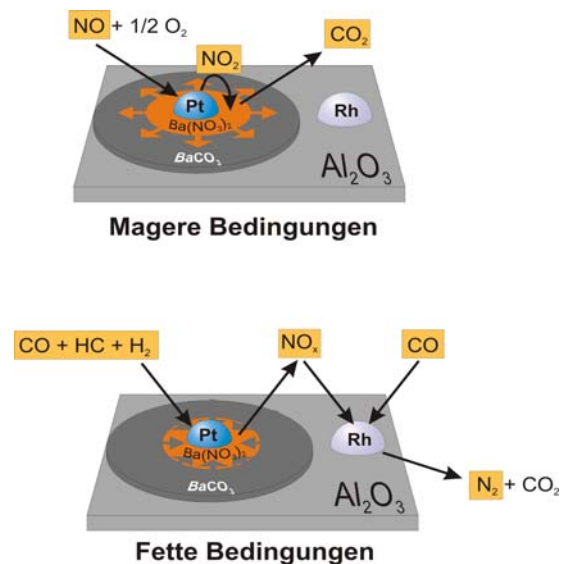


Abbildung 17: Funktionsprinzip eines NO_x-Adsorber-Katalysators [78].

oben: Adsorptionsphase
unten: Regenerationsphase

rakteristik und verstärkter Bildung anderer Schadstoffe, so dass ein umweltschonender Betrieb bei gleicher Leistung und gleichem Verbrauch nicht möglich ist.

Den verwendeten Oxidationskatalysatoren gelingt die Umsetzung von unverbrannten oder teiloxidierten Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid zu CO_2 und Wasser mit hohen Ausbeuten. Ebenfalls wird die Partikelmenge etwas reduziert und die Oxidation von NO zu NO_2 ist häufig eine wichtige Vorbedingung für nachfolgende Systeme. Allerdings erfolgt kein Abbau von Stickoxiden, was wohl als größter Nachteil angesehen werden kann. Problematisch ist ebenfalls die Oxidation von SO_2 und die auftretende Deaktivierung durch Schwefel, SO_3 , Phosphor und Zink. In den gleichen Bereich fällt die „Alterung“ des Katalysators durch thermische bedingte Veränderungen der aktiven Oberfläche und damit ein Verlust der Reaktivität. In beiden Punkten besteht noch Entwicklungsbedarf.

Die aktuellen Partikelfilter erfüllen ihre Aufgabe mit hohen Umsätzen und sehr guten Ergebnissen. Allerdings ist die Notwendigkeit, mit Additiven im nichtkontinuierlichen Betrieb zu arbeiten, nicht befriedigend. Hier besteht Handlungsbedarf, um Filtersysteme zu entwickeln, die ähnlich gute Reinigungsleistungen zeigen aber ohne Zugabe von Additiven tiefe Abbrenntemperaturen erreichen. Systeme mit Zusatzbeschichtungen oder offene Systeme (CRT), die zum Beispiel NO_2 zum kontinuierlichen Partikelabbau nutzen sind interessante, technisch gut zu realisierende Ansätze, wobei bei diesen Systemen die Verbesserung des Wirkungsgrads im Augenblick das wichtigste Ziel ist.

Die größten Probleme bereitet im Augenblick die Verminderung des Stickoxid-Ausstosses bei Diesel- und Otto-Magermix-Motoren. Hier stehen mehrere interessante Ansätze und Verfahren zur Auswahl. Die Technik der Harnstoff-SCR ist weit fortgeschritten und im Bereich der industriellen Verwendung und dem Einsatz bei LKW ist sie schon gut erprobt. Zwar spielt bei SCR-Systemen Vergiftung durch Schwefel etc. eine eher untergeordnete Rolle, dafür ist die genaue Einstellung und Einhaltung der Betriebsbedingungen aufwendig und von größter Wichtigkeit. Der wesentliche Nachteil ist aber der zusätzliche Betriebsstoff, der benötigt wird. Dadurch muss nicht nur das Fahrzeug mit einem zusätzlichen Tank, Pumpe und Leitungen ausgerüstet werden, sondern es wird wahrscheinlich nötig, das gesamte Tankstellennetz anzupassen. Ebenso problematisch ist das temperaturabhängige Verhalten dieser Systeme. Das Temperaturfenster ist mit $250 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$ recht schmal. Unterhalb springt die Reaktion nicht an (Kaltstartphase), oberhalb kommt es zu ungewünschten Nebenreaktionen.

Alternative SCR-Katalysatoren, die z. B. Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel nutzen, sind aufgrund der schlechten Umsätze, kleiner Temperaturfenster und geringer Selektivität im Augenblick kein Thema.

Anders sieht es mit den NO_x -Adsorber-Katalysatoren (NSR) aus. Hier existieren bereits funk-

tionierende Systeme, die schon den Weg in die Serienproduktion (siehe Toyota DPNR) gefunden haben. Für den Speicherkatalysator spricht die Tatsache, dass kein zusätzlicher Betriebsstoff mit allen Folgen transportiert werden muss. Als nachteilig ist der erhebliche Kalibrieraufwand in der Motorsteuerung, sowie die Schwefelproblematik zu nennen. Zusätzlich kommt es bei diesen Systemen durch die regelmäßige Regeneration zu einem geringen aber doch spürbaren Kraftstoff-Mehrverbrauch von 3 bis 9 %.

Welches der Systeme zur katalytischen NO_x -Reduktion sich durchsetzen wird, ist noch nicht eindeutig geklärt. Der Einsatz von Harnstoff-SCR im Lkw-Bereich ist weit fortgeschritten und serienreif. Ob eine Portierung dieses Systems auf den Pkw-Sektor erfolgen wird, ist abzuwarten., erscheint aber wegen des hohen technischen Aufwandes und Platzbedarfes eher unwahrscheinlich. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, dass in den letzten Jahren deutlich mehr Patente im Bereich der Adsorber-Katalysatoren erteilt worden sind, als dies bei SCR-Systeme der Fall ist. Es erscheint ein wenig so, als ob die Industrie ihre Entscheidung bereits getroffen hat.

Da keines der Systeme eine komplette Lösung aller Probleme bietet, ist ein gleichzeitiger Einsatz mehrerer Systeme wahrscheinlich und wird auch schon in der Serie praktiziert.

Beispiel: DPNR-System (Diesel Particulate- NO_x Reduction System) von Toyota

Mitte 2003 hat die Firma Toyota einen Mittelklasse-Pkw mit 2-Liter-Common-Rail-Dieselmotor und einem aus Abgasrückführung, Oxidationskatalysator und kombinierten NO_x -Adsorber-Katalysator mit Partikelfilter aufgebautes Abgasnachbehandlungssystem auf dem interna-

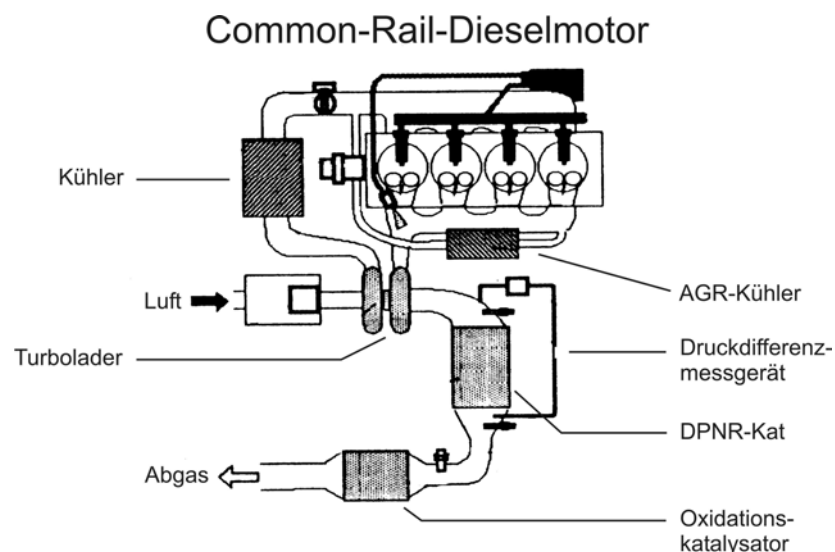


Abbildung 18: Konfiguration des DPNR-Systems der Firma Toyota [81].

tionalen Markt eingeführt. Dieses System ist in der Lage, den Partikel-Ausstoß und die NO_x -Emissionen gleichzeitig zu reduzieren. Die große technische Neuerung sind die kompakten Ausmaße des Systems und die Möglichkeit, beide Funktionen in einem Gehäuse unterzubringen. Das DPNR-System wird motornah hinter dem Turbolader eingebaut und durch einen im Unterbodenbereich angebrachten Oxidationskatalysator ergänzt (Abbildung 18).

Der DPNR-Katalysator besteht aus einem Wall-Flow-Partikelfilter, bei dem zusätzlich die Wände die gleiche Beschichtung besitzen, die auch bei den üblichen NSR-Katalysatoren verwendet werden. Damit ist dieser Katalysator in der Lage, als Speicherkatalysator zu arbeiten und gleichzeitig die aufgefangenen Partikel mit NO_2 und gebildeten Sauerstoffradikalen zu verbrennen. In Abbildung 19 ist die Funktionsweise schematisch dargestellt.

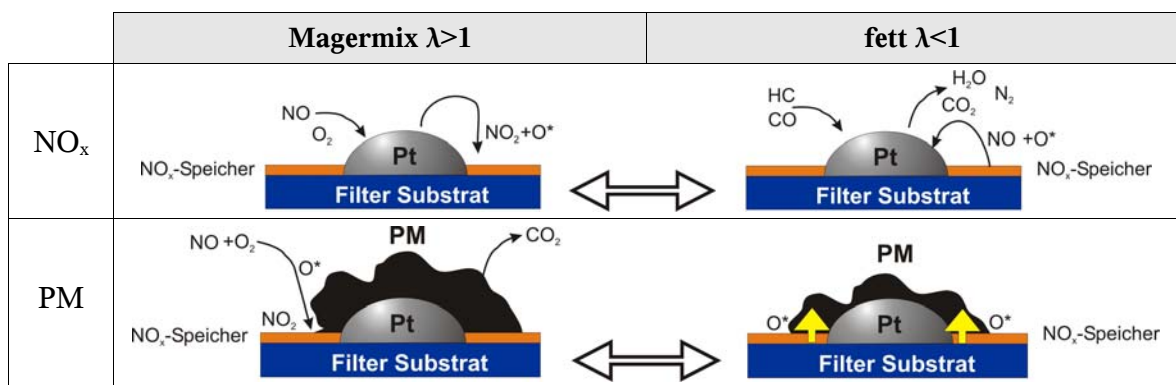


Abbildung 19: Funktionsweise eines DPNR-Katalysators [81].

Unter mageren Bedingungen arbeitet das System als normaler Speicherkatalysator. NO_2 wird adsorbiert und als Nitrat gespeichert. Gleichzeitig werden die Partikel durch den dabei freiwerdenden, aktiven Sauerstoff ständig verbrannt. Zusätzlich erfolgt eine stetige Oxidation der Partikel am Edelmetall durch den überschüssigen Sauerstoff im Abgas.

Wird das Gemisch geändert und herrschen Bedingungen mit $\lambda < 1$, wird eine Menge NO in Verbindung mit aktivem Sauerstoff desorbiert und durch die vorhandenen Reduktionsmittel (H_2 , HC , CO) zu Stickstoff reduziert. Die freiwerdenden Mengen aktiven Sauerstoffs sorgen dafür, dass der Abbrand der Partikel beschleunigt wird, und eine vollständige Regeneration des Katalysators erfolgt. Das System arbeitet bisher zuverlässig und reduziert den Partikelaustritt und die NO_x -Emissionen auf bis zu 20 % der 1997/98 gemessenen Werte für Pkw und Lkw.

Anhand des Beispiels kann man erkennen, dass es schon heute trotz der noch ungeklärten Probleme möglich ist funktionsfähige, kompakte Abgasnachbehandlungssysteme in Serienfahrzeugen zu integrieren.

3.3 Photokatalyse: Grundlagen, Titandioxid, ausgewählte Reaktionen

Die katalytische Behandlung von verschmutzter oder kontaminierter Luft oder Verbrennungsgasen ist ein etablierter Anwendungsbereich von thermisch aktivierten Oxidations-/Reduktionskatalysatoren. Allerdings erfordern diese Prozesse Temperaturen von 200 – 400 °C und Schadstoffe mit hohen Konzentrationen von mindestens einigen hundert ppm [82]. Der Energiebedarf ist dementsprechend hoch, so dass eine Anwendung bei geringen Schadstoffkonzentrationen nicht wirtschaftlich ist.

Bei ständig fließenden Gasströmen, in denen die Schadstoffkomponenten eine Konzentration einiger 100 ppm nicht überschreiten und der Einsatz hoher Temperaturen nicht möglich oder gewünscht ist, bietet die Reinigung von Abgasen mittels heterogener Photokatalyse einige Vorteile gegenüber dem Einsatz von thermisch aktivierten heterogenen Katalysatoren.

Die ersten Berichte über „Photoreaktionen“, an denen Halbleiter-Metalloxide beteiligt sind, stammen aus dem Jahr 1921 [83]. Aber erst mit den Veröffentlichungen von TEICHNER ET AL. und der Gruppe um STONE in den frühen 70er Jahren wuchs das Interesse [84][85].

Die Anzahl der Studien die sich mit der heterogenen Photokatalyse mit gasförmigen Medien beschäftigen, sind verglichen mit der großen Menge an Veröffentlichungen die sich z. B. mit der photokatalytischen Reinigung von Wasser beschäftigen, immer noch relativ gering, sie wächst aber stetig.

In der Regel beschäftigen sich die Untersuchungen in diesem Bereich mit den Oxiden und Sulfiden typischer Halbleiter wie z. B. TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS , etc. Das neben Zinkoxid am häufigsten verwendete Titandioxid soll im Anschluss genauer betrachtet werden.

3.3.1 Titandioxid (TiO₂)

Das wichtigste Oxid des Titans ist das Dioxid (TiO₂), dessen Bedeutung auf seiner vielfältigen Verwendung beruht. Einsatzgebiete sind Kosmetika (Zahnpasta, Sonnencreme) und Lebensmittelumhüllungen zum Beispiel in der Wurstproduktion. In der Elektroindustrie wird es für den Bau von Kondensatoren gebraucht, und dient in der Emaille-Produktion als Trübungsmittel. Eine besonders große Bedeutung besitzt Titandioxid allerdings als Weißpigment. Bedingt durch den hohen Brechungsindex (Anatas: 2,55; Rutil: 2,75) besitzt es ausgezeichnete pigmentopische Eigenschaften, womit TiO₂ das höchste Aufhell- und Deckungsvermögen der handelsüblichen Weißpigmente aufweist.

Daneben ist Titandioxid ungiftig und besitzt einen hohen Schmelzpunkt (1850 °C) und eine hohe Beständigkeit gegen Säuren und Basen auf. Verbunden mit den guten Pigmenteigenschaften wird TiO₂ deshalb nahezu universell zum Weißfärben oder Aufhellen von Buntpigmenten in Farben und Lacken, Kunststoffen, Papier und Fasern verwendet.

Eine weitere zentrale Rolle spielt Titandioxid im Bereich der Katalyse, wo es ebenfalls zahlreich zur Anwendung kommt. Dabei dient es nicht nur als katalytisch aktives Material, sondern fungiert ebenso als Promoter, Träger und Additiv. Abbildung 21 zeigt eine Übersicht der Anwendungsbereiche von Titandioxid in der Katalyse:

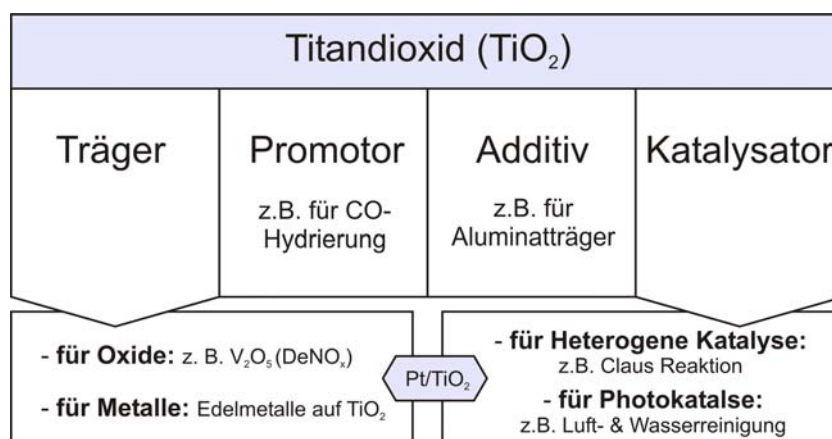


Abbildung 20: Anwendungsgebiete von Titandioxid im Bereich der Katalyse [17].

3.3.1.1 Vorkommen und Herstellung

Technisch wird Titandioxid im großen Maße aus dem Titanerz Ilmenit (FeTiO_3) und mineralischem Rutil nach dem so genannten Sulfat- sowie Chlorid-Verfahren gewonnen [52][86].

Das Chlorid-Verfahren geht dabei von natürlichen Titan- oder Rutil-Schlacken mit einem hohen Titangehalt aus. Diese reagiert mit Chlor in Gegenwart von Kohle zu TiCl_4 . Im Anschluss daran wird das gewonnene TiCl_4 mit Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen zu Titandioxid und Chlor umgesetzt. Das freigesetzte Chlor wird aufgefangen und wieder in dem Prozess eingesetzt. Das Chlorid-Verfahren wird aus ökologischen und ökonomischen Gründen bevorzugt, kann jedoch nicht bei geringen Titangehalten eingesetzt werden.

TiO_2 -arme Rohstoffe können nur nach dem Sulfat-Verfahren verarbeitet werden. Bei dieser Methode wird das Ilmenit oder die Titanschlacke mit konzentrierter Schwefelsäure bei 100 - 180 °C aufgeschlossen. Der Aufschlusskuchen wird anschließend in Wasser gelöst und das enthaltene Eisen(III) durch Zugabe von Eisenschrott zu Eisen(II) reduziert. Das aus der Lösung ausgefällte Titandioxid-Hydrat wird in Drehrohröfen bei 800 – 1000 °C zu Titandioxid gebrannt [52][86].

Hochdisperse Titandioxide erhält man über Sol-Gel-Fällung und anschließender Trocknung. Eine weitere, neuere Methode stellt das Aerosol-Verfahren der Degussa-Huels AG dar. Hierbei wird Titantetrachlorid in einer Knallgasflamme hydrolysiert und das so gebildete Titandioxid anschließend aus der Gasphase abgetrennt und von anhaftenden Salzsäureestern befreit [87].

Bei beiden Verfahren lassen sich durch geeignete Reaktionsbedingungen die Produkteigenschaften sehr gut variieren. Sie werden deshalb häufig zur Herstellung katalytisch aktiver Titandioxide genutzt, die sich u. a. durch große Oberflächen auszeichnen.

So wird z. B. das in vielen Untersuchungen genutzte Material „P25“ der Degussa-Huels über das Aerosil-Verfahren gewonnen. Das in dieser Arbeit bevorzugt benutzte Titandioxid „Hombifine N“ von der Fa. Sachtleben wird dagegen durch ein Sol-Gel-Verfahren hergestellt.

3.3.1.2 Kristallstruktur und physikalische Eigenschaften

Titandioxid kommt in der Natur in drei unterschiedlichen Kristallformen vor. Als tetragonales Rutil (Smp: 1830-1850 °C, Sdp: 2500 °C, Härte nach Mohs: 6 – 6,5), als tetragonales Anatas (Härte nach Mohs: 5,5 – 6) und als orthorhombischer Brookit (Smp: 1825 °C, Härte nach Mohs: 5,5 – 6).

Phase	CAS -Nr.	Kristallstruktur	Gitterkonstanten [nm]			Dichte [g/cm ³]
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Rutil	[1317-80-2]	tetragonal	0.4594		0.2958	4.21
Anatas	[1317-70-0]	tetragonal	0.3785		0.9514	4.06
Brookit	[12188-41-9]	orthorhombisch	0.9184	0.5447	0.5145	4.13

Tabelle 10: Kristalldaten der drei Titandioxidmodifikationen [32].

Von diesen ist Rutil die stabilste Modifikation. Anatas wie auch Brookit gehen bei Erwärmung auf Temperaturen oberhalb von 800 °C in in Rutil über.

Die Kristallmodifikationen des Titandioxids sind Sauerstoffmangelverbindungen, so dass die Strukturformel TiO_{2-x} (mit $x < 0,05$) lautet.

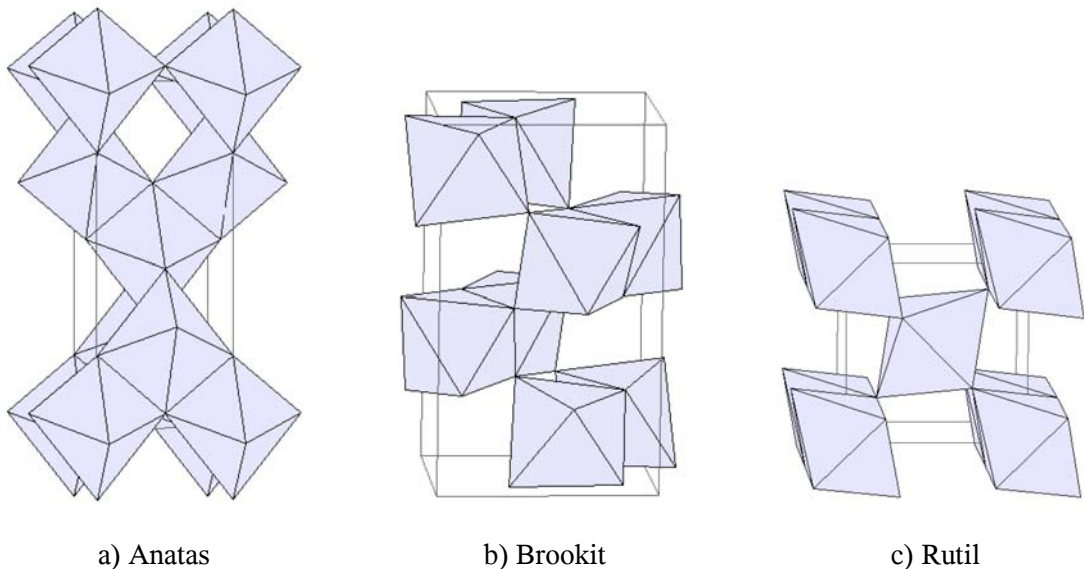


Abbildung 21: Kristallstrukturen des Titandioxids [89].

Dabei ist jedes Titanatom oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben, und jedes Sauerstoffatom ist im Sinne der elektrostatischen Valenzregel drei Koordinationsoktaedern ($\text{TiO}_{6/3}$) zugeordnet [88]. Die drei Modifikationen unterscheiden sich somit in der Anzahl der gemeinsamen Kanten der TiO_6 -Oktaeder. Anhand von Abbildung 21 erkennt man, dass sich bei

Anatas (a) jeder TiO_6 -Oktaeder vier Kanten mit den jeweiligen Nachbaroktaedern teilt. Im Brookit (b) sind dies nur drei Kanten, und im Rutil sogar nur zwei [52][90]. PAULING stellte fest, dass durch eine steigende Anzahl gemeinsamer Oktaederkanten die Stabilität eines Kristallverbandes herabgesetzt wird. Demzufolge ist Rutil die häufigste und stabilste Modifikation [91].

Neben dem bisher beschriebenen Titandioxid gibt es auch noch zahlreiche, farbige Suboxide. So werden farblose Rutil-Einkristalle beim Erhitzen auf $600\text{ }^\circ\text{C}$ in Wasserstoff zunächst grün, dann hellblau, dunkelblau und schließlich undurchsichtig schwarz. Die Färbung des Kristalls ist Folge der Bildung von Ti^{2+} -Ionen, die aufgrund starker Deformation des Gitters eine erhöhte Lichtabsorption besitzen. Die Reduktion des Ti^{4+} verläuft dabei über Verlust von Gittersauerstoff und ist reversibel, denn werden die schwarzen Kristalle in Sauerstoff erhitzt, so ändert sich die Farbe wieder in umgekehrter Reihenfolge.

Ähnliches beobachtet man, wenn Titandioxidpulver, welches mit einer reduzierenden Flüssigkeit überschichtet wurde, mit Sonnenlicht bestrahlt wird. Auch hierbei kommt es zur Bildung von niederen Oxiden und zur Verfärbung bis zum Blaugrau [92].

In Gegenwart von Luft oder Sauerstoff ist auch dieser Prozess reversibel, so dass die Verfärbungen wieder zurückgehen. Untersuchungen mit Röntgenstrahlen haben dabei ergeben, dass es zur Bildung von Ti_2O_3 durch Verlust von Sauerstoff aus der Titandioxid-Oberfläche kommt. Im Reduktionsprodukt bleibt allerdings die ursprüngliche Struktur des TiO_2 weitgehend erhalten und es ist daher leicht oxidierbar [92].

Wie schon berichtet, sind die Kristallmodifikationen des Titandioxids Sauerstoffmangelverbindungen. Die ungesättigten Valenzen der Ti-Kationen an der Oberfläche werden durch Reaktion z. B. mit Wasser aus der Luftfeuchtigkeit behoben. Dabei werden nicht nur Wassermoleküle stark gebunden, sondern auch Hydroxylgruppen, die durch dissoziative Chemisorption von Wasser gebildet werden. Dadurch erhält die Oberfläche des Titandioxids einen amphoteren Charakter [93]. In zahlreichen Veröffentlichungen wird die Meinung vertreten, dass die Hydroxylgruppen an der Oberfläche von Halbleiter-Metalloxiden essenziell für photokatalytische Reaktionen sind [94][95]. Allerdings ist ihre tatsächliche Bedeutung bisher noch nicht zweifelsfrei geklärt.

3.3.2 Titandioxid als Photohalbleiter und Photokatalysator

Titandioxid ist ein Halbleiter, dessen elektronische Struktur gut über das Energiebändermodell beschrieben werden kann. Das Valenzband wird hauptsächlich durch die 2p-Orbitale des Sauerstoffs gebildet, während das Leitungsband im wesentlichen aus den leeren 3d-Orbitalen des Titans bestehen (Abbildung 22a). Die Bandlücke zwischen den beiden Bändern beträgt etwa 3,0 eV beim Rutil und 3,2 eV beim Anatas (Abbildung 22b). Diese Annahme gilt allerdings nur unter der Voraussetzung eines stöchiometrischen Titan-Sauerstoff-Verhältnis, und somit streng genommen nur für das unbeeinflusste Innere eines Titandioxid-Korns.

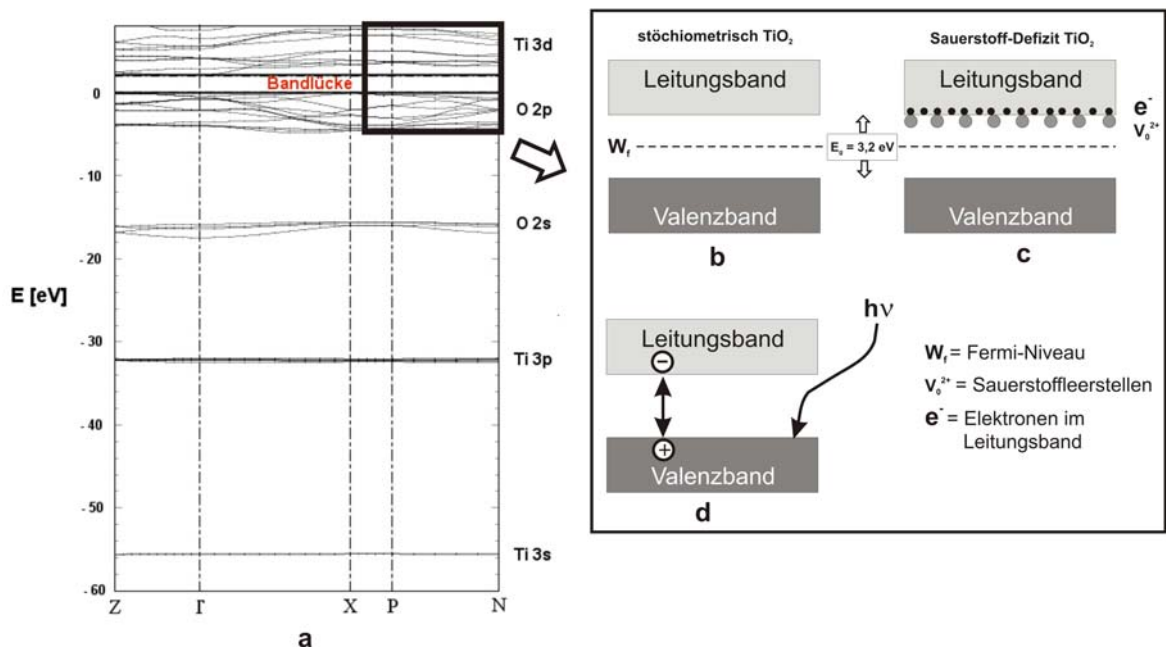


Abbildung 22: a) Berechnete Bandstrukturen der Anatas-Modifikation [96].

b) und c) Bandstruktur für stöchiometrisches und nichtstöchiometrisches TiO_2 [87].

d) Photoanregung eines Halbleiters und Generierung eines Elektron/Loch-Paares [82].

Die Verhältnisse an der Oberfläche sind differenzierter zu betrachten, denn die koordinativ nicht abgesättigten Valenzen (dangling bonds) beeinflussen die Eigenschaften der Oberfläche stark. Durch den Sauerstoffmangel verschiebt sich die Aufspaltung der Molekülorbitale für die 3d-Orbitale der Titanionen, so dass sie nicht mehr unbedingt innerhalb des Leitungsbandes liegen (Abbildung 22c). An diesen Defektstellen sind die physikalischen Eigenschaften der Oberfläche lokal verändert, was wichtige Auswirkungen auf die Adsorption und die elektrischen und optischen Eigenschaften hat.

Wird einem Halbleiter wie Titandioxid Energie in Form von Wärme zugeführt, steigt die Zahl der Elektronen im Leitungsband, und damit auch seine Leitfähigkeit. Im Gegensatz zu Metallen werden die Ladungsträger durch einen Übergang von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband erst erzeugt (Abbildung 22d). Dabei bilden sich zwei Spezies, die zur Leitfähigkeit beitragen. Elektronen, die sich im Leitungsband frei bewegen können und die im Valenzband gebildeten Defektelektronen (Löcher), die als positive Ladungsträger verstanden werden können.

Elektron/Loch-Paare werden auch erzeugt, wenn elektromagnetische Strahlung (z. B. Licht) mit einer Energie größer oder gleich der Bandlückenenergie E_g absorbiert wird.

Durch das absorbierte Photon wird ein Elektron aus dem Valenz- in das Leitungsband gehoben, während aufgrund der Ladungsneutralität ein Loch im Valenzband entsteht. Die Leitfähigkeit nimmt zu und man spricht von einer so genannten Photoleitung.

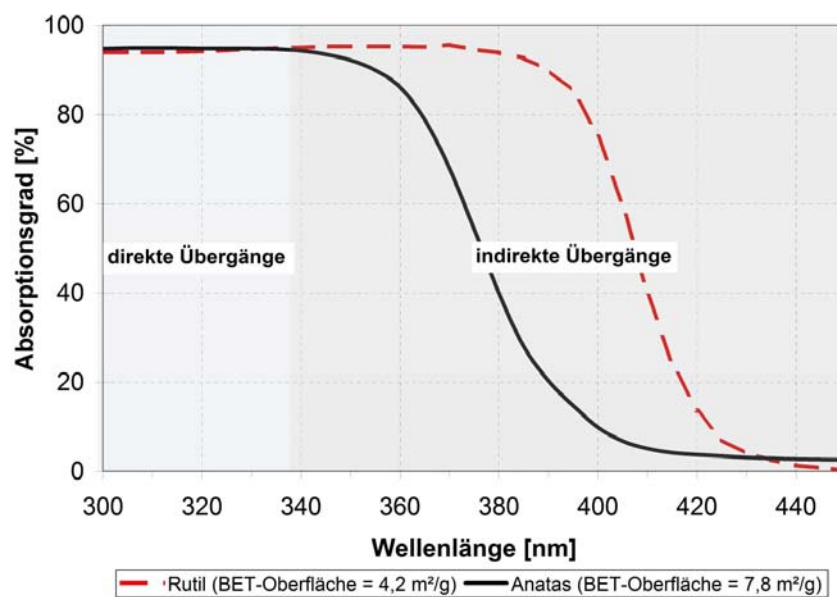


Abbildung 23: Absorptionsbanden von Rutil und Anatas der Fa. Acros [18].

Trägt man die Absorption gegen die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes auf, so erhält man für Anatas und Rutil den in Abbildung 23 wiedergegebenen Kurvenverlauf. Beide Titandioxid-Modifikationen zeigen bei Wellenlängen kleiner als 340 nm einen maximalen Absorptionsgrad von 95 %. Bei Wellenlängen oberhalb 340 nm ist die Absorption von Anatas gegenüber Rutil um 30 nm zu kleineren Wellenlängen verschoben.

Den Übergang eines Elektron vom Valenzband ins Leitungsband durch Aufnahme eines Photons bezeichnet man als direkten Übergang. Indirekte Übergänge erfolgen, wenn zeitgleich zur Anregung durch ein Photon, dessen Energie kleiner als E_g ist, eine Wechselwirkung mit einer

gequantelten, optischen oder akustischen Gitterschwingung (Phononen) eintritt. Solch ein indirekter Übergang ist allerdings weniger wahrscheinlich als eine direkter, da drei Teilchen am Prozess beteiligt sind, während bei einer direkten Absorption lediglich ein Elektron und ein Photon wechselwirken.

Eine Absorption von Licht mit einer Energie kleiner E_g kann ebenfalls erfolgen, wenn der Absorptionsvorgang zeitgleich mit der Bildung eines gebundenen Elektron/Loch-Paar geschieht. Solche gebundenen Paare werden als Exzitonen bezeichnet und bilden eine Feinstruktur, die sowohl unterhalb als auch oberhalb der Schwellenenergie E_g liegt. Somit ist dem Kontinuum des Leitungsbandes ein Linienspektrum mit diskreten Niveaus vorgelagert, wodurch weitere indiskrete Übergänge mit Energien unter- und oberhalb der Bandlückenenergie möglich sind.

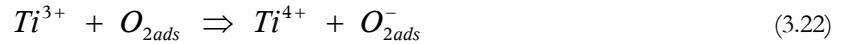
Die Zahl der vorhandenen Elektron/Loch-Paare wird außer durch die optische Generationsrate hauptsächlich durch die mittlere Lebensdauer bestimmt. Diese beträgt im Regelfall nur einige Nanosekunden und kann als materialabhängige Größe angesehen werden [97].

Die Deaktivierung der Paare kann auf zwei unterschiedliche Arten geschehen. Einmal kann es zur Rekombination der generierten Ladungsträger z. B. durch einen Zusammenstoß mit einem Elektron (AUGER-Rekombination) oder mit Phononen im Inneren kommen. Alternativ sind auch Redoxreaktionen der Elektron/Loch-Paare mit geeigneten Oxidations- und bzw. oder Reduktionsmittel möglich. Für die Beschreibung der dabei ablaufenden Vorgänge gibt es mehrere Ansätze.

Zum einen wird in zahlreichen Veröffentlichungen angenommen, dass z. B. Sauerstoff mit dem gebildeten Elektron eines Elektron/Loch-Paares reaktive Spezies (z. B. O^- , O_2^- , etc.) bildet und somit die Ladung stabilisiert [98]. Im nachfolgenden Schritt wäre dann eine Reaktion mit der Sauerstoff-Spezies oder mit den Valenzbandlöchern möglich. Häufig wird auch postuliert, dass die generierten Defektelektronen mit an der Halbleiteroberfläche adsorbierten Hydroxidionen oder Wassermolekülen reagieren und diese reaktiven Spezies dann organische Moleküle oxidieren [93][94]. Die Gleichungen 3.19 bis 3.24 fassen diese Mechanismen nach PERAL und OLLIS zusammen [104].



und



oder



Eine eindeutige Klärung der Prozesse die bei heterogenen, photokatalytischen Reaktionen an Halbleitern stattfinden ist aber noch nicht gelungen. Es ist daher nicht verwunderlich in der Literatur nur wenige Studien zu finden, die komplette mechanistische oder kinetische Beschreibungen aufweisen. Vielmehr wird in vielen Veröffentlichungen davon ausgegangen, dass die Photokatalyse nach den gleichen Mechanismen verläuft, wie sie aus der klassischen thermischen Katalyse bekannt sind. Aus diesem Grund werden sehr häufig Reaktionsansätze u. a. nach Eley-Rideal, Langmuir-Hinshelwood oder Mars und van Krevelen angenommen. Dieser Ansatz ist nicht unproblematisch, da es genügend Gründe gibt, dieses Konzept bei photokatalytischen Reaktionen anders zu bewerten.

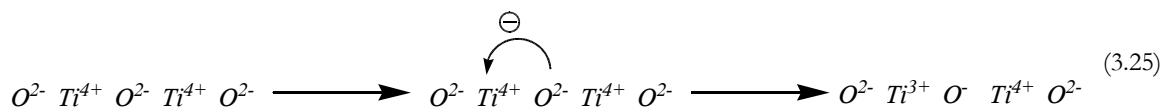
So gilt es zu bedenken, dass wir bei einem Photokatalysator eine Anzahl zufällig verteilter Plätze im Gitter haben, deren Menge zusätzlich von der eingestrahlt Intensität des Lichts, sowie der Anzahl der absorbierten Photonen und der mittleren Lebenszeit der Elektronen/Loch-Paare abhängig ist. Ausserdem weisen die aktiven Plätze Ladungen auf, weswegen auch weitreichende, interaktive Kräfte in die Überlegungen mit einbezogen werden müssen. Denn diese können z. B. zu lokalen Verteilungen führen, die bemerkbar von zufälligen Anordnungen abweichen. Zum Schluss sollte man auch berücksichtigen, dass eventuell Eduktmoleküle (z. B. Sauerstoff) nur mit den Elektronen interagieren können und nicht mit den positiv geladenen Löchern oder umgekehrt [99].

Seit einigen Jahren wird ein zusätzliches photokatalytisches Phänomen und dessen Anwendungen diskutiert, das auf eine schon lang bekannte Eigenschaft des Titandioxids beruht. Wie unter 3.3.1.2 beschrieben neigt TiO_2 unter Bestrahlung mit UV-Licht zur Abgabe von Gittersauerstoff, wobei es unter geeigneten Bedingungen zur Reduktion des Titandioxids und zur

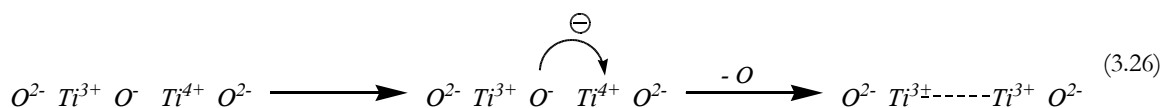
Bildung von dunkel gefärbten Suboxiden kommt [92]. Gestartet wird diese Reaktion über die Bildung von Elektron/Loch-Paaren nach Gleichung 3.19, in dem ein Elektron das Valenzband verlässt und ins Leitungsband wechselt.



Da das Valenzband aus den 2p-Orbitalen des Sauerstoffs und das Leitungsband aus den 3d-Orbitalen des Titans gebildet werden, entspricht dieser Vorgang dem Transfer eines Elektrons vom O^{2-} zum Ti^{4+} -Kation. Dadurch wird dieses zu Ti^{3+} reduziert.



Da das Produkt der Photonenabsorption nicht stabil ist, kommt es nach Gleichung 3.26 zur Abspaltung von Sauerstoff kommt.



Das die Oberfläche verlassende Sauerstoff-Atom ist nicht geladen, somit muss das Elektron bei der Fehlstelle verbleiben. Dies ist gut möglich, da die d-Orbitale des Ti^{4+} -Kations sehr gut ein zusätzliches Elektron unter Bildung von Ti^{3+} aufnehmen können. Somit verbleiben die beiden Elektronen bei zwei benachbarten, vierwertigen Titankationen. Das wichtigste ist aber, dass die Bildung der Ti^{3+} -Ionen in der Oberfläche des Titandioxid zur Entstehung einer Defektstelle führt [99].

Die Defektstellen können nach FUJISHIMA ET AL. [100] z. B. durch Wassermoleküle aufgefüllt werden, wodurch die Oberfläche einen stark hydrophilen Charakter bekommt. Dieser führt zur Ausbildung eines „Lotus-Effekts“, wodurch auf der Oberfläche die Möglichkeit der Tropfenbildung von Wasser und die Haftung von hydrophoben Verschmutzungen stark herabgesetzt wird und ein Selbstreinigungseffekt entsteht. Seitdem dieser Effekt 1995 mehr durch Zufall in den Laboratorien der TOTO Inc. entdeckt wurde, ist er Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden.

Weniger Beachtung ist bisher der Rolle geschenkt worden, die die Bildung von Defektstellen und besonders der freigesetzte Gittersauerstoffatome bei Umsetzungen wie z. B. der photokatalytischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen spielen können. Diesem Aspekt soll im folgenden Abschnitt verstärkt die Aufmerksamkeit gelten.

3.3.3 Ausgewählte photokatalytische Reaktionen

3.3.3.1 Photokatalytische Kohlenwasserstoffoxidation an TiO_2 -Oberflächen

Betrachtet man die die Totaloxidation von Isobutan in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre, so ergibt sich für die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit pro Katalysatoroberfläche nach FINGER ET AL. [99] und HAEGER ET AL. [101] folgendes Bild:

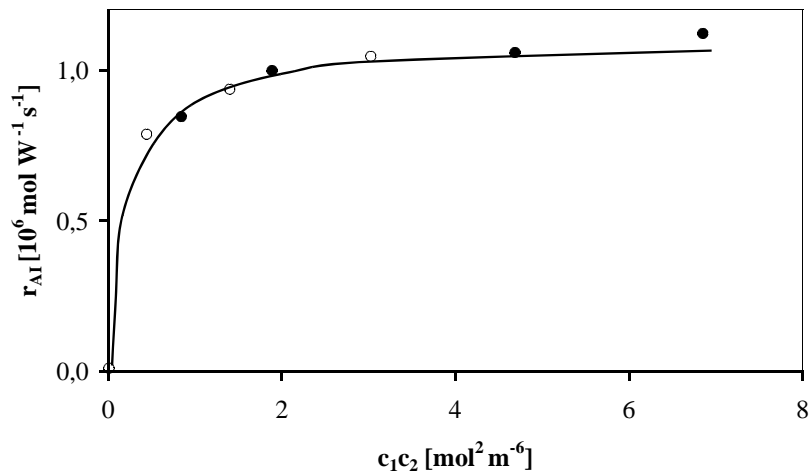


Abbildung 24: Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit pro Fläche bei der photokatalytischen Totaloxidation von Isobutan [99].

$T = 313 \text{ K}$,
 $p = 1 \text{ bar}$
 $I = 14,5 \text{ W m}^{-2}$

• $c_1^* = 0,79 \text{ mol m}^{-3}$
 ○ $c_2^* = 8,74 \text{ mol m}^{-3}$

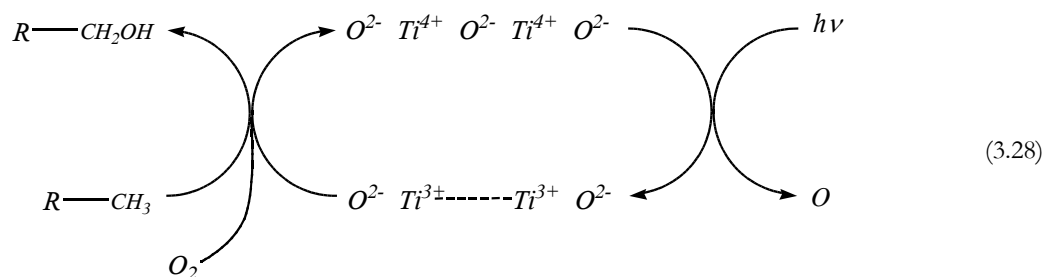
Dabei wurde einmal die Kohlenwasserstoffkonzentration $c_1 = c_1^*$ konstant gehalten und die Sauerstoffkonzentration variiert und zum anderen in einem zweiten Durchgang ein konstanter Sauerstoffgehalt $c_2 = c_2^*$ eingestellt und die Kohlenwasserstoffkonzentration verändert. In beiden Fällen erhält man die gleiche r_{AI} -Kurve (d. h. r_A/I).

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass jeder aktive Platz immer gleichzeitig durch ein Sauerstoff- und ein Isobutanmolekül besetzt sein muss. Somit gibt es **keine** Konkurrenz um die Plätze zwischen den beiden Spezies, wie man es von einem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz her kennt. Für das Geschwindigkeitsgesetz der Totaloxidation von Alkanen mit Sauerstoff folgt damit eine gleichzeitige Abhängigkeit von beiden Konzentrationen. Unter Berück-

sichtigung der Intensität I des absorbierten Lichtes und der möglichen aktiven Plätze N kommt FINGER ET AL. [99] zu folgender Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit r_A pro Katalysatorfläche:

$$r_A = kIK \frac{B_{12}c_1c_2}{1 + B_{12}c_1c_2} \cdot \frac{N}{N_L} \quad (3.27)$$

Durch ihre chemische Natur sind Alkane nicht in der Lage, mit dem Gittersauerstoff direkt zu reagieren. Da die experimentell festgestellten Reaktionsgeschwindigkeiten für die Totaloxidation von Ethan, Propan und Isobutan bei gleichen Bedingungen annähernd gleich sind, liegt die Vermutung nahe, dass der erste Schritt die Abstraktion eines Wasserstoffatoms des Alkans ist [101]. Dieser Schritt kann nicht durch den Gittersauerstoff erfolgen, sondern dazu wird aktivierter Sauerstoff benötigt. Die Existenz von O_2^- -Ionen und die wichtige Aufgabe, die sie für den Start der photokatalytischen Totaloxidation von Alkanen übernehmen, wurde in zahlreichen Studien u. a. von TEICHNER ET AL. [84][102] gezeigt. Für die einen Zyklus durchlaufenden Reaktionen wird durch FINGER ET AL. [99] folgender Mechanismus vorgeschlagen:



Die durch die Abspaltung eines Sauerstoffatom gebildete Defektstelle ist in der Lage, als Adsorptionsplatz für andere Moleküle zu wirken und diese dann über π -Rückbindungen und Charge-Transfer zu aktivieren. Außerdem sorgt sie dabei für eine besserer Neuverteilung der Elektronen unter minimalem Ladungstransfer. Während dieser Neuverteilung verliert das Ti^{3+} ein Elektron und es bildet sich O_2^- . Dieses heilt die Sauerstofffehlstelle aus und dissoziiert schnell, wobei das gebildete O-Atom z. B. Kohlenwasserstoffe, die an der Defektstelle adsorbiert sind, oxidieren kann. Dieser Neuverteilungsprozess endet mit der Oxidation des Kohlenwasserstoffs, wobei die Fehlstelle vernichtet wird.

Die so gebildeten Alkohole können dann in Folgereaktionen schrittweise bis zu CO_2 und H_2O weiter oxidiert werden. Die ersten systematischen Studien der photokatalytischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen wurden von TEICHNER ET AL. [84][82] durchgeführt. Dabei ergab sich im Falle der Alkane folgendes Bild:

Ethan wird sehr leicht, ohne bisher festgestellte Zwischenprodukte zu CO_2 und H_2O oxidiert. Alkane mit drei und mehr C-Atomen bilden Zwischenprodukte wie Aldehyde, Ketone und Olefine. Die Entstehung von Aceton wurde sehr häufig, teilweise sogar mit recht hohen Selektivitäten von 65 – 80 % nachgewiesen, während in keinem Fall Formaldehyd gefunden wurde.

Grundsätzlich durchläuft die Totaloxidation von Olefinen einen ähnlichen Zyklus. Es wird allerdings bevorzugt die Doppelbindung im ersten Schritt angegriffen, wodurch die Bildung von Alkoholen als isolierbares Zwischenprodukt reduziert, und die von Aldehyden und Ketonen bevorzugt ist. [82]

Außerdem weicht das Verhalten der Olefine in einem weiteren, wesentlichem Punkt von dem der Alkane ab. Trägt man für die photokatalytische Totaloxidation von 1-Buten die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit pro Katalysatoroberfläche auf, so ergibt sich nach FINGER ET AL. [99] und HAEGER ET AL. [101] folgendes Bild :

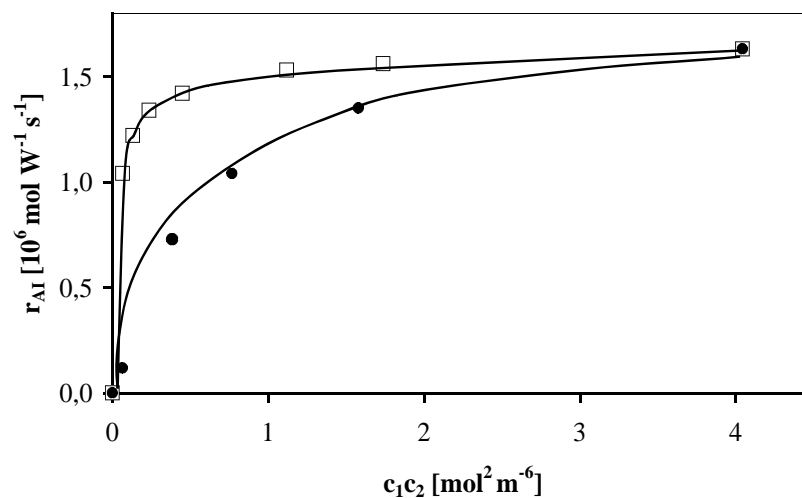


Abbildung 25: Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit pro Fläche bei der photokatalytischen Totaloxidation von 1-Buten [99].

$$\begin{aligned} T &= 313 \text{ K}, \\ p &= 1 \text{ bar} \\ I &= 14,5 \text{ W m}^{-2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bullet c_1^* &= 0,62 \text{ mol m}^{-3} \\ \square c_2^* &= 8,97 \text{ mol m}^{-3} \end{aligned}$$

Verglichen mit Abbildung 24 ergibt sich also für Alkene bei Variation der Olefinkonzentration und konstanter Sauerstoffkonzentration ($c_2 = c_2^*$) für r_{AI} nicht der gleiche Kurvenverlauf, den man bei einer konstanten Alken- ($c_1 = c_1^*$) und veränderten Sauerstoffkonzentrationen erhält. Hier ist r_{AI} für Gemische mit hohen Alken-Konzentrationen viel kleiner. Zusätzlich kann man unter diesen Bedingungen eine Braunfärbung der photokatalytisch aktiven Platte beobachten. Da keines der Intermediate, die bei der Totaloxidation bis zu CO_2 und H_2O entstehen, solch

eine Farbe besitzt, ist davon auszugehen, dass der Katalysator reduziert wird. Es scheint also, als ob Olefine die Fähigkeit besitzen, aktive Plätze zu blockieren und die Oberfläche zu reduzieren.

Dies ist nicht überraschend, da Olefine bekanntermaßen mit ihrer nucleophilen Doppelbindung schon bei geringen Temperaturen effektive π -Rückbindungen eingehen können, wodurch sie leicht an der TiO_2 -Oberfläche adsorbiert werden.

Nach TEICHNER ET AL. [102][84] werden an der Oberfläche adsorbierte, nucleophile Spezies durch den elektrophilen Gittersauerstoff besonders unter Bestrahlung mit UV-Licht oxidiert. Somit ist es nicht verwunderlich, dass es nach der Adsorption des Alkens zu einer Reduktion des Titandioxid unter der Bildung z. B. eines Oxirans kommt. Diese Annahme wird durch den Fund von nicht geringen Mengen adsorbierten Propylenoxid auf der Katalysatoroberfläche durch MORWINSKI [103] gestützt.

Da die Deaktivierung reversibel ist, muss in der Beschreibung der Kinetik die reversible Edukt-Hemmung berücksichtigt werden. Für das Geschwindigkeitsgesetz ergibt sich folgende Form [99]:

$$r_A = kIK \frac{B_{12}c_1c_2}{1 + B_1c_1 + B_{12}c_1c_2} \cdot \frac{N_T}{N_L} \quad (3.29)$$

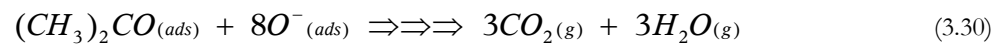
3.3.3.2 Photokatalytische Oxidation von Aceton an TiO_2 -Oberflächen

Da Aceton ein ernst zu nehmender Luftschadstoff ist, ist die katalytische Oxidation von Aceton ein recht ausführlich untersuchtes Beispiel. So haben PERAL und OLLIS [104] gezeigt, dass die Oxidation von Aceton in Gegenwart von Sauerstoff ohne Bildung von isolierbaren Zwischenprodukten bis zu CO_2 und H_2O verläuft. Dabei lässt sich der Reaktionsverlauf und die Kinetik anhand eines Langmuir-Hinshelwood Mechanismus beschreiben.

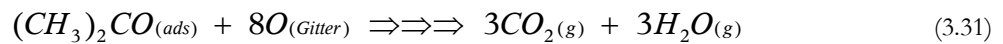
Untersuchungen von EL-MAAZAWI ET AL. [105] mit einem FT-IR haben gezeigt, dass zwei Kohlenwasserstoff-Spezies auf der Oberfläche adsorbiert sind: Aceton und Mesityloxid (2-Methylpent-2-en-4-on), dem Produkt einer Aldolkondensation mit Aceton und nachfolgender Wasserabspaltung. Dabei soll die Adsorption einer einfachen Langmuir-Isotherme folgen. Nach GRIFFITHS ET AL. [106] wird Aceton auf der Titandioxid-Oberfläche (Rutil) so stark an Adsorptionsplätzen mit Lewis-Säuren-Charakter gebunden, dass es zur Bildung von Enolaten kommt. Diese können dann mit weiteren Aceton-Molekülen unter Wasserabspaltung zu Mesityloxid

reagieren. Die Konzentration an Mesityloxid ist zum Partialdruck des Acetons und zur adsorbierten Wassermenge auf der Katalysatoroberfläche direkt proportional. Große Mengen Aceton fördern die Entstehung, während größere Wassermengen die Aldolbildung hemmen und somit das Gleichgewicht zur Seite des Acetons verschieben [106]. Zusätzlich besitzt Wasser die Eigenschaft genau an den gleichen Plätzen adsorbiert zu werden, die auch für die Mesityloxid-Bildung benötigt werden.

Das gebildete Mesityloxid lässt sich nicht so leicht oxidieren wie Aceton und formt bei hohen Bedeckungsgraden nachweisbare Zwischenprodukte wie Formaldehyd. Bei geringen Bedeckungsgraden und in Gegenwart von molekularem Sauerstoff wird Aceton ohne Probleme zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert. Diese Produkte werden auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert und bilden verschiedene Oberflächen-Spezien. Bei höheren Bedeckungsgraden kann Formaldehyd als Zwischenprodukt isoliert werden. Es stehen zwei Mechanismen zur Verfügung. Einmal mit Beteiligung nach klassischem Modell:



Bei höheren Bedeckungsgraden gewinnt der Anteil der Oxidationsreaktionen mit dem Gittersauerstoff immer mehr an Bedeutung.



Dies geht soweit, dass bei sehr hohen Bedeckungsgraden die Anwesenheit von molekularem Sauerstoff in der Atmosphäre lange Zeit keine Rolle spielt. Allerdings bricht die Reaktion ohne molekularem Sauerstoff in der Atmosphäre, nach dem der gesamte verfügbare Gittersauerstoff aufgebraucht ist, langsam ab. Der Sauerstoff in der Atmosphäre sorgt für eine Regeneration der Defektstellen, die sich durch den Verbrauch von Gittersauerstoff gebildet haben. Ähnliche Beobachtungen machten MUGGLI und FALCONER [107] bei der photokatalytischen Totaloxidation von Ameisensäure. Dabei scheint sogar die Wanderung von Gittersauerstoff aus dem Inneren des Bulk-Titandioxids an die Oberfläche besonders bei höheren Temperaturen möglich zu sein.

3.3.3.3 Auswirkung von Wasser auf die photokatalytische Umsetzung

Die vielfältigen Auswirkungen von Wasser auf photokatalytische Reaktionen an Halbleitern wird seit vielen Jahren kontrovers diskutiert. Besonders intensiv wurde bisher der Einfluss auf die Totaloxidation von organischen Verbindungen untersucht. Dabei wurde häufig eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart von Wasser gefunden. ELMAAZAWI ET AL. [105] stellte bei hydratisierten Oberflächen verglichen mit dehydrierten Katalysatoroberflächen eine drastische Zunahme der Geschwindigkeit für die Totaloxidation von Aceton fest. Dieses wird von CORANDO ET AL. [108] bestätigt. Ähnliches wird von DIBBLE und RAUPP [95] für die Photooxidation von TCE berichtet. MUGGLI und FALCONER [107] beobachteten bei der Zugabe von Wasser ($180 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{Kat.}}$) eine deutliche Verbesserung bei der photokatalytischen Totaloxidation von Ameisensäure.

Für die Totaloxidation von Hexan fanden ZHANG und LIU [108] eine differenzierte Abhängigkeit. Im Bereich kleiner Wasserdampfkonzentrationen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigenden Konzentrationen zu, bleibt dann über einen langen Bereich konstant und fällt für hohe Wasserkonzentrationen schließlich ab. Für Toluol fand die gleiche Gruppe nur eine sehr geringe Abhängigkeit [113].

Untersuchungen von SHIFU ET AL. [110] zeigen ein ähnlich differenziertes Verhalten bei unterschiedlichen Wasserkonzentrationen für Aceton und Acetaldehyd (Abbildung 26).

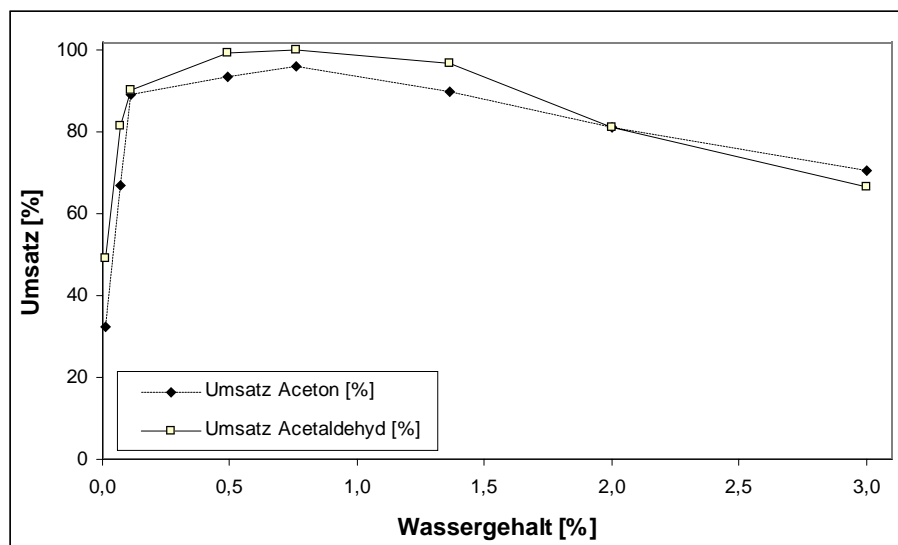


Abbildung 26: Umsatzverhalten von Aceton und Acetaldehyd bei unterschiedlichen Wasserkonzentrationen. Eigene Darstellung nach [110].

Einen Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Wasserkonzentrationen berichten auch VORONTSOV, KURKIN und SAVINOV [111] bei der Totaloxidation von Aceton. Ähnliche Beobachtungen wurden durch SCHELLER [87] bei der gleichzeitigen photokatalytischen Umsetzung von Stickoxiden und Propen gemacht. Seine Untersuchungen ergaben, dass der NO_x -Umsatz des Katalysators bei einem Wassergehalt zwischen 0 und 14000 ppm um den Faktor 2 verringert wird, während die Oxidation von Propen nur eine geringe Abhängigkeit zeigt. Dabei stellte er bei Wasserkonzentrationen oberhalb 0,5 % keine weitere Abnahme fest. Der Verlauf ist in Abbildung 27 schematisch dargestellt.

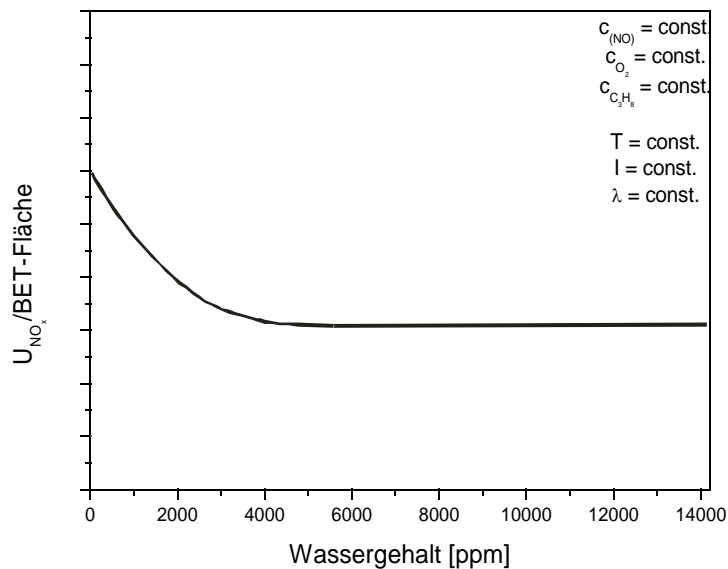


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Abhängigkeit des NO_x -Umsatzes pro Fläche vom Wassergehalt bei der photokatalytischen NO_x -Reduktion zu N_2 [87].

Insgesamt ergibt sich für die Wasserabhängigkeiten ein vielschichtiges Bild, das je nach Wassergehalt, Art der untersuchten Reduktionsmittel, deren Konzentrationen, Temperatur und Reaktionsführung stark variieren kann.

Genauso vielfältig sind die Ansätze, die einzelnen Phänomene zu erklären. Im allgemeinen wird davon ausgegangen, dass die Hydroxylgruppen (OH) auf der TiO_2 -Oberfläche die photogenerierten, positiv geladenen Löcher (h^+) unter Bildung von Hydroxylradikalen (OH \cdot) einfangen. Dadurch wird einmal die schnelle Rekombination der Elektron/Loch-Paare verhindert, außerdem initiieren die OH-Radikale den Oxidationsprozess. Mit steigendem Wassergehalt stehen auch mehr OH-Radikale zur Verfügung, wodurch sich die Zunahme der Reakti-

ongeschwindigkeiten plausibel erklären lassen.

Ist eine große Menge Wasser im Reaktionsgemisch enthalten, bildet sich eine stärkere Konkurrenz um die Adsorptionsplätze zwischen Wasser, organischen Edukten und Sauerstoff aus. Es werden weniger organische Moleküle absorbiert und die Reaktionsgeschwindigkeiten nehmen ab. Untermuert wird diese These durch zahlreiche Untersuchungen u. a. von SAUER und OLLIS [112], die von einer nachweisbaren Abnahme der Menge an adsorbierten, organischen Edukten auf der TiO_2 -Oberfläche berichten.

Mit zunehmenden Wassergehalt kann man davon ausgehen, dass die Titandioxid-Oberfläche nicht nur von chemisorbierten Wasser und Hydroxylgruppen sondern auch von physisorbierten, nur leicht gebundenen Wassermolekülen bedeckt ist. Bei sehr hohen Wasserkonzentrationen kann es abhängig von der Temperatur, sogar zur vollständigen Bedeckung in mehreren Schichten kommen. Als Konsequenz wird die photokatalytische Aktivität der organischen Edukte nicht nur durch das Adsorptionsverhalten, sondern ebenfalls durch ihre Hydrophobie und ihr Solvatisierungsverhalten durch das physisorbierte Wasser bestimmt. Ein einfacher kinetischer Ansatz, der nur von der Konkurrenzsituation zwischen Wasser und den anderen Reaktionsteilnehmern ausgeht, erscheint in diesem Zusammenhang zu stark vereinfachend.

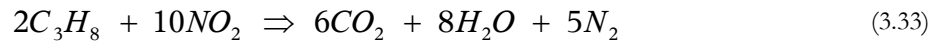
Gelegentlich wird auch immer wieder die Existenz unterschiedlicher Defektstellen als Ursache diskutiert. Möglich wäre z. B. die Vorstellung, dass Defektstellen, die aus Elektron/Loch-Paare aus direkten Übergängen entstehen, bevorzugt von unpolaren Edukten wie Alkanen als aktives Zentrum genutzt werden, während polare Verbindungen wie H_2O oder NO/NO_2 besser mit Defektstellen aus indirekten Übergängen reagieren oder umgekehrt.

Letztendlich muss man feststellen, dass die Rolle, die Wasser bei photokatalytischen Reaktionen an Halbleitermetalloxiden spielt, trotz aller Untersuchungen weiterhin nicht eindeutig geklärt ist.

3.3.3.4 Die photokatalytische NO_x -Reduktion

Hauptziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Eignung des Photokatalysators Anatas zur Entfernung von NO_x aus Diesellabgas. Dabei ist die photokatalytische NO_x -Reduktion mittels im Abgas vorhandener Kohlenwasserstoffe wie Propan oder Propen von besonderem Interesse und soll an dieser Stelle genauer betrachtet werden.

Im wesentlichen müssen bei dieser Umsetzung folgende Brutto-Reaktionsgleichungen berücksichtigt werden[19]:



Damit die Reduktion des NO zu N_2 ablaufen kann, muss dieses vorher zu NO_2 oxidiert werden. Das vorhandene NO_2 wird dann an der Titandioxidoberfläche gut adsorbiert und durch in der Nähe chemisorbierte Kohlenwasserstoffe reduziert. Dabei kommt es zur Totaloxidation des Kohlenwasserstoffs und der Ausheilung der TiO_2 -Defektstelle. In der nachfolgenden Abbildung ist ein möglicher Mechanismus für die dabei ablaufenden Reaktionen dargestellt:

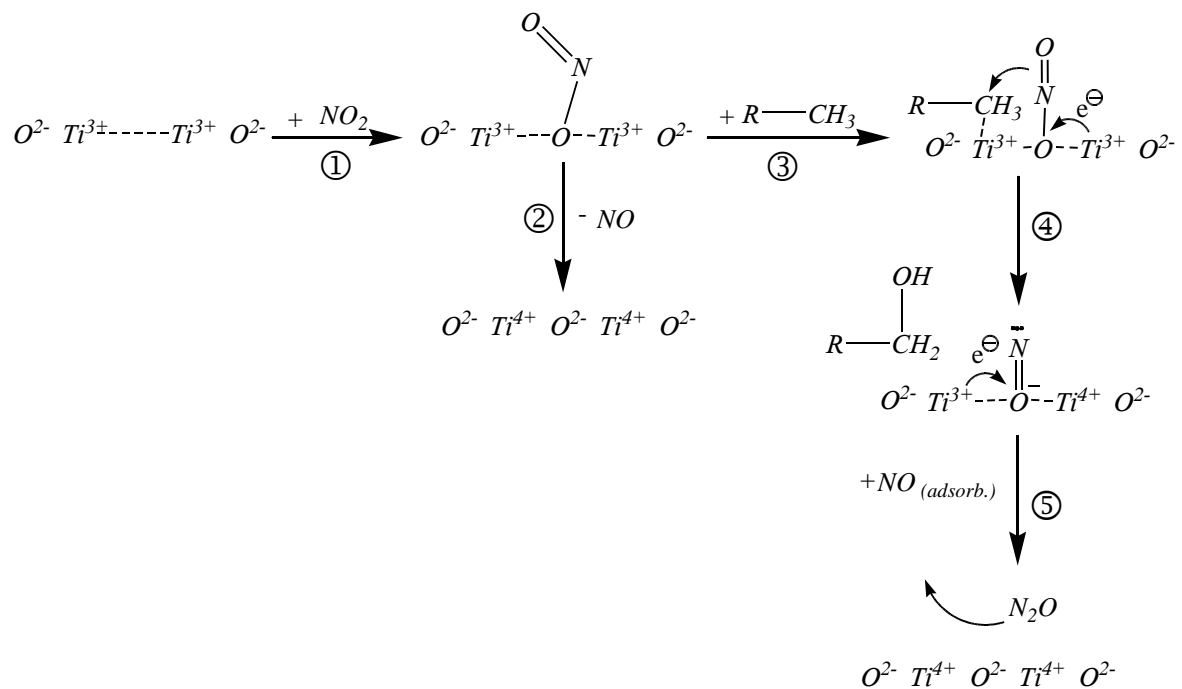
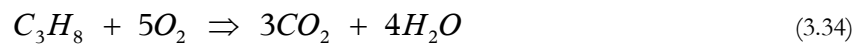


Abbildung 28: Möglicher Mechanismus der photokatalytischen NO_x -Reduktion mit Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel.

Zunächst wird ein NO_2 -Molekül an der Defektstelle chemisorbiert ①. Im nächsten Schritt kann es entweder zur Ausheilung der Defektstelle unter Freisetzung von Stickstoffmonoxid kommen ② oder es erfolgt ein Sauerstoff-Transfer vom NO_2 auf einen in der Nähe der Defektstelle chemisorbierten Kohlenwasserstoff ③. Nach internen Umlagerungen bildet sich so aus dem Kohlenwasserstoff ein Alkohol. Dieser verbleibt an der Oberfläche und wird bis zu CO_2 und H_2O weiter oxidiert. Der auslösende Schritt für den Sauerstoff-Transfer ist ein vorhergehender Elektronen-Übertrag von einem benachbarten Ti^{3+} zum chemisorbierten NO_2 , wodurch das Ti^{3+} zum Ti^{4+} oxidiert wird. Durch diesen Schritt werden die Bindungen im gebildeten NO_2^- gelockert und der Transfer eines Sauerstoffatoms auf ein in Nachbarschaft adsorbierten Kohlenwasserstoff kann erfolgen ④. Das an der Defektstelle verbleibende NO^- kann auf unterschiedliche Art weiter reagieren. Befindet sich in direkter Nachbarschaft an

einer Defektstelle chemisorbiertes NO_2 , kann es zur Ausheilung beider Defektstellen unter Abspaltung von N_2O kommen ⑤. Die genauen Abläufe sind allerdings nicht geklärt und nicht alle Reaktionsmöglichkeiten sind aufgeführt.

Als Konkurrenzreaktion muss unter den Bedingungen die direkte Oxidation des Kohlenwasserstoffs durch chemisorbierten Sauerstoff nach



berücksichtigt werden. Der größte Anteil der Kohlenwasserstoffverbrennung verläuft über diesen Reaktionsweg. Aus diesem Grund konnte BREDEMEYER [17] auch keine Abhängigkeit der Kohlenwasserstoffverbrennung von der NO_x -Konzentration finden. Allerdings läuft diese Reaktion aufgrund der schlechten Chemisorption von Sauerstoff nur ab, wenn hinreichend Sauerstoff vorhanden ist.

Das eingangs beschriebene Gleichgewicht zwischen NO und NO_2 wird sowohl thermisch (siehe 3.1.2.6, Gleichung 3.5) als auch durch Einstrahlung von Licht mit einer Wellenlänge kleiner 370 nm beeinflusst.



Bei Belichtung reagiert NO_2 zu NO und Sauerstoff, ohne Belichtung bildet sich aus NO und Sauerstoff NO_2 . Es stellt sich somit ein photochemisches Gleichgewicht ein. So beobachtete BREDEMEYER [17] bei Belichtung von NO_2 in Stickstoff eine Abnahme des NO_2 -Gehalts, bei einer gleichzeitig verlaufender Zunahme an NO und Sauerstoff.

Zusätzlich hat BREDEMEYER [17] den Einfluss des NO/NO_2 -Verhältnis auf die NO_x -Reduktion zu N_2 und die Kohlenwasserstoff-Oxidation untersucht. Es zeigte sich dabei, dass das Verhältnis von NO zu NO_2 im untersuchten Bereich weder einen Einfluss auf die Reduktion der Stickoxide noch auf die Oxidation des Kohlenwasserstoffs hatte. Eventuell schwankende NO_x -Zusammensetzungen im Abgas von Verbrennungsmotoren sollten also keinen Einfluss auf die photokatalytische NO_x -Reduktion haben.

Im folgenden soll ein kurzer Überblick über die bisher bestimmten Einflussfaktoren auf die photokatalytische Reduktion von Stickoxiden in Gegenwart von Propan, Sauerstoff und Wasser gegeben werden. Die graphischen Darstellungen (Abbildung 29 bis 34) sollen dabei nur einen **qualitativen** Eindruck der Einflussgrößen geben.

Um eine möglichst gute Vergleichbarkeit und eine geringe Abhängigkeit der Aussagen vom verwendeten System zu erreichen, erfolgt die Darstellung unter Verwendung der Quantenausbeute. Diese ist definiert als [99]:

$$Q_i[\%] = \frac{\text{Anzahl der umgesetzten Moleküle pro Sekunde}}{\text{Anzahl der absorbierten Photonen pro Sekunde}} \cdot 100 = \left(\frac{R_i}{I_P} \right) \cdot 100 \quad (3.36)$$

Darin ist R_i die Reaktionsgeschwindigkeit des Stoffes i in $[\text{mol/s}]$ und I_P die absorbierte Menge Photonen ebenfalls pro Sekunde. Durch diese Normierung auf die Bestrahlungsstärke ist eine bessere Vergleichbarkeit der Umsätze gewährleistet.

Konzentrationsabhängigkeit:

Die Quantenausbeute der NO_x -Reduktion zu N_2 zeigt eine Abhängigkeit sowohl von der NO - als auch von der O_2 -Konzentration (Abbildung 29 und 39).

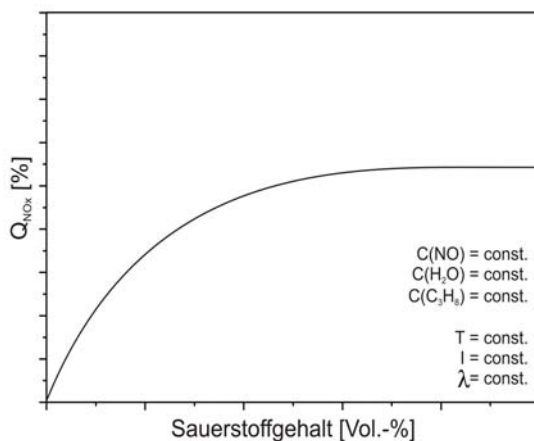


Abbildung 29: Schematische Darstellung der Quantenausbeute der NO_x -Reduktion zu N_2 von der O_2 -Konzentration [17].

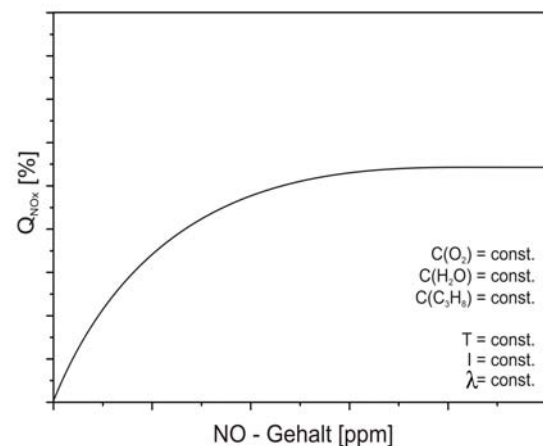


Abbildung 30: Schematische Darstellung der Quantenausbeute der NO_x -Reduktion zu N_2 von der NO -Konzentration [17].

In beiden Fällen begrenzen geringe Konzentrationen an Sauerstoff oder NO die Quantenausbeuten der NO_x -Reduktion zu N_2 . Im Sättigungsbereich sind dann die möglichen aktiven Zentren mit Eduktmolekülen gesättigt.

Abbildung 29 zeigt, dass bei Abwesenheit von Sauerstoff keine NO_x -Reduktion zu beobachten ist. Folglich lassen sich Kohlenwasserstoffe mit reinem NO nicht photokatalytisch an TiO_2 -Oberflächen oxidieren, es muss immer erst NO_2 gebildet werden, wozu Sauerstoff nötig ist [17].

Dem Sauerstoff kommt noch eine weitere zentrale Bedeutung zu. KÖSTERS [16], BREDEMEYER [17] und HAEGGER [18] haben Untersuchungen über die Abhängigkeit der NO_x -Reduktion vom Kohlenwasserstoffgehalt durchgeführt. Nach HASSE [19] ergeben sich für die Quantenausbeuten folgendes Bild:

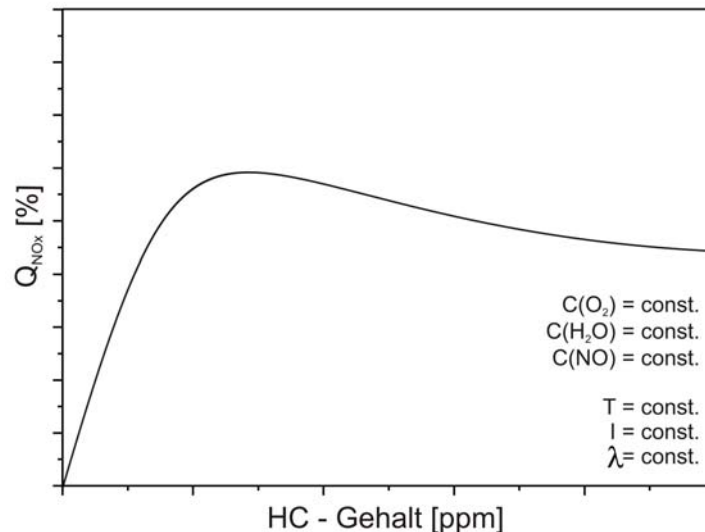


Abbildung 31: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Quantenausbeute der NO_x -Reduktion zu N_2 von der Kohlenwasserstoff-Konzentration (HC) [19].

Es fällt dabei auf, dass die Kurve ein Maximum durchläuft und die Quantenausbeute dann wieder abfällt. Dieser Verlauf tritt insbesondere bei geringen Sauerstoffkonzentrationen in Verbindung mit höheren Temperaturen bei hohen Belichtungsstärken auf. Unter diesen Bedingungen kann es dazu kommen, dass bei hohen HC-Konzentrationen für die Totaloxidation der Kohlenwasserstoffe nicht genügend Sauerstoff zur Verfügung steht. Dies führt dazu, dass die Oxidation des Reduktionsmittels über Wechselwirkungen mit dem Gittersauerstoff des TiO_2 verläuft. Dabei kommt es zur Reduktion der Oberfläche und zur Bildung von TiO_{2-x} . Es handelt sich also hier um den bereits in vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Effekt. Die Reduktion der Oberfläche geht einher mit einer Deaktivierung des Katalysators, verbunden mit einer Braunfärbung der Oberfläche. Diese ist aber wie schon beschrieben reversibel, und kann in Gegenwart ausreichend großer Mengen Oxidationsmittel wie Sauerstoff oder NO_2 auch im Dunkeln wieder rückgängig gemacht werden.

Wird die photokatalytische Reduktion von NO_x mit Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel in Gegenwart ausreichend großer Mengen O_2 oder NO_2 durchgeführt, durchläuft die HC-Abhängigkeit kein Maximum. In diesem Fall wird die Quantenausbeute nur durch die Anzahl der aktiven Plätze begrenzt.

Temperaturabhängigkeit:

Sowohl die Quantenausbeuten der Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen wie Propan als auch die photokatalytische Reduktion von NO_x weisen eine Abhängigkeit von der Temperatur auf. In den Abbildungen 32 und 33 sind die Verläufe der Quantenausbeuten für beide Reaktionen nach HAEGGER [18] dargestellt.

In allen Verläufen nimmt die Quantenausbeute mit zunehmender Temperatur zu. Oberhalb 200 °C ist das Maximum der Quantenausbeuten bei den untersuchten Reaktionen durchschritten. Mit steigender Temperatur verringern sich die Quantenausbeuten wieder. Zurückzuführen ist dies wahrscheinlich auf die bei höheren Temperaturen zunehmenden Dunkelreaktionen.

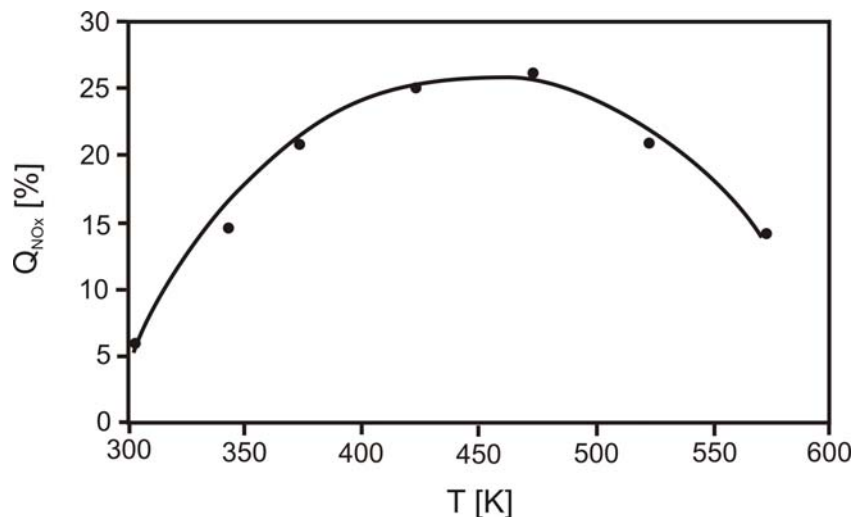


Abbildung 32: Quantenausbeute der Totaloxidation von Propan mit Sauerstoff als Funktion der Temperatur [18].

$$c_{\text{Propan}} = 0,0134 \text{ mol/m}^3$$

$$c_{\text{Sauerstoff}} = 4,46 \text{ mol/m}^3$$

$$p = 1 \text{ bar}$$

Diese verlaufen häufig nach einem „Mars van Krevelen“-Mechanismus und reduzieren die Oberfläche. Dadurch nehmen die Gitterdefekte zu und es bilden sich zusätzliche Rekombinationszentren für die gebildeten Elektron/Loch-Paare. Als Folge haben diese eine geringere mittlere Lebensdauer, wodurch sich die Anzahl der aktiven Zentren verringert [99].

In Abbildung 33 ist zusätzlich die Quantenausbeute bei zwei unterschiedlichen Sauerstoffgehalten dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die Verschiebung des Maximums der Quantenausbeute bei der NO_x -Reduktion zu höheren Temperaturen in Gegenwart eines großen Sauer-

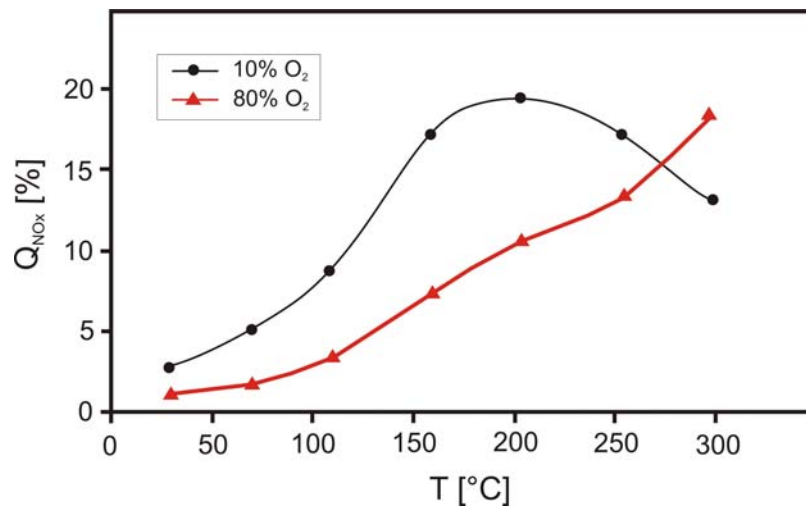


Abbildung 33: Quantenausbeute der NO_x -Reduktion zu N_2 als Funktion von Sauerstoffgehalt und Temperatur bei geringen Bestrahlungsstärken [18].

$$c_{\text{Propan}} = 300 \text{ ppm}$$

$$c_{\text{NO}} = 300 \text{ ppm}$$

$$I = 13 \text{ W/m}^2$$

stoffüberschusses.

Anscheinend sorgen hohe Sauerstoffkonzentrationen für ein rasches Ausheilen gebildeter Defektstellen, wodurch der Photokatalysator trotz hoher Temperaturen seine Aktivität länger behält. Im Bereich von Temperaturen unterhalb 250 °C zeigt TiO_2 bei hohen Sauerstoffkonzentrationen eine geringere Quantenausbeute bei der NO_x -Reduktion. Dies lässt zwei Schlüsse zu. Zunächst erfolgt die Ausheilung der Gitterdefekte ebenfalls bei niedrigen Temperaturen, außerdem zeigt dies, dass Defektstellen eine wichtige Rolle bei der photokatalytischen Reduktion von Stickoxiden spielen.

Abhängigkeit der photokatalytischen NO_x -Reduktion zu N_2 von der Intensität des eingestrahlten Lichts

Ebenfalls untersuchte HAEGER [18] die Abhängigkeit der Quantenausbeute der photokatalytischen Reduktion von Stickoxiden. Danach nimmt die Quantenausbeute mit steigender Lichtintensität bis zu einem konstanten Wert ab.

Wie es sich zeigte, kommt es bei hohen Lichtintensitäten zu einer Desorption des gebildeten NO_2 . Dieses kann dann nicht mehr durch den Kohlenwasserstoff reduziert werden, wodurch die Quantenausbeuten sich verringern.

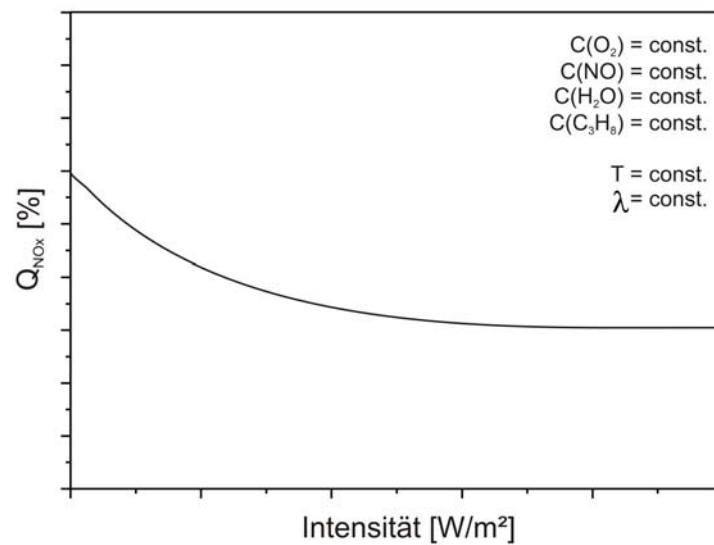


Abbildung 34: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Quantenausbeute der photokatalytische NOx-Reduktion zu N_2 von der Intensität des eingestrahlt Lichtes

Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Wellenlänge:

Zahlreiche Autoren wie z. B. TEICHNER ET AL. [84][102] gehen davon aus, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei photokatalytischen Umsetzungen an TiO_2 unabhängig von der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts ist.

Es ist seit langem bekannt, dass die mittlere Lebensdauer eines Elektron/Loch-Paares eine gewisse Abhängigkeit von der Wellenlänge des aktivierende Lichts zeigt. So rekombinieren e^-/h^+ -Paare, die durch indirekt Übergänge gebildet werden, langsamer als Paare aus direkten Übergängen. Im Falle der photokatalytischen Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen zeigen FINGER ET AL. [99], dass die mittlere Lebensdauer der Elektron/Loch-Paare als Faktor in die Reaktionsgeschwindigkeit eingeht. Somit sollte die Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch die Quantenausbeute eine Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigen. Messungen von HAEGER [18] bestätigen diese Annahme (Abbildung 35):

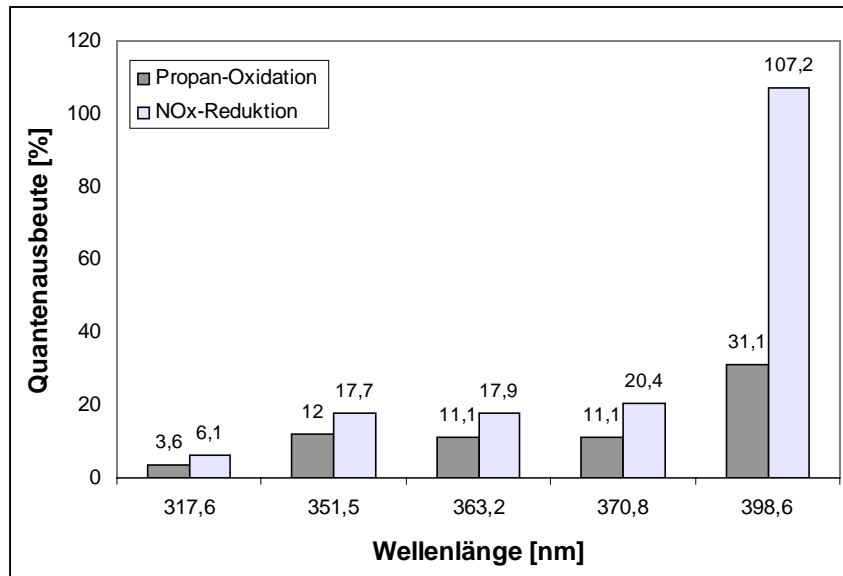


Abbildung 35: Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Wellenlänge für :
 a) Totaloxidation von Propan [99].
 b) Photokatalytischen NO_x-Reduktion zu N₂ in Gegenwart von Propan [18].

$$T_{\text{Kat}} = 160^{\circ}\text{C}$$

Die höchsten Quantenausbeuten erhält man also mit Licht das eine Wellenlänge nahe der Bandkante besitzt.

Zusammenfassung:

Fasst man die Ergebnisse aus der Literatur und den Laborversuchen zusammen, so wären die optimalen Bedingungen für eine photokatalytische NO_x-Reduktion an TiO₂-Oberflächen:

- 1) Vorhandensein einer Atmosphäre mit genügend Sauerstoff
- 2) Schadstoffkonzentrationen (NO_x) von max. 1000 ppm
- 2) Ausreichende Mengen an Reduktionsmittel (Kohlenwasserstoff)
- 3) Oberflächentemperatur des Katalysators zwischen 200 und 350°C
- 4) Mittlere Intensitäten und Wellenlängen nahe der Bandkante

Diese Bedingungen liegen grundsätzlich bei einem Pkw mit Dieselmotor im Rahmen des Machbaren. Es sollte also möglich sein die Laborexperimente auf reale Dieslabgase zu übertragen.

4. Experimenteller Teil

Zahlreiche Untersuchungen im Labormaßstab haben die grundsätzlich Eignung von Titandioxid zur photokatalytischen Reduktion von Stickoxiden (NO_x) mit Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel gezeigt. Wie die Ausführungen im vorangegangenen Kapitel 3.3.3.4 zeigen, sind die Bedingungen, die für eine optimale photokatalytische Reaktionsführung in diesem Zusammenhang notwendig sind, durchaus in Dieselabgasen realisierbar. Der dafür nötige Regelaufwand dürfte nicht größer sein als z. B. bei SCNR-Systemen. Vorteile versprechen dabei die geringen Kosten für das Katalysatormaterial, seine Stabilität und seine Ungiftigkeit. Ebenfalls kann auf die problematische Zugabe von Additiven oder Hilfsstoffen wie Harnstoff verzichtet werden.

Die bisherigen Grundlagenuntersuchungen wurden mit so genannten Plattenreaktoren durchgeführt. Diese bestehen im wesentlichen aus einer beschichteten Stahlplatte in einem Reaktorgehäuse mit Quarzglasabdeckung. Am häufigsten wurden bisher quadratische Platten mit einer Kantenlänge von 10 cm und einer Fläche von 100 cm² genutzt. Die Lampeneinheit ist außerhalb des Reaktors angeordnet. Die Ausleuchtung erfolgt senkrecht zur Platte. Alle Systeme wurden als Rührkessel-Reaktor mit kleinen Volumenströmen betrieben [16][17][18][87].

Diese Systeme bieten eine hohe Flexibilität. So können die Lampeneinheiten ohne Probleme in der Höhe variiert werden, wodurch unterschiedliche Bestrahlungsstärken gut einstellbar sind. Durch zwischengeschaltete IR-Wasserfilter kann das Aufheizen des Reaktors durch die Lampen verhindert werden, und mittels Bandpassfilter ist die Beschränkung des nutzbaren Wellenlängenbereichs ohne Probleme möglich. Der große Nachteil dieser Systeme ist aber deren eingeschränkte Nutzbarkeit nur für kleine Volumenströme bis maximal 7 l/min, wodurch sie für den Einsatz im Pkw nicht geeignet sind [17].

Aus diesem Grund sollen im folgenden Abschnitt grundsätzliche Überlegungen zur Auslegung eines Photokatalysators für den Einsatz im Bereich der Reinigung von Dieselabgasen aus Pkw gemacht werden.

4.1 Auslegung eines Photokatalysators für den Einsatz im Pkw

Als Grundlage dient ein 1,9 l TDI-Motor mit 85 kW Leistung, wie er z. B. im VW Golf oder Passat recht häufig anzutreffen ist.

Das Abgasvolumen (\dot{V}) solch eines Motors berechnet sich nach folgender Formel:

$$\dot{V} = \frac{1}{2} \cdot D \cdot V_{Hub} \cdot F_{TDI} \quad (4.1)$$

Für die Anzahl der Umdrehungen pro Minute D wird der Wert für Vollast d. h. 4000 U/min eingesetzt. F_{TDI} ist ein motorspezifischer Faktor, der für einen 1,9 l TDI-Motor 1,2 beträgt. Der Hubraum (V_{Hub}) hat eine Größe von 1,9 l. Aus diesen Daten ergibt sich dann ein Volumenstrom von 4560 l/min unter Vollast. Im Bereich niedriger Touren oder im Teillastbereich ist er entsprechend kleiner.

Bezieht man nun die wechselnden Zusammensetzungen des Dieselaabgases (Tabelle 4) sowie Licht- und Temperatureinflüsse in seine Überlegungen mit ein, so wird eine exakte Auslegung eines Photokatalysators, der für solche Bedingungen geeignet ist, ein schwieriges Problem. Um dennoch eine Vorstellung über die nötigen Dimensionen zu bekommen und um eine Vergleichbarkeit mit den bisher genutzten Laborsystemen zu erreichen, sollen die bisher erfolgten Untersuchungen an Plattenreaktoren als Grundlage dienen.

BREDEMEYER [17] konnte mit dem oben beschriebenen Plattenreaktor mit einer Fläche von 100 cm² bei einem Volumenstrom von 7 l/min noch einen Umsatz für die NO_x-Reduktion von 24 % messen. Beschichtet wurden die Platten mit ca. 350 mg Katalysatormaterial (BET-Oberfläche: 280 m²/g), womit sich eine aktive Katalysatoroberfläche von 100 m² ergab. Nimmt man dies als Basis und geht man davon aus, dass der Umsatz, der Katalysator, die Temperatur, die Lichtverteilung, die Intensität des Lichtes und die Zusammensetzung des Abgases gleich mit dem Laborsystem bleiben soll, so kann man die nötige Fläche einfach über einen Dreisatz berechnen [19]:

$$\frac{0,01m^2}{7 \frac{l}{min}} = \frac{x}{4560 \frac{l}{min}} \Rightarrow x = 6,51m^2 \quad (4.2)$$

Diese Fläche müsste dann mit 228 g Katalysatormaterial mit der gleichen BET-Oberfläche von $280 \text{ m}^2/\text{g}$ beschichtet werden, was einer aktiven Oberfläche von 63840 m^2 entsprechen würde. Ein Plattenreaktor mit einer Grundfläche von über $6,5 \text{ m}^2$ ist nicht nur schwierig gleichmäßig auszuleuchten und anzuströmen, sondern wäre auch viel zu groß, um im Pkw mitgeführt zu werden.

Es muss also ein neuer Reaktor entwickelt werden, der folgende Bedingungen erfüllen soll:

- 1) Die Oberfläche des Katalysators muss groß sein, um einen ausreichenden Umsatz selbst unter Vollast zu erreichen.
- 2) Eine genügende Ausleuchtung muss gewährleistet sein.

Da das System unter unterschiedlichen Bedingungen einmal am Motorprüfstand mit realem Diesellabgasen [19] und außerdem an einem Laborprüfstand betrieben werden soll, muss das System zusätzlich noch folgende Kriterien erfüllen:

- 3) Der Druckverlust sollte so gering wie möglich sein, um Rückstaus zu vermeiden und den Leistungsverlust des Motors so gering wie möglich zu halten.
- 4) Die Ausmaße des gesamte Reaktors sollten so kompakt wie möglich gehalten werden, damit ein einfacher Einbau in bestehende Fahrzeugabgassysteme erfolgen kann. Dabei sollte auch berücksichtigt werden, dass der Katalysator wahrscheinlich im Unterbodenbereich eingesetzt werden muss, da nur hier die passenden Abgastemperaturen herrschen.
- 5) Der gewählte Aufbau sollte beständig gegen mechanische Beanspruchungen sein.
- 6) Ein einfacher Austausch der verwendeten Komponenten sollte möglich sein.
- 7) Ein einfacher Aufbau möglichst mit Standardkomponenten wird bevorzugt.

Zur Lösung der vorangegangenen Überlegungen gibt es mehrere Ansätze, die schon erfolgreich in den unterschiedlichen Bereichen der heterogenen Katalyse Verwendung finden. Zunächst könnte man auf einen veränderten Plattenreaktor zurückgreifen. Möglich wäre eine Variante mit zahlreichen kleinen und parallel, in einem Winkel von 90° zur Einströmrichtung des Gases montierten Platten. Als Beleuchtung könnten kleinere UV-Lampen mit geringer Energie dienen, die in den Zwischenräumen montiert werden. Eine fast beliebige Erhöhung der Katalysatoroberfläche ist durch eine größere Plattenanzahl mit geringeren Abständen möglich. Problematisch bei solch einem System ist die Unterbringung in ein passendes Gehäuse und die Integration in die Abgasanlage. Desweiteren ist in solch einem Mehrfachplattenreaktor eine gleichmäßige Anströmung der Platten nur schwer zu realisieren.

Erfolgreich wurden für kinetische Untersuchungen in vielen Veröffentlichungen auch so genannte „Fixed powder layer“-Reaktoren verwendet. Hierbei handelt es sich um Pulverschichten, die auf einer Glasfritte aufgebracht sind und von oben beleuchtet werden. Die Anströmung des Katalysatorpulvers erfolgt ebenfalls von oben durch die Schichten und anschließend durch die Fritte hindurch. Solche Aufbauten sind kompakt und leicht zu realisieren. Eine komplette Absorption des Lichtes kann leicht erreicht werden, in dem man die Schichtdicken des Pulvers anpasst. Leider ist die Lichtverteilung im Pulver sehr unregelmäßig und nur schwer zu berechnen. Der größte Nachteil dieses Lösungsansatzes ist aber der große Druckverlust der durch die Fritte und die Schüttung verursacht. Aus diesem Grund eignen sich solche Reaktoren nur für kleine Volumenströme, und sind somit für den Einsatz im Pkw vollständig untauglich.

Ein weitere Variante, die derzeit in der Autoindustrie für konventionellen Abgasnachbehandlungssysteme mit Erfolg eingesetzt wird, ist die Verwendung von Monolithen. Diese aus zahlreichen quadratischen Röhren aufgebauten Wabenkörper zeichnen sich durch eine große Stabilität, sehr geringem Druckverlust und eine große Oberfläche bei geringem Volumen aus. Monolithe verhalten sich wie fast perfekte „Plug-Flow“-Reaktoren. Monolithe werden in unterschiedlichen Ausführungen in großen Stückzahlen gefertigt, und sind dadurch günstig und einfach zu beschaffen. Da Monolithe in der Abgasnachbehandlung bei Pkw weit verbreitet sind, kann deren Integration in bestehende Abgassysteme mittels Standardkomponenten leicht erfolgen, und die gleichmäßige Anströmung der Stirnseite solcher Wabenkörper ist problemlos mittels vorgeschalteten Trichter möglich.

Die größte Herausforderung beim Betrieb von monolithischen Photokatalysatoren stellt die gleichmäßige Ausleuchtung der Kanäle dar. Hierzu finde man in der Literatur zahlreiche Ansätze, die von vorgeschalteten Lampen bis hin zu in die Kanäle integrierte Glasfaserleitungen gehen. In der Regel ist aber die genaue Lichtverteilung inhomogen und nicht bekannt.

Aufgrund der zahlreichen praktischen Vorteile fiel die Wahl auf ein System mit einem monolithischen Träger. Dafür wurde in Zusammenarbeit mit der Volkswagen AG (Wolfsburg, Deutschland) ein Reaktor entwickelt, der sowohl für die Messungen am Laborprüfstand als auch für die Anbindung an einen vorhandenen Motorprüfstand mit 1,9 l TDI-Motor geeignet ist.

4.2 Aufbau des verwendeten Photokatalysators

4.2.1 Aufbau des Tauschkatalysators

Im wesentlichen besteht das aus Edelstahl gefertigte Reaktorgehäuse aus drei Teilen. Einem vorderen und einem hinteren trichterförmigen Anschlussstück ①④, sowie einem Mittelteil, das den Monolithen aufnimmt ②. Zusätzlich wurde zwischen dem vorderen Anschlussstück, durch das das Abgas in den Reaktor einströmt, und dem Mittelteil noch ein ringförmiger Abstandhalter mit einem Gasleitblech eingebaut, um eine bessere Anströmung des Monolithen zu gewährleisten ③.



Abbildung 36: Gehäuse (Außenansicht) des Tauschkatalysators mit Halbschalen-Mittelstück.

- 1) Trichterförmiges Anschlussstück (hinten, Gasaustritt)
- 2) Mittelstück mit eingebauten Monolith
- 3) Abstandhalter mit Gasleitblech
- 4) Trichterförmiges Anschlussstück (vorn, Gaseintritt)

Verwendet werden für das Tauschkatalysatorgehäuse größtenteils Bauteile, die nicht extra angefertigt werden müssen. Die Bemaßung der Anschlussstücke entspricht den üblichen Pkw-Standards, so dass ein direkter Einbau in einen Motorprüfstand ohne weitere Anpassungen möglich war. Die Anbindung des Katalysator-Gehäuses an die Abgasleitungen (\varnothing 520 mm) erfolgt mittels regulärer Abgasschellen, wie sie auch in Fahrzeugen wie z. B. VW Passat genutzt werden.

Das Gehäuse musste so konstruiert werden, dass ein einfacher Austausch der Lampeneinheiten und des Monolithen möglich ist. Außerdem sollte der Mittelteil, der den Monolithen aufnimmt, variabel auswechselbar sein, damit bei Bedarf auch kürzere Mittelteile eingesetzt werden können.

Zu diesem Zweck werden die Anschlussstücke, als auch Mittelteil und Zwischenstück mit Metallflanschen ausgestattet. Ein Teil der Flansche wird mit Bohrungen und die Gegenstücke mit passenden Gewinden (M8) versehen, damit ein einfaches Verbinden durch Schrauben möglich ist. Das Abdichten der Metallflansche erfolgt mit Kupferdichtungen oder Metall-Graphitdichtungen der Marke Novaphit VS der Fa. Frenzelit (Bad Berneck, Deutschland).

Das Mittelteil besteht aus zwei Metallhalbschalen, in die der Monolith gelegt wird (Abbildung 36). Um den keramischen Wabenkörper vor mechanischer Beanspruchung zu schützen und um ihn thermisch zu isolieren, wird er zuvor in eine Katalysatormatte gewickelt. Zusätzlich wird durch diese Matte eine sehr gute Abdichtung des Raumes zwischen Monolithen und Gehäusewand erreicht, wodurch unerwünschte Bypässe am Träger vorbei verhindert werden. Die beiden Halbschalen werden übereinander gesetzt und miteinander verschraubt. Als Verbindung fungieren auch hier wieder Metallflansche, die mit passenden Novaphit-Streifen abgedichtet werden.

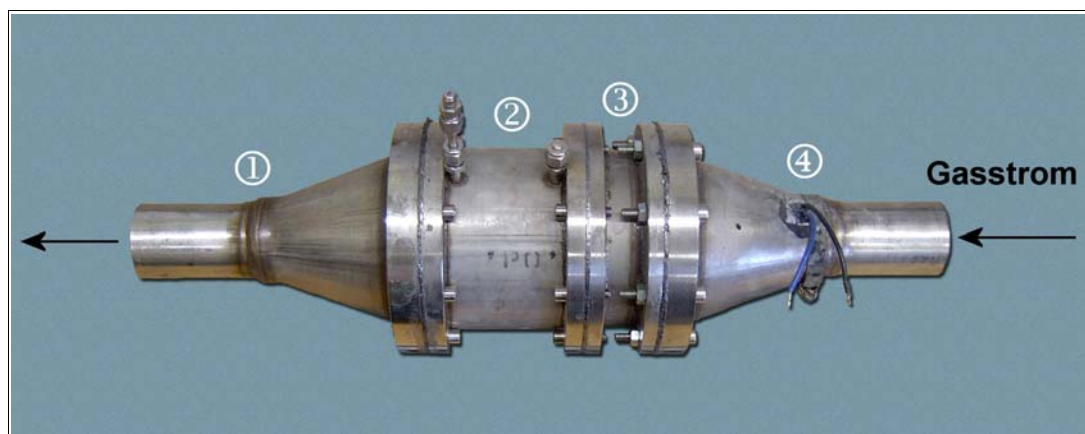


Abbildung 37: Gehäuse (Außenansicht) des Tauschkatalysators mit gekürzten Mittelteil.

- 1) Trichterförmiges Anschlussstück (hinten, Gasaustritt)
- 2) Mittelstück mit eingebauten Monolith
- 3) Abstandhalter mit Gasleitblech
- 4) Trichterförmiges Anschlussstück (vorn, Gaseintritt)

Um Messungen mit Monolithen der halben Länge durchführen zu können, wurde noch ein zweites, nur halb so langes Mittelstück angefertigt (Abbildung 37 und 38(2)). Dieses besteht aus einem vollständigen Rohrstück mit Metallflanschen. Außerdem wurden am Mittelteil noch zwei kurze $\frac{1}{4}$ -Zoll-Röhren angeschweißt, durch die Thermoelemente in das Innere geführt werden können. Auch bei diesem Mittelstück wird der keramische Träger aus den oben genannten Gründen in eine Katalysatormatte eingewickelt.

Allerdings kann der Einbau des Monolithen zum Einbau in das Gehäuseteil nicht einfach durch Hineinlegen erfolgen, vielmehr muss der Träger vorsichtig hineingedreht werden. Als Verbindung dieses Mittelstücks zu den Anschlussstücken werden wieder Metallflansche mit Kupfer- oder Metall-Graphitdichtungen benutzt.

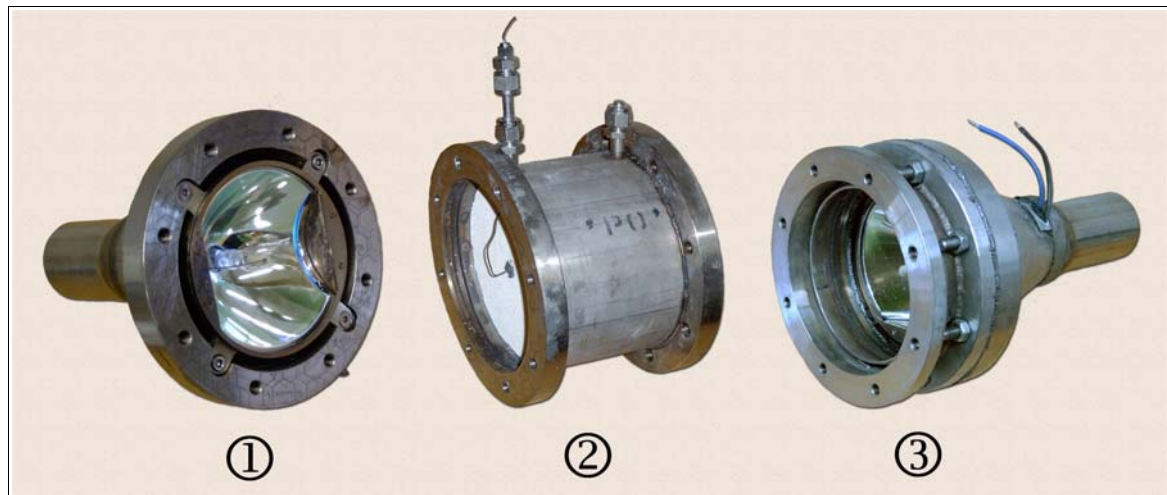


Abbildung 38: Einzelteile des Tauschkatalysators (Gehäuse).

- 1) Hinterer Anschlussstrichter mit Lampenhalterung, Lampe (HTT 150-211) und Reflektor
- 2) Mittelstück zur Aufnahme von halben Monolithen (hier eingebaut mit Thermoelement)
- 3) Vorderer Anschlussstrichter mit Lampenhalterung, Lampe (HTT 150-211) und Reflektor, sowie vorgeschalteten Abstandsrings mit Gleitblech

Die Ausleuchtung des Monolithen erfolgt von den Stirnseiten aus. Dazu wurden in den trichterförmigen Anschlussstücken Halterungen eingebaut, in die eine Lampe des Typs HTT 150-201 der Firma Radium Lampenwerk GmbH (Wipperfürth, Deutschland), ausgestattet mit einem speziell von Osram angepassten Reflektor, befestigt wird (Abbildung 38). Dieser ist nicht rund, sondern besitzt an zwei Seiten Aussparungen, die in der Halterung von Blechen abgedeckt werden (Abbildung 38(1)). Da beide Anschlussstücke über eine Lampenhalterung verfügen, ist wahlweise die Ausleuchtung einer oder beider Stirnflächen möglich. In das vordere Anschlussstück wurde zum Schutz des Strahlers ein zusätzlicher innerer Trichter eingeschweißt. Dieser besitzt eine Kabelführung nach außen und wird vom Messgas umströmt.

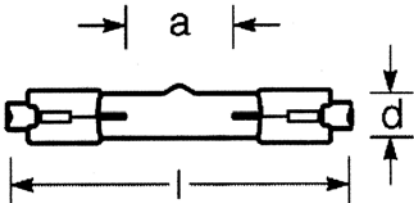
Zusätzlich wird zwischen dem Mittelstück und dem vorderen Anschlussstrichter noch ein weiterer Ring als Abstandshalter eingesetzt und verschraubt (Abbildung 38(3)). In diesen ist zusätzlich ein schräg stehendes Blech ringförmig eingearbeitet. Durch dieses Gasleitblech wird das anströmend Gas stärker in Richtung Mitte der Stirnfläche des Katalysators gelenkt. Dies ist vorteilhaft, da die Strahler die Stirnfläche des Monolithen nicht vollständig ausleuchten, und Bereiche der Stirnfläche die mit einer messbaren UV-A Intensität bestrahlt werden, finden sich erst 2 bis 3 cm vom Rand der Stirnfläche entfernt. Das eingearbeitete Gasleitblech sorgt

somit dafür, dass diese schlecht ausgeleuchteten Bereiche weniger stark durchströmt werden als Gebiete mit guter Ausleuchtung. Leider bilden sich hinter dem Leitblech Bereiche mit geringen Strömungsgeschwindigkeiten, so dass es dort zur Ablagerung von z. B. Rußpartikeln kommen kann.

4.2.2 Der verwendete UV-Strahler

Die für die Aktivierung des Photokatalysators Titandioxid erforderliche UV-Strahlung wird durch eine Quecksilberdampfampe des Typs HTT 150-211 erzeugt. Hierbei handelt es sich um eine Gasentladungslampe, die aus einem luftleer gepumpten Glaskolben mit Glühelktroden an beiden Enden und mit Quecksilbergas und anderen Gasen (z. B. Edelgasen) gefüllt ist. Die genauen technischen Daten des Strahlers sind in der folgender Tabelle wiedergegeben:

Strahler HTT 150-211	
Leistungsaufnahme	165 W
Abmessungen (Skizze)	$l = 59,5 \text{ mm}$, $a = 10 \text{ mm}$, $d = 10 \text{ mm}$
Netzspannung	230 V
Strahlersrtom	1,5 A
UV-A-Strahlungsleistung (315 – 400 nm)	22 W
UV-B-Strahlungsleistung (280 – 315 nm)	6 W
Wirtschaftliche Lebensdauer	1000 h
Kolbentemperatur	bis 950 °C



The technical drawing shows a side view of the cylindrical UV lamp. It features two electrodes at opposite ends. Dimension lines indicate the total length l , the distance a between the electrodes, and the diameter d of the lamp body.

Tabelle 11: Daten des Strahlers HTT 150-211 [116].

Die HTT 150-211 gehört zu den Quecksilber-Hochdrucklampen und zeichnet sich durch einen hohen Anteil an Ultraviolettstrahlung aus. Dabei findet man im Spektrum der Lampe hohe Intensitäten bei 313, 365, 436, 546 und 578 nm. In Abbildung 39 ist das Spektrum dieses Lampentyps ohne Reflektor dargestellt [117].

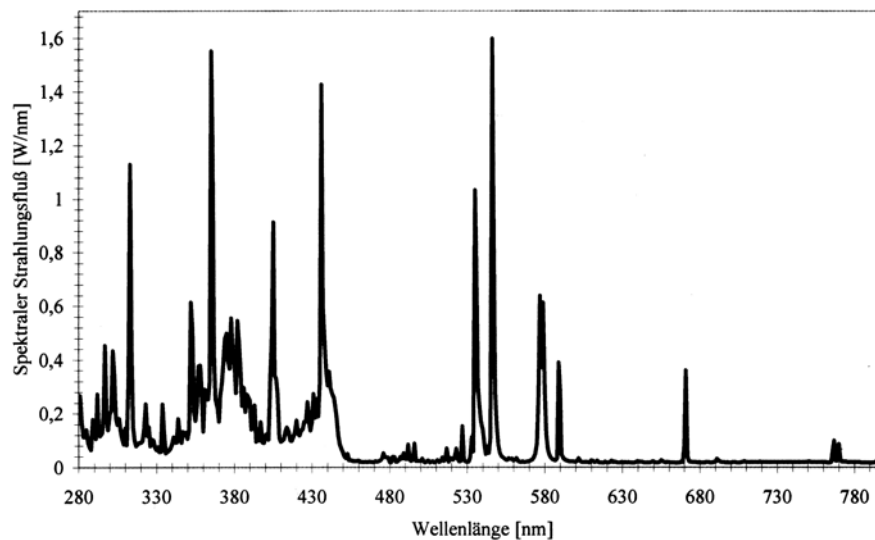


Abbildung 39: Spektraler Strahlungsfluss in Abhängigkeit der Wellenlänge einer HTT 150-211 ohne Reflektor [117].

Da die Lampe mit einem speziell angepassten Reflektor eingesetzt wird, wurde das Spektrum eines bis dahin nicht genutzten Strahlers (mit Reflektor) am Messplatz mit einem kalibrierten Photodiodenarrayspektrometer (PDAS) der Firma Dr. Gröbel UV-Elektronik (Estlingen, Deutschland) im Rahmen dieser Arbeit vermessen. Auf diese Weise sollen Einflüsse des Reflektors auf das Strahlungsspektrum der Lampe bestimmt werden.

Das PDAS misst die absolute Bestrahlungsstärken $\mu\text{W}/\text{cm}^2/\text{nm}$ in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm mit einer Auflösung von 0,6 nm. Genutzt wird dafür eine am Gerät angeschlossene ULBRICHT-Kugel. Die Verwendung einer im Innenraum ideal reflektierenden ULBRICHT-Kugel hat den Vorteil, dass eine Messung der Bestrahlungsstärke unabhängig vom Einfallswinkel des eingestrahnten Lichts möglich ist.

Außerdem erlaubt die Software des Gerätes die Integration der gemessenen Spektren über vorher definierte Wellenlängenbereiche. Diese Funktion wird z. B. für die Bestimmung der Strahlungsleistung im gesamten UV-A-Bereich genutzt. Soweit nicht anders angegeben werden dabei als obere Grenzwellenlänge 400 nm und als unteren Grenze 315 nm gewählt.

Zur Aufnahme der Spektren wird die Lampe mit Reflektor in die Lampenhalterung am Messplatz eingesetzt. Diese wird dann in den vorderen Anschlussstrichter eingebaut, welcher nach-

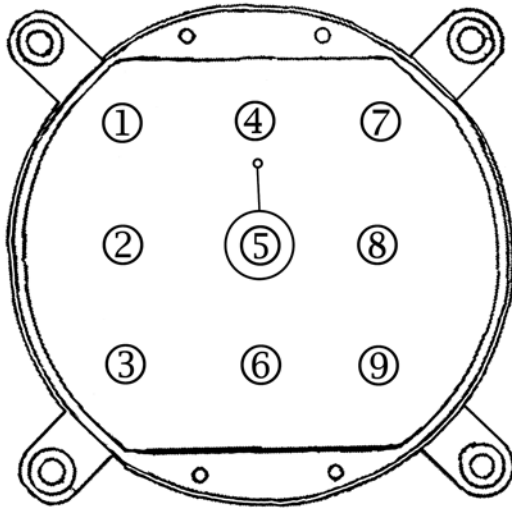


Abbildung 40: Skizze des Strahlers mit Halterung und der gewählten Messpunkte.

folgend mit dem Abstandsring und dem leeren Mittelteil verbunden wird. Die ULBRICHT-Kugel wird mittels eines Gerüsts aus Stativstangen am Ende des Mittelteils befestigt und hat somit einen Abstand von 201 mm von der Lampe. Eine Aufnahme der Spektren in direkter Nähe zur Lampe ist aufgrund der hohen Wärmeentwicklung von 950 °C auf der Kolbenoberfläche und der hohen Lichtintensität nicht möglich. Unter diesen Bedingungen würde die Innenverkleidung der ULBRICHT-Kugel aus Teflon schmelzen, wodurch der Messkopf unweigerlich zerstört werden würde. Bekanntermaßen ist die Lichtverteilung der Strahler nicht gleichmäßig [19], aus diesem Grund werden mehrere verteilte Messpunkte pro Lampe aufgenommen und später gemittelt. Gewählt wurden insgesamt 9 unterschiedliche Messpunkte, deren Verteilung in Abbildung 40 wiedergegeben ist.

Damit eine Vergleichbarkeit des Spektrums ohne Reflektor mit den Ergebnissen der Messungen mit der ULBRICHT-Kugel gewährleistet ist, müssen diese Resultate umgerechnet werden. Mit dem Spektrometer der Fa. Dr. Gröbel UV-Elektronik erhält man Spektren, die die absolute Bestrahlungsstärke in μWatt auf einen Quadratzentimeter in Abhängigkeit zur Wellenlänge angeben. Das Spektrum von Osram gibt allerdings die gesamte Strahlungsleistung der Lampe in Watt in Abhängigkeit zur Wellenlänge an. Es ist somit notwendig, die mit dem PDAS erhaltenen Ergebnisse mit der gesamten bestrahlten Fläche zu multiplizieren, die dazu zunächst berechnet werden muss.

Geht man davon aus, dass der von Osram

Damit eine Vergleichbarkeit des Spektrums ohne Reflektor mit den Ergebnissen der Messungen mit der ULBRICHT-Kugel gewährleistet ist, müssen diese Resultate umgerechnet werden. Mit dem Spektrometer der Fa. Dr. Gröbel UV-Elektronik erhält man Spektren, die die absolute Bestrahlungsstärke in μWatt auf einen Quadratzentimeter in Abhängigkeit zur Wellenlänge angeben. Das Spektrum von Osram gibt allerdings die gesamte Strahlungsleistung der Lampe in Watt in Abhängigkeit zur Wellenlänge an. Es ist somit notwendig, die mit dem PDAS erhaltenen Ergebnisse mit der gesamten bestrahlten Fläche zu multiplizieren, die dazu zunächst berechnet werden muss.

Geht man davon aus, dass der von Osram

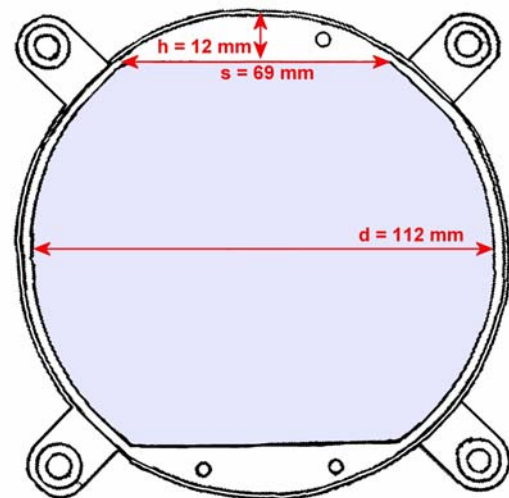


Abbildung 41: Skizze des Strahlers mit Halterung und Bemaßung.

Eingefärbte Fläche = ausgeleuchteter Bereich

optimierte Reflektor das Licht vollständig parallel abstrahlt, so muss die ausgeleuchtete Gesamtfläche dem Abbild des Reflektors entsprechen (Abbildung 41, blaugraue Fläche). Somit besteht sie aus einer Kreisfläche mit zwei halbkreisförmigen Ausschnitten. Die beleuchtete Fläche A_{FL} ergibt sich dann nach Gleichung 4.3 durch Subtraktion des zweimal vorhandenen Kreisabschnittes A_T von der Kreisfläche A_K .

$$A_{FL} = A_K - 2A_T \quad (4.3)$$

Mit [118]

$$A_T = \frac{h}{6s} (3h^2 + 4s^2) \quad (4.4)$$

folgt:

$$A_{FL} = \pi r^2 - 2 \frac{h}{6s} (3h^2 + 4s^2) \quad (4.5)$$

Setzt man nun die Werte aus der Skizze in Abbildung 41 in Gleichung 4.5 ein, so erhält man für die ausgeleuchtete Gesamtfläche eine Größe von $87,23 \text{ cm}^2$. Mit diesem Wert ergibt sich für den spektralen Strahlungsfluss einer HTT 150-211 folgende Darstellung.

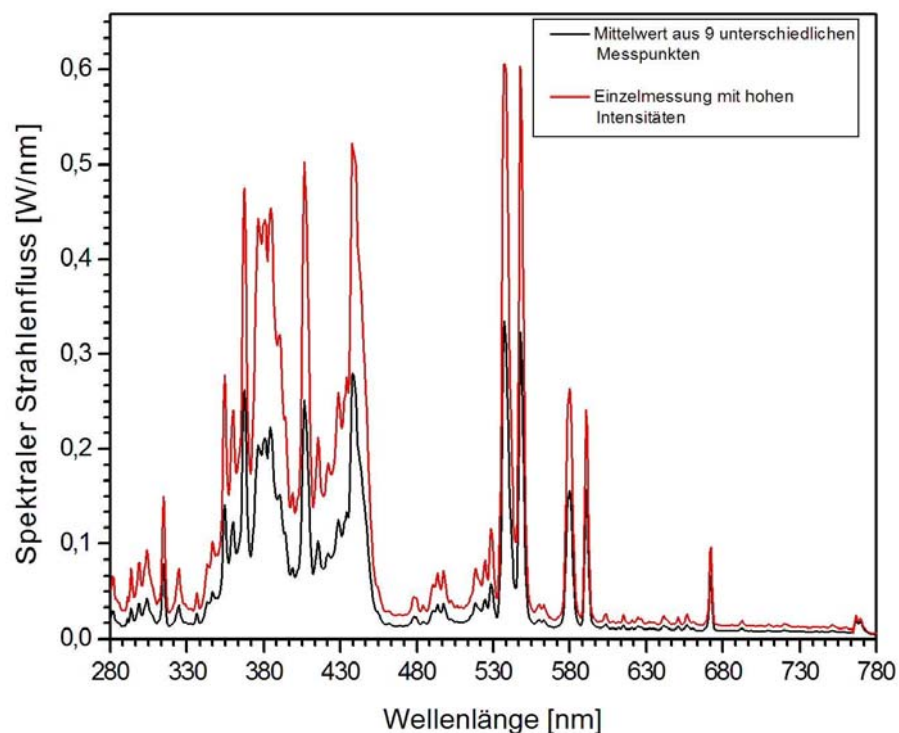


Abbildung 42: Spektraler Strahlungsfluss einer HTT 150-211 mit Reflektor.

Wie anhand eines Vergleichs der Spektren in Abbildung 39 und 42 zu erkennen ist, verursacht der Reflektor keine Verschiebung der Banden. Im Gegensatz dazu gibt es aber teilweise deutliche Veränderungen bei den Intensitäten. Auffällig ist eine Kappung der typischen, besonders intensiven Banden der Quecksilberdampfampe im gesamten Wellenlängenbereich. Zusätzlich sind die Intensitäten des gemittelten Spektrums in Abbildung 42 nur halb so groß wie sie nach den Daten von Osram sein sollten. Das Spektrum der Einzelmessung in einem Bereich hoher Strahlungsleistung entspricht hingegen, bis auf die besagte Kappung, annähernd in Form und Intensität der Messung ohne Reflektor.

Ein ähnliches Bild zeigt sich beim Vergleich der UV-A-Integrale im Bereich von 315 bis 400 nm. Der Hersteller gibt für diesen Bereich der Lampe einen Wert von 22 W an. Legt man die Messungen mit dem PDAS zugrunde, so ergibt sich für die gemittelte Messung 7,8 W und für die Einzelmessung 16 W bei Lampen mit Reflektor.

Dem Reflektor scheint es nicht zu gelingen, das gesamte abgestrahlte Licht der Quecksilberdampfampe zu reflektieren und exakt zu „bündeln“, denn nur so lassen sich die Inhomogenitäten in der Strahlungsverteilung (siehe auch HASSE [19]) und der scheinbare Leistungsverlust der Lampe erklären. Dennoch erfüllt er die an ihn gestellte Aufgabe, das Licht möglichst parallel und konzentriert auf die Stirnfläche des Monolithen abzugeben sehr gut. Der bei weitem größte Anteil des von der Lampe emittierte Licht wird reflektiert und nahezu parallel auf eine verhältnismäßig kleine Fläche von ca. 87 cm² gebündelt. Dadurch entstehen teilweise sehr hohe Belichtungsstärken von bis zu 10000 W/m² [19]. Der Reflektor weist im Bereich zwischen 200 und 800 nm keine nennenswerte Durchlässigkeit für eine oder mehrere Wellenlängen auf, so dass die Bandenstruktur des reflektierten Lichts identisch mit dem einer Lampe ohne Reflektor ist.

Der Hersteller gibt 1000 h als wirtschaftliche Lebensdauer an (Tabelle 11). Da Quecksilberdampflampen mit der Zeit an Intensität verlieren [17] werden die verwendeten Strahler nach einer Nutzungsdauer von ca. 500 h auf die zuvor beschriebene Art erneut im Rahmen dieser Arbeit vermessen. Wie man anhand von Abbildung 43 erkennen kann, halbieren sich die Intensitäten im betrachteten Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm. Bestätigt wird dies durch die gebildeten UV-A-Integrale, welches bei der neuen Lampe eine Größe von 7,78 W hat und für den gleichen Strahler nach 500 h nur noch 4,43 W beträgt. Außerdem treten leichte Veränderungen der Bandstruktur besonders im sichtbaren Bereich auf. So verschwinden z. B. die beiden Banden bei 590 und 671 nm fast vollständig. Ebenfalls sind Trübungen des Glaskolbens zu beobachten.

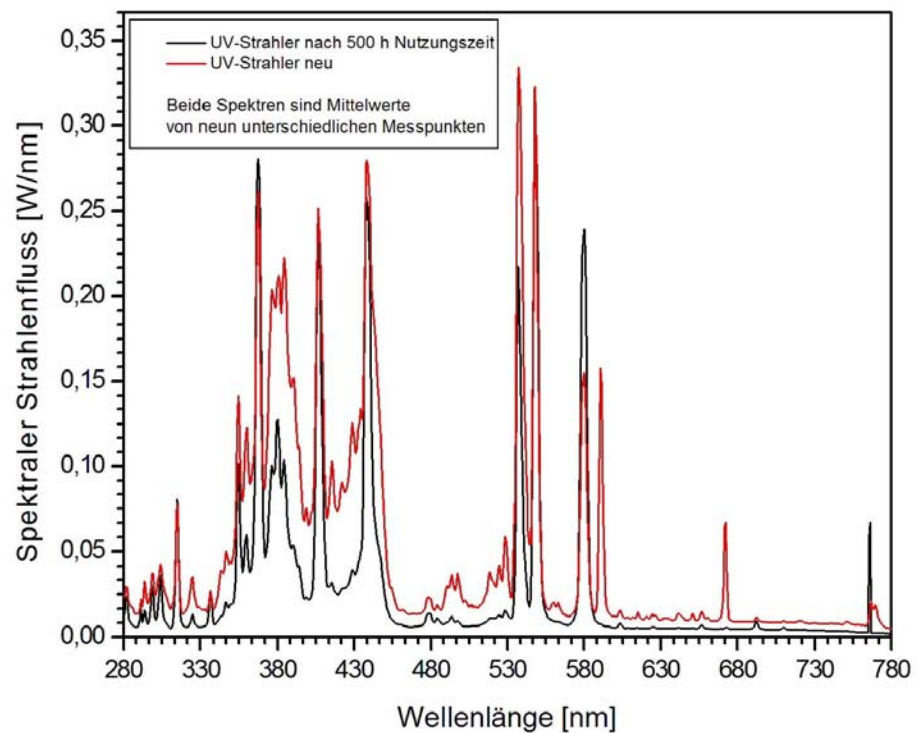


Abbildung 43: Spektraler Strahlenfluss einer HTT 150-211 mit Reflektor neu und nach 500 h .

4.3 Beschreibung der verwendeten monolithischen Träger

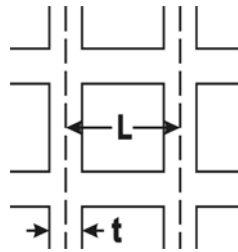
4.3.1 Geometrische Daten der Monolithen

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben fiel die Wahl auf ein monolithisches Trägersystem. Dafür standen Monolithe unterschiedlicher Größe und Zellenanzahl zur Verfügung. Ausgewählt wurden aufgrund der vorhandenen Gehäuseteile Monolithe aus Coderit mit einem Durchmesser von 4,66 Zoll (118,4 mm) und einer Länge von 6 Zoll (152,4 mm). Die Firma Corning (München, Deutschland) bietet in der passenden Größe 4 unterschiedliche Typen an, deren Daten in der nachfolgenden Tabelle 12 aufgeführt sind.

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

Tabelle 12: Monolithdaten laut Hersteller (Firma Corning, München).

[cpsi] = cells per square inch
 [mil] = 1/1000 Zoll = 25,4 μ m



Kanalgeometrie

L = Zellbreite
 t = Wandstärke

Ein entscheidendes Kriterium für die Auswahl des passenden Monolithen ist die für eine Beschichtung zur Verfügung stehende Fläche des Monolithen. Aus den Daten in Tabelle 12 lassen sich die beschichtbaren Gesamtflächen der Monolithen berechnen. Dazu benötigt man zunächst die innere Mantelfläche A_I einer Zelle. Diese errechnet sich wie folgt:

$$A_I = 4 \cdot (L - t) \cdot l \quad (4.6)$$

Dabei gibt L die Zellenbreite, t die Wandstärke und l die Länge des Monolithen an. Zusätzlich benötigt man die Anzahl Z_A der Zellen im 4,66 Zoll mal 6 Zoll Monolithen, die sich aus der Zelldichte Z_D und der Kreisfläche A_K nach Gleichung 4.7 berechnen lassen.

$$Z_A = Z_D \cdot A_K \quad (4.7)$$

Multipliziert man anschließend die Fläche einer Zelle A_I mit der Zellenanzahl Z_A , so erhält man die innere Fläche aller Zellen im Monolithen Z_M .

$$Z_M = A_I \cdot Z_A \quad (4.8)$$

Die berechneten Daten sind kurz in Tabelle 12 dargestellt.

Berechnete Monolithdaten:				
Produktbezeichnung	350/5,5	400/8	400/6,5	400/4
Zellen pro m ² Z_D	542467	619962	619962	619962
Kreisfläche A_K [m ²]	$1,10 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-2}$
Fläche einer Zelle A_I [m ²]	$7,44 \cdot 10^{-4}$	$6,52 \cdot 10^{-4}$	$6,75 \cdot 10^{-4}$	$7,04 \cdot 10^{-4}$
Zellenzahl im Monolithen Z_A	5969	6822	6822	6822
Gesamtfläche aller Kanäle Z_M [m ²]	4,441	4,446	4,602	4,815
Wandstärke t [m]	$1,40 \cdot 10^{-4}$	$2,03 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 13: Berechnete Daten der zur Verfügung stehenden Monolithen.

Betrachtet man die Gesamtflächen aller Kanäle der 4 unterschiedlichen Monolithen, so muss man feststellen, dass die Daten mit 4,44 m², 4,45 m², 4,6 m² und 4,8 m² dicht beieinander liegen. Somit ist dieses Kriterium allein nicht ausreichend, um eine Auswahl zu treffen.

Neben der nutzbaren Fläche ist eine gleichmäßige Ausleuchtung des Photokatalysators ein weiterer wichtiger Faktor. Es muss also geklärt werden, in wie weit die Trägergeometrien einen Einfluss auf die Beleuchtung der Kanäle haben. Dazu sollen die Daten der Stirnflächen etwas genauer betrachtet werden.

Eine fast gleich große offene Frontfläche bieten die Monolithen 350/5,5, 400/6,5 und 400/4. Beim 350/5,5 ist die Wandstärke mit 0,140 mm etwas größer als beim 400/4 mit 0,115 mm. Im Falle der Zellenbreite liegen die Verhältnisse umgekehrt. Hier besitzt der 350/5,5 trotz seiner größeren Wandstärke die größere Zellenbreite. Da anhand der geometrischen Daten keine eindeutige Auswahl getroffen werden kann, wurden durch HASSE die Verteilung der Belichtungsstärken bei den unterschiedlichen Monolithen bestimmt [19]. Wie anhand der Geometrie zu erwarten, zeigen sich auch hierbei kaum nennenswerte Unterschiede.

Da keiner der drei Monolithen sich durch seine Eigenschaften besonders hervorhebt, entscheidet letztendlich die Verfügbarkeit und die Kosten über den genutzten Typ. Da die Firma Corning (München, Deutschland) Monolithen des Typ 350/5,5 in großer Stückzahl zur Verfügung stellen kann, werden sowohl die Versuche am Motorprüfstand als auch die Tests am Synthesegasprüfstand mit diesem Typ durchgeführt.

4.3.2 Ausleuchtung der Monolithen

4.3.2.1 Messergebnisse

Ein unbeschichteter Monolith mit 350 cpsi und einer Wandstärke von 5,5 mil besitzt laut Tabelle 12 eine beschichtbare Fläche von 4,41 m². Es soll nun geklärt werden, wie groß die tatsächlich beleuchtete Fläche ist. Dazu muss bestimmt werden, wie groß die Frontfläche ist, die durch die Lampe mit Reflektor bestrahlt wird. Desweiteren gilt zu klären, ob und wieviel Licht den Wabenkörper ungenutzt wieder verlässt und wie groß die Eindringtiefe des Lichtes in die Kanäle ist.

Die Frage nach der Größe der bestrahlten Stirnfläche wurde in Abschnitt 4.2.2 im wesentlichen erörtert. Durch die Form des Reflektors und der parallelen Strahlung entspricht die ausgeleuchtete Fläche dem Abbild des Reflektors

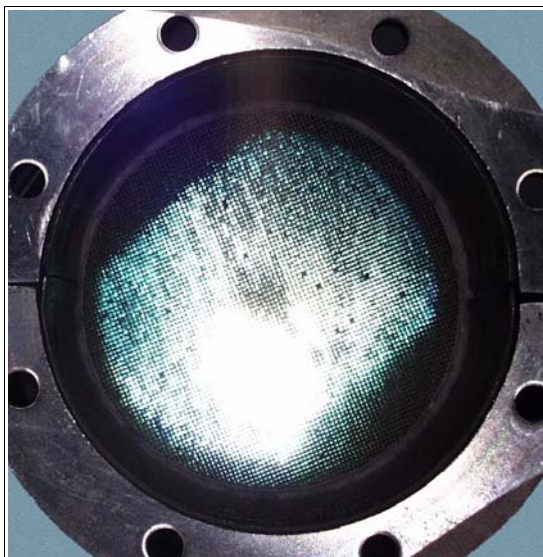


Abbildung 44: Aufnahme eines von der entgegengesetzten Seite beleuchteten Monolithen.

und wurde mit 87,22 cm² berechnet. Da die Frontfläche des Monolithen 110 cm² beträgt, werden 21 % der Frontfläche und damit auch der Kanäle überhaupt nicht bestrahlt. Folglich verringert sich die maximale ausgeleuchtete Oberfläche um den gleichen Prozentsatz von 4,41 m² auf 3,48 m². Gut lässt sich die unvollständige Ausleuchtung eines Monolithen anhand der Abbildung 44 erkennen.

Ausführliche Untersuchungen von HASSE haben gezeigt, dass 98 % des eingestrahnten

Lichts innerhalb des Monolithen verbleiben [19]. Überprüft wurden die in Tabelle 12 und 13 aufgeführten Trägertypen, wobei keine Abhängigkeit von der Geometrie gefunden wurde. Unterschiede traten bei der Variation der Beschichtungen auf. So ließ ein unbeschichteter Monolith weniger Licht durch als ein mit MAT002⁵ beschichteter. Anscheinend absorbiert dieses Material die eingestrahnten Photonen nur schlecht. Unterstützt wird diese Vermutung

⁵ MAT002 ist eine interne Bezeichnung für die auf Titandioxid beruhende Beschichtung einer internationalen Firma.

durch eine nahezu vollständige photokatalytische Inaktivität, die alle mit MAT002 beschichteten Träger bei Untersuchungen am Synthesegasmessplatz zeigen. Die geringste Durchlässigkeit für Licht im UV-A-Bereich zeigte ein mit Hombifine N beschichteter Monolith [19].

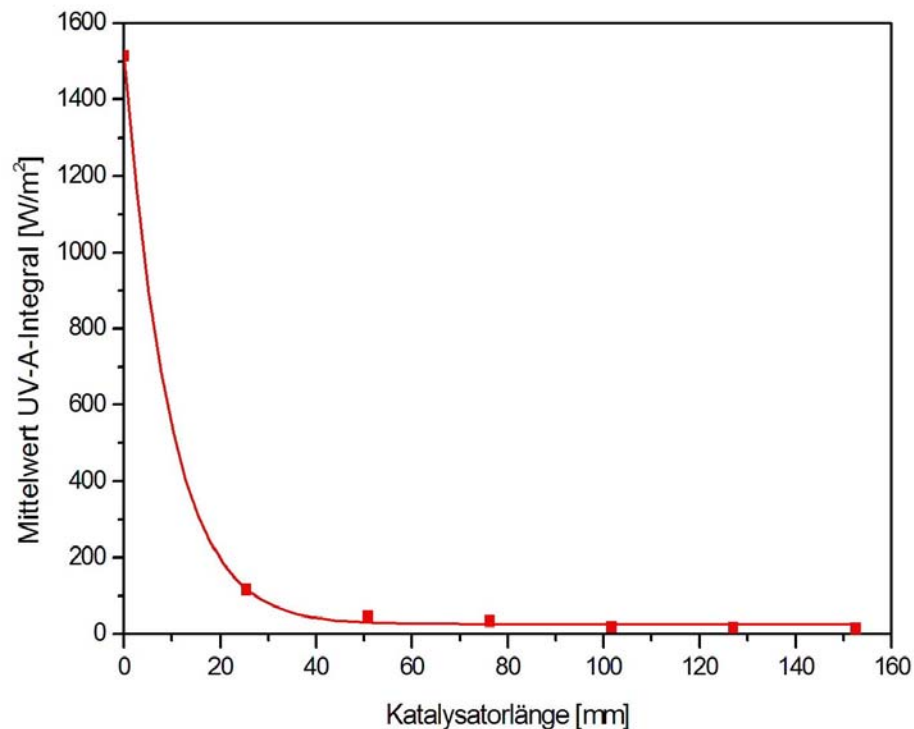


Abbildung 45: Mittelwerte der UV-A-Integrale in Abhängigkeit von der Monolithlänge.
Eigene Darstellung nach [19].

Beschichtung: MAT002
Monolith: 350/5,5

Ebenfalls untersuchte HASSE die UV-A-Bestrahlungsstärke über die Länge eines 6 Zoll langen Monolithen. Dazu wurden jeweils 1 Zoll starke Scheiben abgesägt und anschließend der Rest des Monolithen bezüglich Bestrahlungsstärke in radialer-Richtung vermessen und zusätzlich das gemittelte UV-A-Integral bestimmt. Die gemessenen Mittelwerte sind in Abbildung 45 grafisch dargestellt.

Nach diesen Messungen werden in einem Monolith nach 2,54 cm (1/6 der Länge) von den eingestrahlteten 1500 W/m² nur noch 116 W/m² gemessen. Dies liegt zum einen daran, dass die offene Frontfläche bei einem 350/5,5 Monolithen 80,5 % der Gesamtfläche beträgt, und somit ein Teil der UV-Strahlung sofort von den Stirnflächen der Kanalwände reflektiert wird. Dieser Effekt wird zusätzlich durch die Beschichtung verstärkt, da es dabei zu einer bevorzugten Ansammlung von Katalysatormaterial in den Porenecken kommt. Dieses führt zu einer

Abrundung der rechteckigen Kanalgeometrie (Abbildung 46), wodurch die offene Stirnfläche eines Kanals vermindert wird, und die offene Frontfläche des Monolithen noch weiter abnimmt.

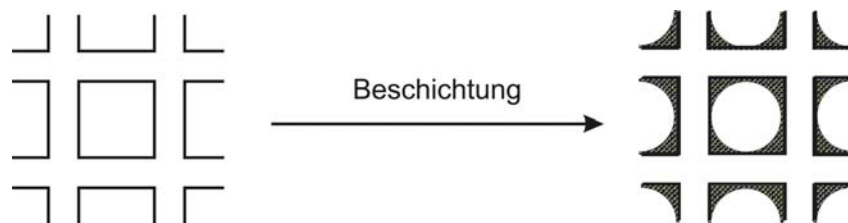


Abbildung 46: Veränderung der Kanalgeometrie durch die Beschichtung.

Photonen, die in die Kanäle eindringen, können bei einem Stoß auf die beschichtete Wand reflektiert oder absorbiert werden. Die Wahrscheinlichkeit, mit der eine Absorption oder Reflexion eintritt, lässt sich direkt aus einer grafischen Darstellung der Absorptionsbanden (Abbildung 50) ablesen. Sie ist dabei abhängig von der Wellenlänge des betrachteten Photons. Ein reflektiertes Photon kann natürlich beim nächsten Stoß mit der Katalysatoroberfläche wieder absorbiert oder reflektiert werden etc. So wird die Strahlungsintensität mit zunehmender Kanallänge immer geringer.

4.3.2.2 Simulation der Kanal-Eindringtiefe der Photonen

Die Messdaten sollen anhand einer einfachen Simulation überprüft werden. Dabei soll das Eindringen von Photonen in einen beschichteten Kanal des Monolithen und deren Stöße auf die Katalysatorwand simuliert werden. Dazu wird eine feste Anzahl von Photonen mit unterschiedlichen Flugwinkeln berechnet und anhand eines Modells die Anzahl der Wandstöße bei bestimmten Eindringtiefen (z -Achse) gezählt. Die Gesamtzahl der möglichen Stöße pro Photon wird aus programmtechnischen Gründen begrenzt. Die Häufigkeit und Lage der erfolgten Stöße ist ein Maß für die Verteilung und die Eindringtiefe der Photonen in den Kanal.

Durchgeführt werden die Simulationen mit einer von PLACKE [121] entwickelten Software, wobei die für die Winkelberechnung benötigten Algorithmen aus der Molekulardynamik stammen [122].

Um die Photonenverteilung auf der Katalysatoroberfläche beschreiben zu können, müssen einige stark vereinfachende Voraussetzungen gemacht werden. So wird für die Kanalgeometrie eine rechteckige Röhre mit den Originalmaßstäben (Breite: 1,2 mm; Länge: 150 mm) eines

350/5,5 Monolithen angenommen. Dadurch kann man bei der Vorausberechnung des nächsten Teilchen-Wand-Stößereignisses von einfachen Flächenstößen ausgehen, für deren Berechnung lediglich die Lage und Orientierung der Fläche bekannt sein muss. Dies ist bei einer rechteckigen Kanal-Symmetrie besonders einfach. Da man Photonen als punktförmige Teilchen ohne räumliche Ausdehnung betrachten kann, kommen Kantenstöße nicht vor.

Eine weitere Vereinfachung betrifft die Winkelverteilung der von der Lampe bzw. dem Reflektor abgestrahlten Photonen. Es wird davon ausgegangen, dass die Winkelverteilung der in einen Kanal des Monolithen eindringenden Photonen durch das Cosinus-Gesetz beschrieben werden kann. Grundsätzlich geht man dabei von folgendem Gedanken aus:

Photonen, die durch eine Öffnung in das Innere eines Kanals fliegen, müssen einen Bewegungsanteil in Z-Richtung des Kanals haben [120].

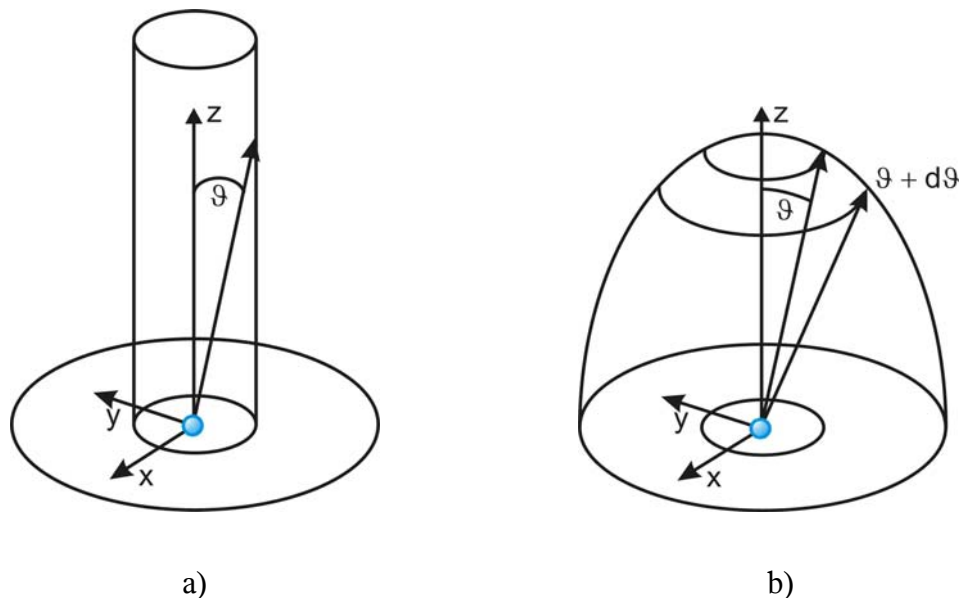


Abbildung 47: **a)** Darstellung eines beschichteten Kanals, dessen Stirnseiten geöffnet sind. Ein Photon bewegt sich in Z-Richtung mit dem Winkel ϑ durch den Kanal.
b) Darstellung eines Kugelschalenringes (ϑ bis $\vartheta + d\vartheta$), auf den die Photonen in Abhängigkeit ihres Einfallswinkels auftreffen [120].

Dabei wird die Eindringtiefe in den Kanal bis zum ersten Auftreffen auf die Kanalwand wesentlich durch den Winkel ϑ zwischen der Z-Achse des Kanals und der Flugrichtung des Photons bestimmt (Abbildung 47a). Betrachtet man die Häufigkeit, mit der ein Photon mit einem bestimmten Winkel ϑ durch die Öffnung dringt, so stellt man fest, dass mehr Teilchen sich annähernd senkrecht durch die Öffnung bewegen, als in einem stumpfen Winkel. Damit ergibt sich eine Verteilung der Häufigkeiten, mit der Teilchen mit einem bestimmten Flugwin-

kel ϑ auftreten. Betrachtet man eine Halbkugel um die Kanalöffnung, so ist die Zahl der Photonen, die mit einem bestimmten Winkel ϑ oder $\vartheta + d\vartheta$ auf einen Kugelschalenring trifft, gegeben durch die Anzahl 1N der Photonen pro Volumenelement, die Fläche A der Öffnung, der mittleren Geschwindigkeit \vec{w} und dem Einheitsvektor \vec{e}_z der z -Achse.

$$N(\vartheta) = \frac{1}{4} \cdot {}^1N \cdot \left| \vec{w} \right| \cdot A \cdot \cos \vartheta \quad (4.9)$$

Aus der Gleichung 4.9 ist ersichtlich, dass die Photonenzahl, die in Abhängigkeit vom Winkel ϑ durch die Öffnung trifft, mit $\cos \vartheta$ abnimmt.

Dieser Ansatz wird für die Simulationssoftware verwendet, um den Eintrittswinkel des Photons in das Kanalsystem zu berechnen. Der Eintrittspunkt auf der Stirnfläche ist beliebig, der Eintrittswinkel wird nach dem Cosinus-Gesetz ermittelt, in dem ein Zufallswert zwischen 0 und 1 gebildet und daraus der Arcuscosinus berechnet wird. Damit erhält die Verteilung der Eintrittswinkel eine Gewichtung.

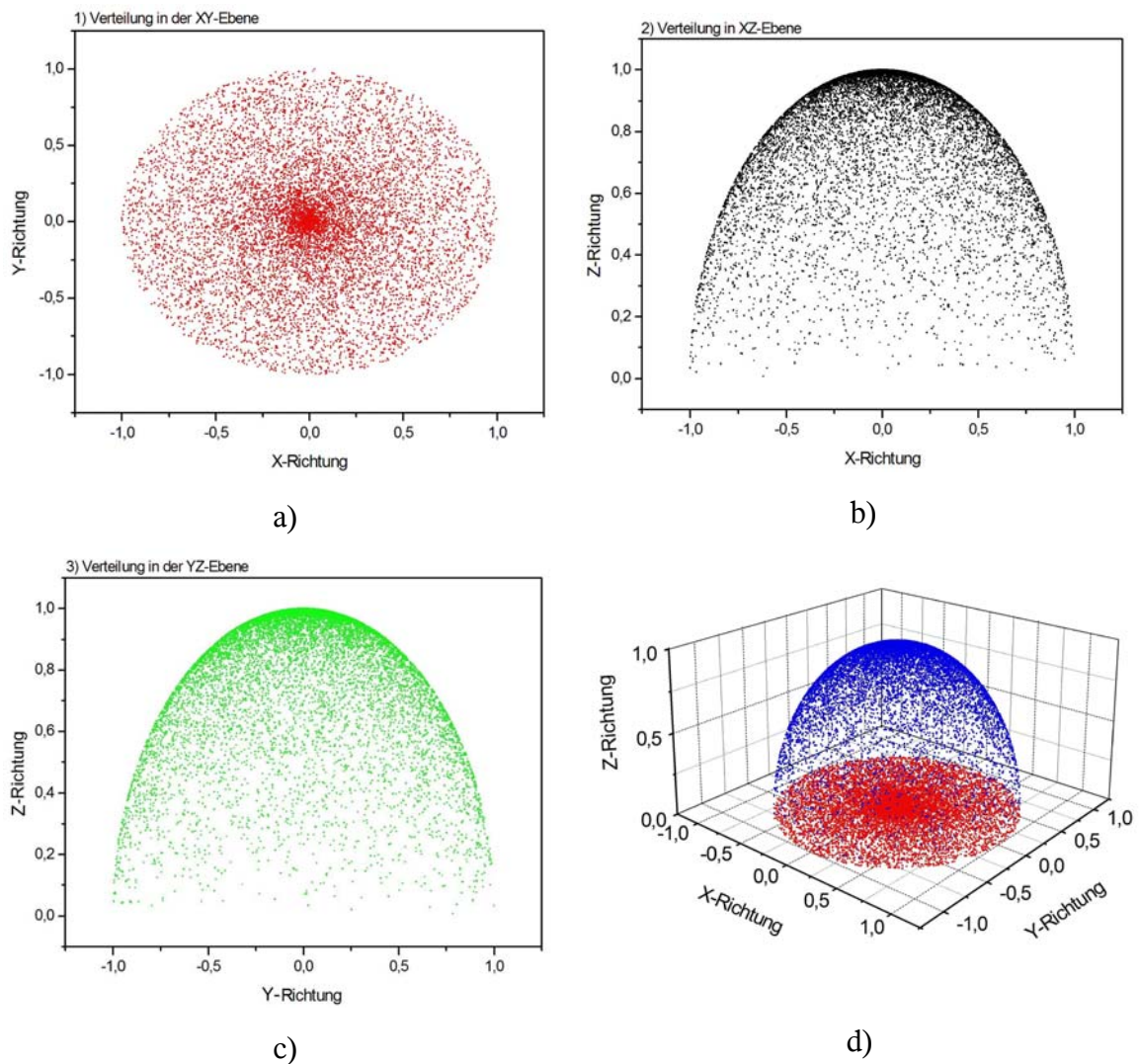


Abbildung 48: Winkelverteilungen nach dem Cosinus-Gesetz. Betrachtet wird die Anzahl von Treffern auf eine Kugelschale bei 10000 Teilchen, die sich durch eine runde Öffnung mit einem Eintrittswinkel ϑ bewegen.

- a) Projektion der Treffer in die xy-Ebene
- b) Projektion der Treffer in die xz-Ebene
- c) Projektion der Treffer in die yz-Ebene
- d) 3d-Darstellung der Treffer

Unter diesen Bedingungen ergibt sich für eine Simulation mit 10 000 Photonen deren Einfallswinkel nach dem Cosinus-Gesetz verteilt sind, wie sie in Abbildung 48 dargestellt ist. Jeder Punkt bedeutet dabei das Auftreffen eines Teilchens auf einen Kugelschalenring unter einem bestimmten Winkel.

Trifft ein Photon auf eine Halbleiteroberfläche, so gibt es drei Möglichkeiten. Es kann zur Absorption, Reflexion oder Transmission des Photons kommen. Mit welcher Wahrscheinlichkeit eines der Ereignisse eintritt, ist eine Materialeigenschaft der Oberfläche und eine Funktion der Energie des Photons. Für Hombifine N sind die drei Ereignisse und deren Wahr-

scheinlichkeiten in Abbildung 50 grafisch dargestellt. Aus der Absorptionskurve ergibt sich, dass ein Photon mit einer Energie, die einer Wellenlänge von 395 nm entspricht, mit einer Wahrscheinlichkeit von ca. 10 % absorbiert wird. Photonen mit einer höheren Energie, entsprechend einer Wellenlänge von 370 nm, werden hingegen mit einer Wahrscheinlichkeit von knapp 50 % absorbiert. Dementsprechend sollte für die Stoßhäufigkeit und somit auch für die Eindringtiefe der Photonen in den Kanal eine Abhängigkeit von der Absorptionswahrscheinlichkeit berücksichtigt werden. Wird ein Photon nicht absorbiert, wird es entweder reflektiert oder es kann unter Umständen auch transmetieren.

Aus der Absorptionskurve folgt, dass die Wahrscheinlichkeiten im betrachteten Wellenlängenbereich für eine Reflexion um ein Vielfaches höher sind als für eine Transmission, außerdem wird vorausgesetzt, dass die Schichtdicken des aufgetragenen TiO_2 überall gleichmäßig und ausreichend dick sind. Unter diesen Voraussetzungen kann die Transmission vernachlässigt werden. Es gilt somit, dass ein Photon, das nicht adsorbiert wird, auf jeden Fall reflektiert wird.

Da über die Beschaffenheit der beschichteten Kanaloberflächen keine Aussage gemacht werden kann, wird der Modellansatz in diesem Punkt ebenfalls vereinfacht. Dabei wird grundsätzlich davon ausgegangen, dass die optischen Eigenschaften der Oberfläche keinerlei Winkelabhängigkeit aufweisen. Die Berechnung der Teilchen-Reflexionen erfolgt über zwei unterschiedliche Ansätze.

1) Spiegelnde Reflexion:

Es gilt „Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel“. Die Wände stellen keinen zusätzlichen Transportwiderstand dar. Jedes Teilchen, das von der einen Seite in den Kanal gelangt, kommt auf der entgegengesetzten Seite nach einer bestimmaren Stoßanzahl wieder heraus. Die Durchgangswahrscheinlichkeit ist somit immer 1, solange andere Wechselwirkungen wie Absorption oder Reaktion ausgeschlossen ist. Die Kanaloberfläche verhält sich somit als völlig glatt.

2) Isotrope Reflexion:

Hierbei werden die Teilchen isotrop in alle Richtungen gestreut. Damit ist auch eine Richtungsumkehr möglich. Die Teilchen können den Kanal wieder auf der Seite verlassen, auf der sie ihn betreten haben. Die Durchgangswahrscheinlichkeit ist deshalb kleiner als 1.

Bei einer isotropen Streuung geht man von einer rauen Oberfläche aus, die aus zahlreichen, zusammenhängenden und in alle Richtungen geneigten Flächenteilen aufgebaut ist. Solange

der genaue Aufbau der Oberfläche nicht bekannt ist, kann man dabei von einer zufälligen Verteilung der Flächen ausgehen. Das Ergebnis solch einer isotropen Streuung ist die Reflexion der Teilchen mit gleicher Wahrscheinlichkeit in alle drei Raumrichtungen.

Die Simulation erfolgt mit 10 000 Photonen. Es wird immer nur ein Kanal betrachtet. Die Anzahl der möglichen Wandstöße wird auf maximal 10 begrenzt, um den Rechenaufwand in einem vertretbaren Rahmen zu halten. Im einfachsten Fall wird nur die Art der Reflexion (isotrop oder spiegelnd) festgelegt. Anschließend wird mit Hilfe der Simulationsparameter ermittelt an welchem Punkt der Z-Achse die Teilchen ihren ersten, zweiten usw. Stoß durchführen.

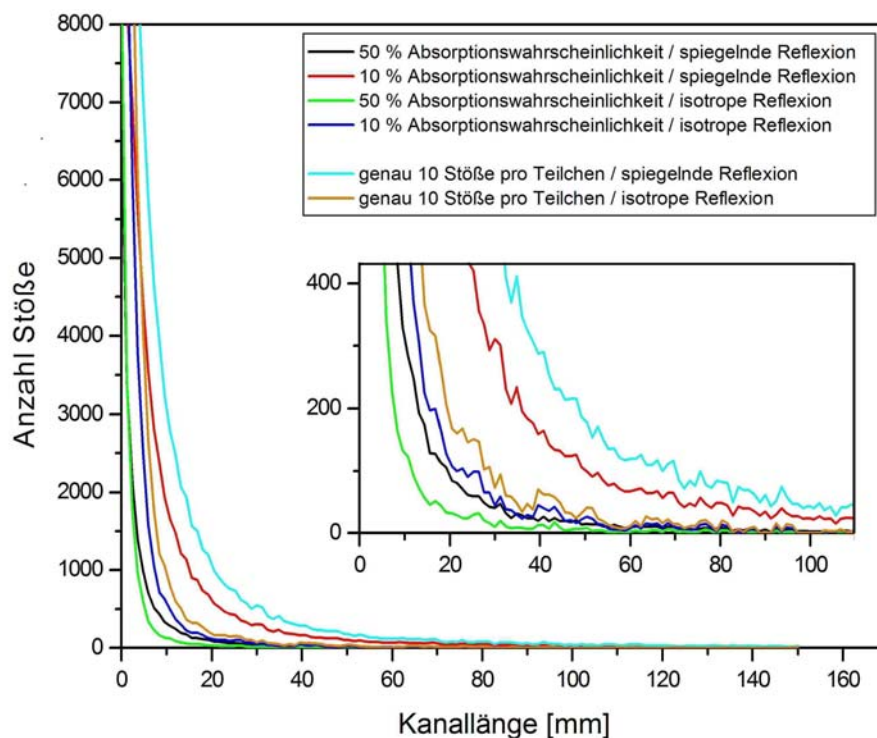


Abbildung 49: Anzahl der Wandstöße in Abhängigkeit von der Kanallänge. Jedes Photon mach genau 10 Stöße. Absorption wird nicht berücksichtigt.

Die Anzahl der Stöße pro Achsenabschnitt werden gezählt und grafisch aufgetragen (Abbildung 49).

In einem weiteren Durchgang werden zusätzlich noch Absorptionswahrscheinlichkeiten eingeführt. Dies ist notwendig, da ein Photon nach einen Zusammenstoß mit der Katalysatoroberfläche nicht nur reflektiert, sondern abhängig von der Wellenlänge mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit absorbiert werden kann. Dadurch verringert sich die Anzahl der Photonen mit jedem Stoß, was dazu führt, dass sich die Gesamtzahl der möglichen Stöße ebenfalls redu-

ziert. Die erhaltenen Kurven sind sich in ihrem Verlauf sehr ähnlich, lediglich in der Steigung verhalten sie sich unterschiedlich. In der nachfolgenden Tabelle werden die Ergebnisse der Simulationen anhand einiger Zahlen gegenübergestellt.

Simulationsergebnisse (Abbildung 49)	Spiegelnde Reflexion			Isotrope Reflexion		
	ohne	10 %	50 %	ohne	10 %	50 %
Anzahl der simulierten Teilchen	10000	10000	10000	10000	10000	10000
Anzahl aller überhaupt möglichen Stöße	100000	65132	19980	100000	65132	19980
Anzahl der Stöße bis 150 mm Kanallänge	97292	63588	19760	64321	44848	17437
Anzahl der Stöße bis 25 mm Kanallänge	86771	56600	18755	62757	43619	17078
Anteil der Stöße bis 25 mm an der Gesamtstoßzahl	89 %	89 %	94 %	97 %	97 %	98 %
Anzahl der Stöße die zwischen 150 – 240 mm Kanallänge erfolgen würden	2458	1394	173	184	120	36

Tabelle 14: Gegenüberstellung der Stoßsimulationen mit spiegelnder und isotroper Reflexion anhand einiger ausgewählter Zahlenbeispiele.

Zunächst betrachtet man nur die Simulationen, bei denen für die einzelnen Stöße keine Absorptionswahrscheinlichkeit berücksichtigt wird. In diesem Fall ist die Anzahl der durchgeführten Stöße pro Photon auf maximal 10 Stöße festgelegt, wodurch die Gesamtzahl aller möglichen Stöße bei beiden Ansätzen 100000 beträgt. Von diesen würden bei der spiegelnden Reflexion 2458 Stöße in einer Entfernung vom Startpunkt zwischen 150 bis 240 mm, und somit außerhalb der Kanallänge erfolgen. Bei dem Ansatz mit der isotropen Reflexion sind dies nur 184. Trotzdem finden bei der spiegelnden Reflexion mit 97292 Stößen deutlich mehr Wandstöße innerhalb der betrachteten Länge statt, als es mit 62757 Stößen bei der isotropen Reflexion der Fall ist. Die „fehlenden“ 37000 Stöße stammen bei der isotropen Reflexion von Teilchen, die den Kanal auf der Eingangsseite wieder verlassen, bevor sie alle Stöße innerhalb des Systems durchführen konnten. Diese Möglichkeit bietet sich bei einem spiegelnden Ansatz nicht. Deutlich unterscheiden sich die beiden Ansätze ebenfalls in dem prozentualen Anteil der Stöße bis 25 mm Kanaltiefe von der Anzahl der Gesamtstöße innerhalb des Monolithen. Hier erfolgen beim spiegelnden Ansatz 89 % und bei der isotropen Reflexion 97 % aller möglichen Stöße innerhalb dieser kurzen Strecke.

Dieses zeigt, dass der spiegelnde Ansatz zu deutlich größeren durchschnittlichen Eindringtiefen der Photonen in den Kanal führt, was sich anhand des Kurvenverlaufs in Abbildung 49 gut nachvollziehen lässt.

Da jedes Photon, das auf die Katalysatoroberfläche trifft, mit einer wellenlängenabhängigen Wahrscheinlichkeit absorbiert wird, werden die Simulationen unter Einbeziehung einer Absorptionswahrscheinlichkeit von 10 % und 50 % wiederholt. Nach Abbildung 50 würde

dies Photonen mit einer Wellenlänge von 395 nm bzw. 365 nm entsprechen. Die Ergebnisse der Auszählung der durchgeführten Simulationen sind ebenfalls in Abbildung 49 und Tabelle 14 dargestellt.

Die Kurvenverläufe entsprechen den Auszählungen der Simulationen ohne Berücksichtigung der Absorptionswahrscheinlichkeiten, unterscheiden sich aber deutlich in den Steigungen von ihnen. Dies ist, wie eingangs erwähnt, eine Folge der bei jedem Stoß stetig abnehmenden Photonenzahl, woraus letztendlich eine weitaus geringere Eindringtiefe des Lichts resultiert.

Vergleicht man die Ergebnisse der Simulationen mit den Messergebnissen aus Kapitel 4.3.2.1 so weisen alle Kurven grundsätzlich einen sehr ähnlichen Verlauf auf. Allen gemeinsam ist ebenfalls eine rapide Abnahme der Lichtintensitäten innerhalb der ersten Zentimeter des Monolithen. So erfolgen bei allen Simulationsansätzen 89 bis 98 % aller Stöße mit der Katalysatorwand innerhalb der ersten 25 mm. Ähnliches ergibt sich aus den Messergebnissen. Hier konnten nach 25 mm nur noch 8 % der eingestrahnten Lichtintensität gemessen werden.

4.3.2.3 Zusammenfassung der Simulations- und Messergebnisse

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass die tatsächlich für die Reaktion zur Verfügung stehende ausgeleuchtete Fläche durch mehrere Faktoren begrenzt wird. Als Folge davon stehen für die photokatalytischen Reaktionen eine weit geringere Oberfläche als die Gesamtkatalysatoroberfläche zur Verfügung.

Zunächst wird durch den Reflektor nur ein Teil der Stirnfläche des Monolithen ausgeleuchtet, wodurch ca. 21 % der Katalysatoroberfläche überhaupt nicht mit Licht bestrahlt wird. Desweiteren beträgt die offene Frontfläche eines 350/5,5 Monolithen nur 80,5 % der Gesamtstirnfläche. Dies führt zu einer Minimierung der eingestrahnten Lichtintensität um 20 %.

Die Messungen von HASSE zeigen, dass die Intensität des Lichtes innerhalb der Kanäle mit fortschreitender Eindringtiefe stark abnimmt [19]. Von der ursprünglich eingestrahnten Intensität von 1500 W/m² wird bei einer Monolithenlänge von 25 mm am Ausgang nur noch 116 W/m² gemessen. Der Wert fällt mit Zunahme der Länge weiter ab, unterschreitet aber 14 W/m² nicht. Bestätigt werden diese Beobachtungen durch die durchgeführten Simulationsrechnungen, bei denen teilweise noch geringere Eindringtiefen und komplett unbeleuchtete Bereiche der Katalysatoroberfläche als Ergebnis erhalten wurden.

Die durchgeführten Untersuchungen und Berechnungen zeigen deutlich, dass der gewählte Aufbau große Schwächen bei der Ausleuchtung der Katalysatoroberfläche aufweist, womit sich die in Kapitel 4.1 gemachten Annahmen bestätigen. Die Ausleuchtung ist bestenfalls stark inhomogen, wahrscheinlich werden aber große Bereiche im Inneren des Monolithen überhaupt nicht mit Licht bestrahlt.

Um diesen Effekt etwas zu mindern, wurde der Tauschkatalysator mit einer zweiten Lampe ausgerüstet und von beiden Stirnflächen aus beleuchtet.

4.4 Beschichtung der Monolithen

In den zahlreichen mit Plattenreaktoren durchgeführten Labormessungen hat sich im Laufe der Zeit Titandioxid der Marke Hombifine N von der Firma Sachtleben als der bisher aktivste Photokatalysator herausgestellt. Aus diesem Grund sollten die Untersuchungen am Tauschkatalysator ebenfalls mit diesem Material durchgeführt werden.

Bisher sind monolithische Träger mit einer Beschichtung aus Hombifine N seitens der Industrie nur auf gesonderte Bestellung als Prototyp erhältlich. Die Herstellung dauert dadurch lange und verursacht nicht unerhebliche Kosten. Das größte Problem stellt aber die Beimischung von Hilfsstoffen während der Herstellung dar. Diese werden u. a. zugegeben, um eine größere Haltbarkeit der Beschichtung oder eine gleichmäßigere Verteilung des aktiven Materials auf der Oberfläche zu erreichen. Leider beeinflussen sie meist die photokatalytischen Eigenschaften des Hombifine N in negativer Weise.

Um diese Problem zu umgehen, wurde ein einfaches Tauchverfahren entwickelt, mit dem eine flexible Beschichtung der Träger mit Hombifine N ohne Hilfsstoffe möglich ist.

4.4.1 Beschreibung des verwendeten Titandioxids

Das als Basis dienende Titandioxid wird nach dem Sulfat-Verfahren hergestellt und zu einem hochdisperse Endprodukt mittels Sol-Gel-Verfahren weiterverarbeitet (vgl. 3.3.1.1). Hombifine N besteht zu über 90 % aus Anatas und zeichnet sich durch einen geringen Fremdionenanteil und eine sehr geringe Primärkristallgröße von < 10 nm aus. In Tabelle 14 sind einige wesentliche Eigenschaften des Katalysatormaterials aufgeführt, wobei es sich um Herstellerangaben handelt.

Hombifine N:	
Eigenschaft	Angabe
Partikelgröße	1 μm
Primärkristallgröße	< 10 nm
BET-Oberfläche	> 300 m ²
Porendurchmesser	< 2 nm
Mesoporenvolumen	0,4 cm ³ /g
Dichte	1,4 g/cm ³
Bestandteile	90 % Anatas, 5 % Wasser, Sulfat 0,5 %, Natrium ca. 100 mg/kg Eisen ca. 100 mg/kg Rest HC-Verbindungen und Zellstoff aus dem Präparationsverfahren

Tabelle 15: Eigenschaften des Photokatalysators Hombifine N.

Zusätzlich wurde das Absorptionsspektrum des Photokatalysators durch Messungen mit einem Farbmessgerät DMC 25 der Fa. Zeiss (Jena, Deutschland) gemessen. Das DMC 25 ist mit einer konventionellen Glühlampe sowie einer Deuterium-Lampe ausgestattet, und ist in der Lage Strahlung im Bereich von 200 bis 2000 nm zu erzeugen. Mittels einer eingebauten Ulbricht-Kugel ist die Bestimmung des direkten und des diffusen Lichts möglich, wodurch sowohl Absorption und Reflexion als auch Transmission gemessen werden kann. Die für Hombifine N erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 50 dargestellt.

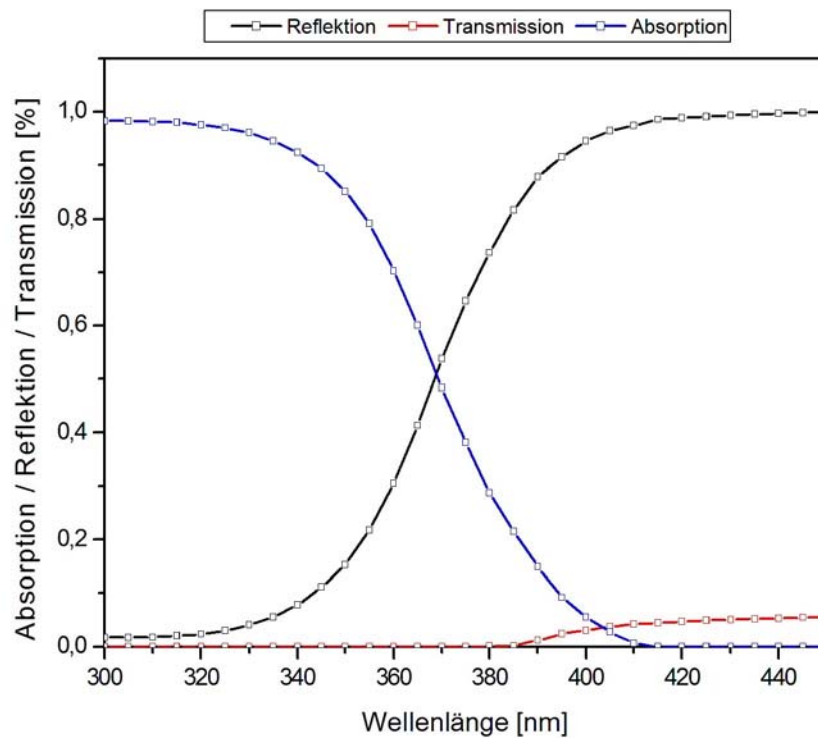


Abbildung 50: Absorption, Reflektion und Transmission der Wellenlänge für Hombifine N.

4.4.2 Beschichtungsverfahren

Die Beschichtung der Monolithen mit Hombifine N erfolgt durch ein eigens dafür entwickeltes Verfahren. Dazu werden in ein großes Ultraschallbad mit 10 l Fassungsvermögen eine Suspension aus destilliertem Wasser und Titandioxid gefüllt. Je nach gewünschter Beladung des Trägers werden Konzentrationen zwischen 600 g/l und 1600 g/l eingestellt. Die Suspension wird gut gerührt und 6 Stunden mit Ultraschall behandelt. Dadurch werden größere Partikel zerstört und die Beschichtung wird gleichmäßiger und haltbarer [119].

Nach Ablauf der 6 Stunden wird der vorher ausgewogene Träger in das Ultraschallbad mit der Suspension gelegt. Nach dem sich die Kanäle des Monolithen vollständig mit der Suspension haben, werden die beiden Stirnflächen wasserdicht mit zwei auf Holzplatten befestigten Gummimatten verschlossen. Die Holzplatten sind mit Bohrungen an den Ecken versehen und können dadurch mit Gewindestangen und Schrauben fest miteinander verbunden werden, wodurch die Gummimatten fest auf die Stirnflächen des dazwischenliegenden Monolithen gepresst werden.

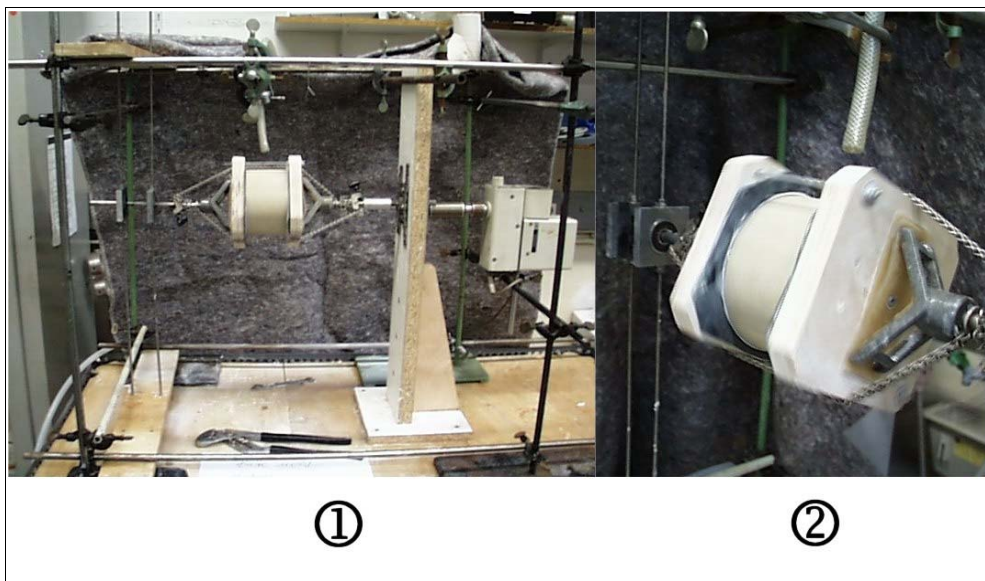


Abbildung 51: Aufbau zum Trocknen der mit Suspension gefüllten Monolithen [119].

Nach dem Verschrauben wird der Träger mit Abdichtung aus der Suspension gehoben und anschließend waagrecht zwischen zwei in Kugellagern gelagerte, und mit einem Motor verbundene Metallstützen in ein Gerüst gespannt und gut mit kleinen Ketten gegen Herausrutschen gesichert (Abbildung 51). Der Motor wird eingeschaltet, und der Monolith beginnt langsam um seine waagrechte Achse zu rotieren. Zusätzlich befindet sich an dem Gerüst ein durch Klammern gehaltener industrieller Heissluftfön (Steinel HL-2350), der in Position und Heizleistung variabel einstellbar ist. Dieser wird dazu genutzt, die Mantelfläche des rotierenden Monolithen während der Trockenphase mit einem 30 bis 40 °C heißen Luftstrom zu versorgen und die Trocknung des Monolithen zu beschleunigen.

Das keramische Material (Coderit), aus dem die Wabekörper bestehen, ist durchlässig für Wasser. So kann Feuchtigkeit in die Poren der Keramik eindringen und nach außen abgegeben werden. Das Suspensionsmittel wird über die Mantelfläche selektiv gezogen, während das suspendierte Hombifine N zu 100 % in den Kanälen verbleibt. Durch die stetige Rotation des Trägers um die eigene Achse wird verhindert, dass sich das Titanoxid während der langsamen Eintrocknung der Suspension einseitig ablagert. Nach etwa 15 – 20 Stunden ist der Monolith vollständig trocken und kann aus der Halterung herausgenommen werden.

Die Stirnflächen werden mit einer groben Bürste gereinigt um eventuell vorhandene Verstopfungen der Kanalansätze zu beseitigen. Anschließend wird der Monolith mit Druckluft ausgeblasen, wodurch lockeres Titandioxid ausgetragen wird und verschlossene Kanäle durchgängig werden. Der Träger wird dann für 4 bis 5 Tage bei 150 °C in den Trockenschrank gelegt und

zum Abschluss gewogen, um die aufgetragene Menge Hombifine N zu bestimmen. Abhängig von der Konzentration der Suspension und der durch das Ausblasen ausgetragenen Katalysatormenge wurden so Träger mit 110 bis 200 g Titandioxid beschichtet.

Aufschnitte der Monolithen zeigen in den Kanälen zwar eine größtenteils vollständige, aber auch unregelmäßig dicke Beschichtung. Bereiche mit einer glatten Oberfläche wechseln unregelmäßig mit rauen Bereichen ab. Die Haltbarkeit der Beschichtung gegenüber den verwendeten Volumenströmen ist gut. Es kommt nur zu einem geringen Austrag. Bei mechanischer Beanspruchung offenbaren sich allerdings Schwächen. Kräftiges Schütteln oder Klopfen auf eine der Stirnflächen sorgt dafür, dass Teile der Beschichtung in etwa 1 mm² großen Stückchen aus dem Monolithen rieseln. Für einen praktischen Einsatz im Pkw erscheinen die so beschichteten Monolithen wenig geeignet, dazu bieten sie bei dauerhaften Vibrationen und Erschütterungen zu wenig Stabilität. Beim Einsatz am vibrationslosen Synthesegasprüfstand oder bei der Verwendung am Motorprüfstand, wo die Nutzungsdauer nur kurz ist, leisten die so beschichteten Trägersysteme gute Dienste.

Das angewandte Verfahren zur Herstellung genügt zwar nicht dem Anspruch einer professionellen Großserienanfertigung, bietet aber die Möglichkeit innerhalb 24 Stunden kostengünstig beschichtete Träger in ausreichender Qualität zu fertigen. Sie hat den großen Vorteil, eine reine Beschichtung mit Hombifine N ohne Zusatz von organischen Bindern etc. zu bekommen.

4.5 Aufbau des Synthesegasprüfstandes

Zur Durchführung der Messungen wurde der in Abbildung 52 schematisch dargestellte Synthesegasmessplatz verwendet. Er besteht im wesentlichen aus 6 Teilen.

Gasversorgung (1) - Zur Herstellung eines synthetischen Abgases (als Trägergas dient Luft) werden Reingase aus handelsüblichen Druckgasflaschen (1b) verwendet. Die gewünschten Gaszusammensetzungen werden mit Hilfe elektronischer Massendurchflussregler (1a) der Fa. Bronkhorst (Ruurlo, Niederlande) eingestellt. Die einzelnen Messgase gelangen über 1/8-Zoll-Leitungen in den Reaktorbereich, wo sie sich mit dem Hauptvolumenstrom aus Luft vermischen (4b).

Druckluftversorgung (2) - Die für den Hauptvolumenstrom benötigte Druckluft stammt aus der internen Versorgung des Instituts und wird über eine Kompressoranlage zur Verfügung

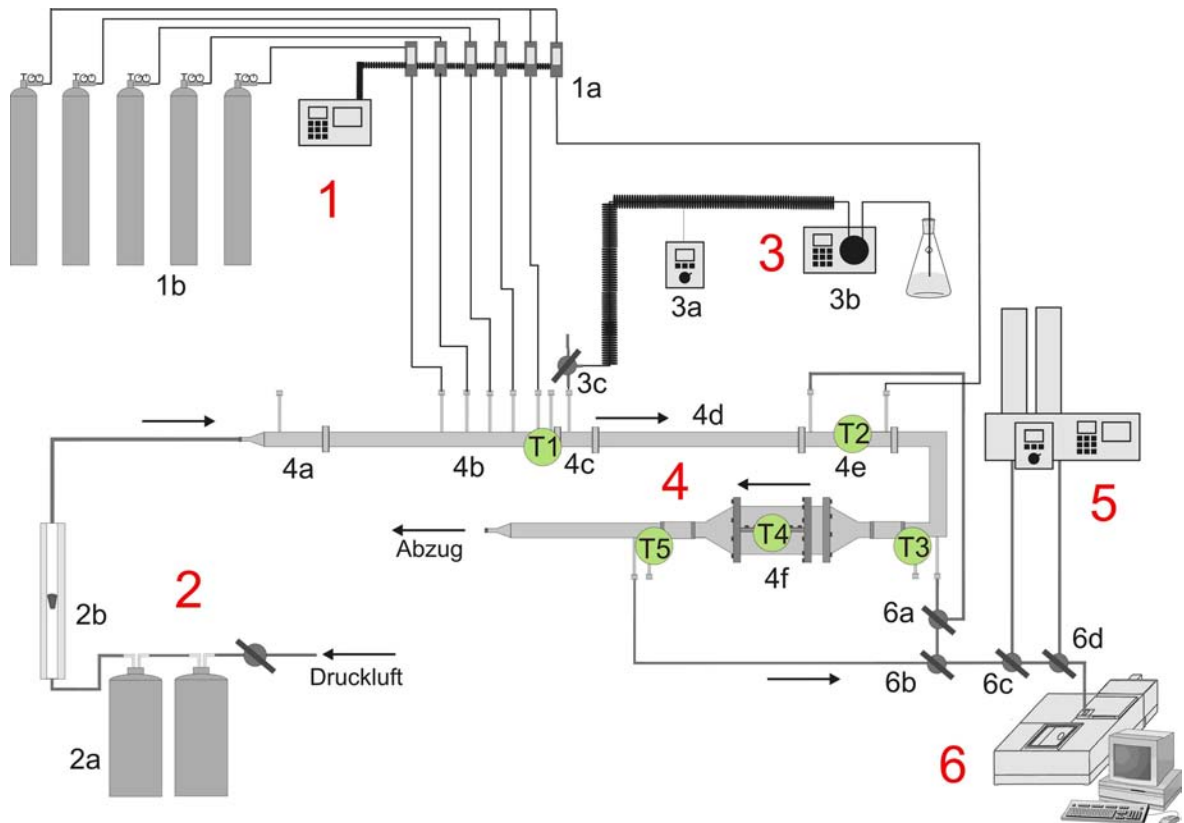


Abbildung 52: Schematische Darstellung des Synthesegasmessplatzes

1) Gaszufuhr**1a** Druckgasflaschen**1b** Massendurchflussregler (MFC)**2) Druckluftzufuhr****2a** Stahlbehälter mit Aktivkohle und Trockenperlen**2b** Rotameter zur Volumenstrombestimmung**3) Dosiereinheit für Flüssigkeiten****3a** Wickelheizband, Isolation und Steuergerät**3b** HPLC-Pumpe**3c** 3-Wege-Hahn**4) Reaktor / Tauschkatalysator****4a** Anschlussstück zur Druckluftzufuhr mit integrierter Gebläseheizung**4b** Anschluss der Gaszufuhr**4c** Anschluss zur Flüssigkeitsdosierung mit Einspritzdüse**4d** Statischer Mischer mit eingeschweißter Mischhelix**4e** Gehäuse für Platin-Oxidationskatalysator (Option)**4f** Tauschkatalysator**5) Kühlturm****6) Analytik (FT-IR)****6a – 6d** 3-Wege-Hähne

Temperaturmesspunkt

gestellt. Zunächst wird die Druckluft durch zwei 25 l Stahlbehälter (2a), die mit Trockenperlen und Aktivkohle beladen sind, geleitet und dadurch von Feuchtigkeit und Schmierölresten befreit. Die Einregelung des Volumenstroms erfolgt mit einem auf die Druckverhältnisse in der Anlage kalibrierten Schwebekörper-Durchflussmesser (2b).

Reaktor (4) – Die Druckluftzuleitung ist über einen trichterförmigen Anschluss mit dem eigentlichen Reaktor verbunden (4a). In diesen Anschlussstück befindet sich eine Gebläseheizung mit digitaler Temperaturregelung, mit der ein Volumenstrom von 100 – 120 l/min auf 350 °C erhitzt werden kann. Die Zugabe der Messgase erfolgt nach der Erwärmung des Luftstromes (4b), wobei ein nachfolgender statischer Mischer (4d) für eine vollständige Durchmischung der Messgase mit dem Trägerstrom sorgt. Im Anschluss durchströmt das Gasgemisch den Tauschkatalysator (4f), in dem sich der mit TiO₂ beschichtete Monolith, so wie 2 Lampen des Typs HTT 155-210 befinden. Der Reaktor ist über eine Metalleitung mit dem Abzug verbunden, so dass der Gasstrom ungehindert abfließen kann. Die Bereiche 4b bis 4e und das Winkelrohr des Reaktors sind zusätzlich mit Heizbändern und Aluminiumfolie umwickelt. Da der gesamte Reaktor aus Edelstahl gefertigt ist, wäre ansonsten der Wärmeverlust über die gesamte Länge zu groß. Außerdem lassen sich so gezielt Bereiche zusätzlich erwärmen, was besonders wichtig im Falle des optionalen Gehäuses für einen zusätzlichen Platin-Oxidationskatalysator ist (4e). Dieser wurde nur für einen Teil der durchgeführten Untersuchungen benötigt und war aus diesem Grund mit Gehäuse und Zuleitungen nicht eingebaut.

Dosiereinheit (3) – Ergänzend verfügt der Messplatz über eine Dosiervorrichtung mit der Flüssigkeiten verdampft oder in flüssiger Form in den Gasstrom eingespritzt werden können. Als Behälter für die benötigten Flüssigkeiten dient ein verschließbares Glasgefäß mit einem Volumen von 2,5 l. Um diese fein dosiert und mit genügend Druck in die Anlage einspritzen zu können, wird dazu eine HPLC-Pumpe des Typs SDS 9404 der Fa. SFD genutzt (3b). Mit dieser lassen sich Volumenströme zwischen 0,01 und 9,99 ml/min einregeln. Die etwa 4 m lange Zuleitung von der Pumpe zur Einspritzdüse, die in Gehäuseteil 4c eingebaut ist, besteht aus Edelstahl und ist ebenfalls mit einem leistungsfähigen Heizband mit Regler (3a) umwickelt. Die Heizleistung und Leitungslänge reichen aus, um bis zu 3,5 ml/min der verwendeten Flüssigkeiten (Wasser und Aceton) vollständig zu verdampfen. Unterstützt werden kann der Einspritzvorgang durch eine zusätzliche Druckluftzuleitung mit Massendurchflussregler.

Über diese kann bei Bedarf ein leichter Luftstrom in die Flüssigkeitsleitung eindosiert werden, so dass sich ein Luft-Flüssigkeitsgemisch mit größeren Volumenstrom und Druck bildet.

Die Einspritzdüse besteht aus einem Rohr, dessen Ende tellerförmig geformt ist (Abbildung 53). Die Rohrwand ist mit einem Gewinde versehen. Außerdem wurden zwei von der

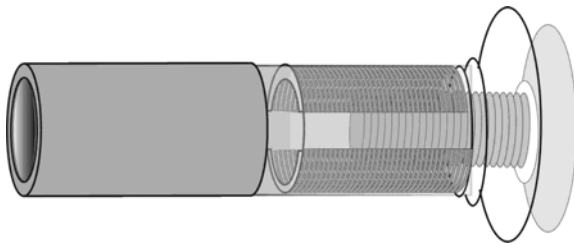


Abbildung 53: Schematische Darstellung der Einspritzdüse

Öffnung ins Innere verlaufende kleinen Rinnen in die Innenwand und das Gewinde geschnitten. In das Rohrstück ist eine passende Schraube mit einem tellerförmigen Kopf geschraubt, so dass zwischen der Rohrendung und dem Schraubkopf nur noch ein kleiner Spalt bleibt. Der anströmende Flüssigkeits-

dampf kann nur durch die beiden schmalen Rinnen am Gewinde vorbei und durch den schmalen Spalt zwischen den beiden Tellern nach außen strömen. Durch den hohen Druckverlust der dabei entsteht, wird der Flüssigkeitsdampf fein vernebelt in den Gasstrom geblasen.

Analytik (6) - Um die durch den Photokatalysator verursachten Veränderungen der Messgaszusammensetzung bestimmen zu können, ist es möglich, vor und nach dem Tauschkatalysator Teilströme des synthetischen Abgases mit einer Pumpe des Typs MPC 101Z der Fa. Ilmvac (Deutschland) abzuziehen und zur Bestimmung der Zusammensetzung durch ein FT-Infrarotspektrometer des Typs IFS-28 der Fa. Bruker (Ettlingen, Deutschland) zu leiten. Ist das Gehäuseteil 4e mit Platinkatalysator in den Aufbau integriert, gibt es zusätzlich die Möglichkeit, einen Teilvolumenstrom vor und hinter dem Platinkatalysator zu entnehmen, um die durch ihn verursachten Änderungen in der Gaszusammensetzung bestimmen zu können. Auch in diesem Fall erfolgt die Analyse mit dem FT-IR des Typs IFS-28.

Kühler (5) - Als zusätzlich Option kann der Teilvolumenstrom zum Analysator durch Umlegen zweier 3-Wege-Hähne über einen Kühlturm geleitet werden. Dies ist insbesondere dann erforderlich, wenn sich große Mengen Wasser im synthetischen Abgas befinden. Denn hohe Feuchtigkeit in Verbindung mit Stickoxiden im Messgas führen zur Bildung von salpetriger Säure u. U. sogar zur Entstehung von Salpetersäure. Gelangen diese über einen längeren Zeitraum in die mit Gold beschichtete Messzelle des FT-IR, so wird diese Beschichtung abgelöst und die Messzelle unbrauchbar.

Temperaturmesspunkte T1 bis T5 - Um die im Reaktor und im Tauschkatalysator herrschenden Temperaturen bestimmen zu können, wurden in den Aufbau an unterschiedlichen Messpunkten mehrere Thermoelemente integriert. Der Temperaturabnahmepunkt *T1* befindet sich hinter der Zugabestelle der Reingase (4b) und misst die Temperatur des Gesamtvolumenstroms (Trägergas und Reingase), die durch die Aufheizung mittels Gebläseheizung (4a) erreicht wurde. Ein weiterer Temperaturmesspunkt *T3* befindet sich hinter dem Winkelrohrstück kurz vor dem Tauschkatalysatorgehäuse. Über ihn wird die Temperatur des synthetischen Abgases kurz vor dem Eingang in den Tauschkatalysator bestimmt. Er dient im wesentlichen zur Kontrolle von Temperaturerniedrigungen, die durch Wärmeverluste über die Reaktorwände oder durch Eindosierung von Flüssigkeiten über die Einspritzvorrichtung verursacht werden. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, durch Verstellung der Heizleistung der Heizbänder diese Verluste auszugleichen. Von besonderer Bedeutung ist der Messpunkt *T4*, bei dem die Temperatur der Katalysatoroberfläche gemessen wird. Dazu wird ein besonders feines (\varnothing 1 mm) und ca. 40 cm langes Thermoelement von außen in einen Kanal des Monolithen eingeführt und dort mit einer temperaturbeständigen Paste festgekittet. Damit wird ein besonders enger Kontakt zwischen Thermoelement und der keramischen Oberfläche erreicht und eine Kühlung des Thermoelementes durch den Gasstrom verhindert. Am Ausgang des Tauschkatalysators befindet sich ein weiteres Thermoelement mit dem die Temperatur des ausströmenden

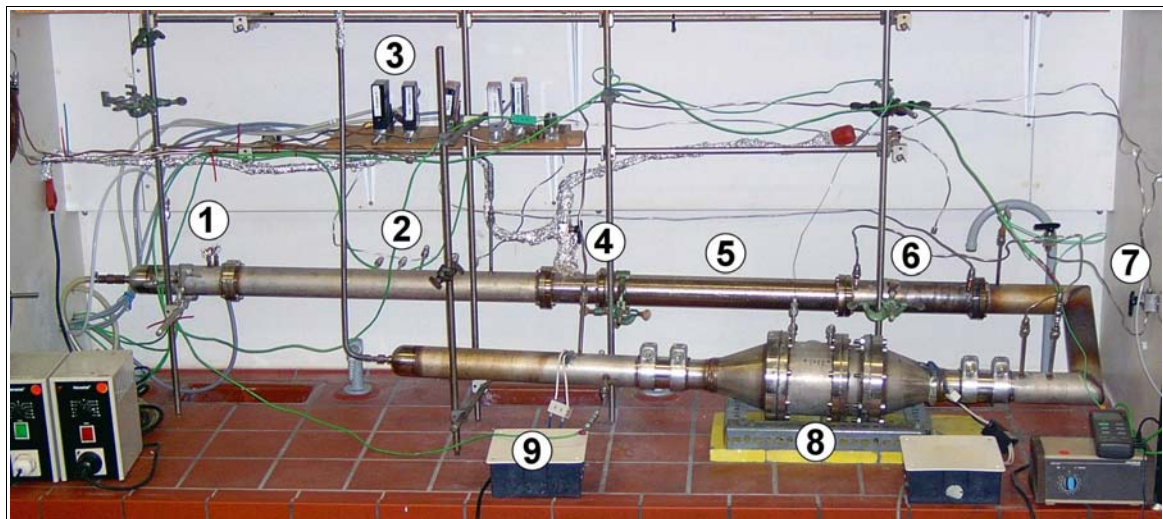


Abbildung 54: Synthesegasprüfstand mit Tauschkatalysator

- | | |
|--|---|
| 1) Druckluftzuleitung mit Gebläseheizung | 6) Gehäuse für Platinkatalysator |
| 2) Zuleitungen der Mischgase | 7) Messzuleitung zur Analytik |
| 3) Massendurchflussregler | 8) Tauschkatalysator |
| 4) Dosiervorrichtung für Flüssigkeiten | 9) Netzteil und Steuergerät für UV-Lampen |
| 5) Statischer Mischer | |

Gases bestimmt wird. Damit soll in Verbindung mit dem um diesen Reaktorteil gewickelten Heizband verhindert werden, dass die Temperatur zu rasch fällt und es zur Kondensation von Flüssigkeiten innerhalb des senkrecht stehenden Abzugsrohres kommt. Diese könnten ansonsten in den Reaktor zurücklaufen und u. U. zu einem Kurzschluss der hinteren Lampe führen.

Der Temperaturmesspunkt T_2 befindet sich innerhalb des Platin-Oxidationskatalysator und misst dort die Oberflächentemperatur. Er ist somit nur optional vorhanden.

4.6 Analytik

Wie im Kapitel 4.5 bereits ausgeführt wurden sämtliche Bestimmungen der Gaszusammensetzungen mit einem FT-Infrarotspektrometer Modell IFS-28 der Firma Bruker durchgeführt. Bei diesem Gerät wird der gesamte Gasstrom durch eine 3m-Multipass-Gaszelle geleitet. Das Gerät verfügt über einen stickstoffgekühlten MCR-Detektor, mit dem hochaufgelöste Spektren mit einer Auflösung von $0,5 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen werden können. Damit sind Konzentrationsbestimmungen von einzelnen Komponenten über die Auswertung einzelner Banden oder schmaler Bandenbereiche möglich. So können Querempfindlichkeiten nahezu ausgeschlossen werden und die zeitgleiche Analyse unterschiedlicher Bestandteile ist möglich. Diese Eigenschaft wird ausgenutzt, um in einem Durchgang die Konzentration von NO, NO₂, N₂O, CO, CO₂, Propan und Propen zu bestimmen. Die komplette Gerätesteuerung sowie die Auswertung der erhaltenen Spektren erfolgt am Computer über die Software Opus Version 4.0 für Windows NT.

Um die Spektren auszuwerten zu können, muss die Software vorher kalibriert werden. Dazu werden Referenzspektren für den Prüfstand aufgenommen und die Banden ausgewählt, die zukünftig für die Bestimmung der unbekanntens Zusammensetzungen genutzt werden sollen. Die Software erstellt Kalibrationsgraden, mit deren Hilfe eine schnelle automatische Auswertung der Spektren möglich ist. In Abbildung 55 ist ein typisches Spektrum dargestellt, wie man es bei einer Messung für ein Gasgemisch mit den oben genannten Bestandteilen bekommt. Gut erkennbar ist die deutliche Trennung der einzelnen Banden.

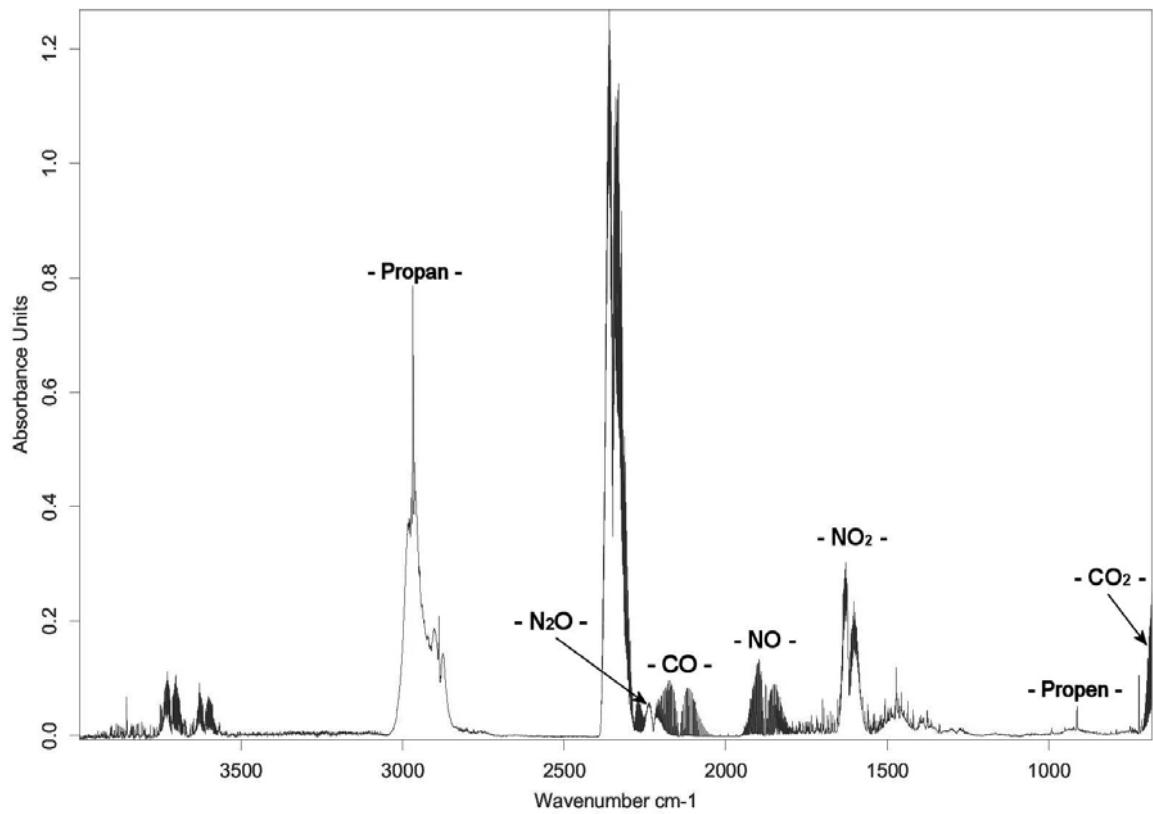


Abbildung 55: Beispielspektrum für ein Gasgemisch aus NO (228 ppm), NO₂ (47 ppm), N₂O (8 ppm), CO (52 ppm), CO₂ (414 ppm), Propan (225 ppm) und Propen (28 ppm)

4.7 Durchführung der Messung

Im folgenden soll der Ablauf einer typischen Messung in Einzelschritten erläutert werden. Nach dem der Tauschkatalysator mit einem Monolithen bestückt und in die Anlage eingebaut ist, wird zunächst der benötigte Druckluftstrom eingeregelt und die Software zur Erfassung der Temperaturen gestartet. Anschließend werden die Lampen innerhalb des Tauschkatalysators eingeschaltet. Dies ist notwendig, da die Lampen bei Temperaturen oberhalb 75 °C nur schwer bzw. überhaupt nicht starten. Im nächsten Schritt wird die Gebläseheizung eingeschaltet und auf die gewünschte Temperatur eingeregelt. Gleiches wird mit den einzelnen Heizbändern durchgeführt. Nach etwa 3 bis 4 Stunden hat sich in allen Teilen der Anlage eine konstante Temperatur eingestellt und es kann mit der Zugabe der Messgase begonnen werden. Der Ablauf solch einer Messung soll exemplarisch an einer typischen Messkurve für den Verlauf des Stickoxidgehaltes (NO_x -Gehalt, $\text{NO}_2 + \text{NO}$) beschrieben werden (Abbildung 56).

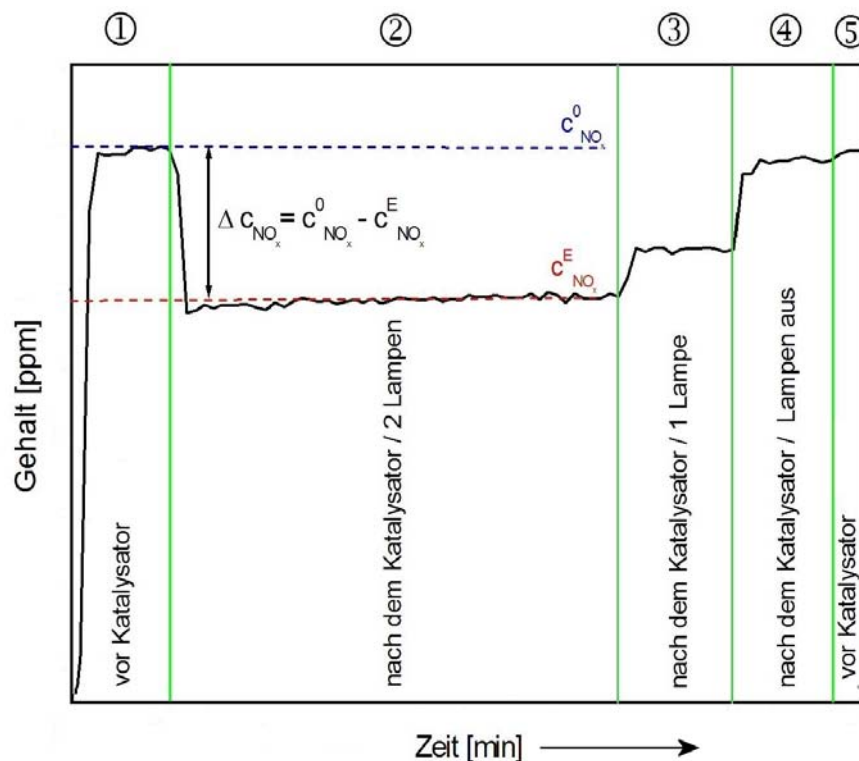


Abbildung 56: Zeitlicher Verlauf des NO_x -Gehalts am Beispiel des Systems
 $\text{NO} / \text{NO}_2 / \text{Propan} / \text{O}_2$ (18 Vol.-%) / TiO_2
 $T_{\text{Kat}} = 240^\circ\text{C}$.

Als Erstes werden die 3-Wege-Hähne (Abbildung 52, 6a und 6b) so eingestellt, dass der Teilstrom, der zur Analytik geht, vor dem Tauschkatalysator abgegriffen wird, wodurch man die Konzentrationen (c_i^0) vor dem Katalysator erhält. Danach beginnt die Zugabe der Messgase, deren Konzentrationen mit Hilfe der Massendurchflussregler eingestellt und mit dem FT-IR genau bestimmt werden. Ist dies geschehen und haben sich nach kurzer Zeit konstante Konzentrationsverhältnisse eingestellt, kann mit der eigentlichen Messung begonnen werden.

Zunächst wird der Gehalt der Messgase vor dem Katalysator bestimmt (Abbildung 56 ①). Ist dieser Wert über mind. 1 Stunde konstant, werden die 3-Wege-Hähne umgestellt, so dass der zur Analytik gehende Teilstrom nun hinter dem Tauschkatalysator abgegriffen wird. Es wird somit die Konzentration (c_i^E) der Messgase nach dem Verlassen des Katalysators bestimmt (Abbildung 56 ②).

Die Messwerte für c_i^0 und c_i^E lassen sich aus dem Kurvenverlauf, bzw. aus den dazugehörigen digitalen Daten ermitteln. Dazu werden im stationären Zustand die Werte für c_i^0 und c_i^E durch Bildung des arithmetischen Mittels bestimmt (vgl. Abbildung 56). Dabei werden zusammenhängende Messwerte genutzt, die über einen längeren Zeitraum möglichst konstant und nur mit geringen Schwankungen versehen sind. Bevor die Mittelwertbildung erfolgt, werden aus der Menge der Messwerte der höchste und der niedrigste Zahlenwert gestrichen. Die so erhaltenen Werte sind immer begleitend zu den Grafiken im Anhang A1 tabellarisch zusammengefasst. Aus den so gewonnenen Daten lässt sich der Umsatz der Komponente i für den Betriebspunkt nach Gleichung 4.10 bestimmen:

$$U[\%] = 100 \cdot \frac{c_i^0 - c_i^E}{c_i^0} \quad (4.11)$$

Je nach betrachteter Komponente und gewünschten Versuchsbedingungen lassen sich noch andere Messschritte anschliessen. So wird beispielsweise in der in Abbildung 56 dargestellten Untersuchung zunächst die hintere, am Katalysatorausgang montierte Lampe abgeschaltet (Abbildung 56 ③). Dies führt zu einem deutlich höheren NO_x -Gehalt nach dem Katalysator. In einem weiteren Schritt (Abbildung 56 ④) wird auch der andere Strahler abgeschaltet. Der nach dem Katalysator gemessene Stickoxid-Gehalt entspricht bis auf wenige ppm der im ersten Schritt bestimmten Ausgangskonzentration (Abbildung 56 ⑤). Zum Abschluss des Experiments werden die 3-Wege-Hähne wieder umgestellt, so dass zur Kontrolle der Betriebsbedingungen erneut die Eingangskonzentrationen gemessen werden.

Zusätzlich werden Versuche unter Zudosierung von verdampften Flüssigkeiten wie Wasser und Aceton durchgeführt. Dazu werden bei Bedarf zunächst die Heizbänder um die Zuleitung der HPLC-Pumpe zum Reaktor eingeschaltet (Abbildung 52, 3a) und auf die maximal mögliche Temperatur von 400 °C eingestellt. Ist die Temperatur konstant, wird der zusätzliche Druckluftstrom für die Zuleitung eingeregelt. Dabei ist darauf zu achten, dass der 3-Wege-Hahn (Abbildung 52, 3c) so eingestellt ist, dass die Zuleitung zum Reaktor nach außen geöffnet ist. Dies ist nötig, damit die Druckluft in den Abzug abfließen kann und nicht in den Reaktor gelangt. Anschließend wird die HPLC-Pumpe auf den gewünschten Volumenstrom eingestellt. Wenn aus der Zuleitungsöffnung ein konstanter Dampfstrom dringt, kann der 3-Wege-Hahn umgestellt werden, so dass der Dampf die Möglichkeit bekommt, in den Reaktor zu strömen.

Durchgeführt werden zahlreiche Versuche unter verschiedenen Betriebsbedingungen und von unterschiedlicher Dauer. Tabelle 16 gibt eine kurze Übersicht über die gewählten Bedingungen. Abweichungen und genaue Beschreibungen sind den entsprechenden Darstellungen der Messergebnisse zu entnehmen.

Betriebsbedingungen			
Reaktor:		Konzentrationen:	
Katalysatormaterial:	Hombifine N	NO:	280 – 340 ppm
Katalysatormasse:	120 – 200 g	NO ₂ :	45 – 80 ppm
BET-Oberfläche:	280 – 300 m ² /g	NO _x :	325 – 420 ppm
Reaktortemperatur:	230 – 330 °C	Propan:	250 – 400 ppm
Reaktionsgasvolumenstrom:	50 - 135 l/min	Propen:	0 – 50 ppm
UV-Strahlungsquelle:	HTT 150-211	Aceton:	0 – 1500 ppm
		Wasser:	0 – 12 Vol.-%

Tabelle 16: Betriebsbedingungen der durchgeführten Versuche.

5. Messergebnisse und Diskussion

5.1 Messungen unter Laborbedingungen. Das System Propan / Sauerstoff / NO.

Die bisher durchgeführten Laborversuche zur photokatalytischen NO_x-Reduktion wurden wie in Kapitel 4 beschrieben mit Plattenkatalysatoren von 100 cm² Fläche durchgeführt. Die beschichteten Platten sitzen in einem Gehäuse, das oben mit einer Quarzglasscheibe verschlossen ist, so dass die Beleuchtung von oben erfolgt, wobei sich die Lampe außerhalb des Gehäuses befindet. Der gesamte Reaktor wird als Rührkesselreaktor betrieben, wobei die eingestellten Volumenströme klein (250 ml/min) sind. Die Temperatur an der Katalysatoroberfläche beträgt ca. 200 °C.

Vergleicht man das oben beschriebene System mit dem Tauschkatalysator und dem Synthesegasmessplatz, so sind deutliche Unterschiede vorhanden. Die Volumenströme sind mit 50 bis 100 l/min deutlich größer. Als Katalysatorträger wird ein Monolith benutzt, der als Strömungsrohrreaktor beschrieben werden kann. Die Lampen befinden sich innerhalb des Gehäuses und sind gegenüber der Stirnseiten des Monolithen befestigt, was großen Einfluss auf die Temperaturen des Monolithen und des Katalysators hat. Außerdem ist die Ausleuchtung der Katalysatoroberfläche nicht homogen.

Um dennoch Vergleiche zwischen beiden Systemen ziehen zu können, und um Aussagen über die Funktionalität des Tauschkatalysators machen zu können, werden zunächst Messungen mit einer Gaszusammensetzung gemacht, die vergleichbar zu der in den zahlreichen Plattenreaktorversuchen ist. Die Ergebnisse sollen im folgenden besprochen werden.

5.1.1 Messungen mit keiner, einer oder zwei Lampen unter Laborbedingungen

Die Messungen werden bei einem Volumenstrom von 100 l/min durchgeführt. Als Hauptbestandteil fungiert ein Druckluftstrom, dem die entsprechenden Messgase zugeführt werden. Der Sauerstoffanteil beträgt dadurch bei allen durchgeführten Messungen 18 bis 20 Vol.-% und kann nicht variiert werden. Beleuchtet wird der Monolith von 2 UV-Lampen des Typs HTT 150-211 der Firma Radium Lampenwerk GmbH (Wipperfürth, Deutschland), die sepa-

rat schaltbar sind. Dadurch ist ein variabler Betrieb mit zwei, einer oder keiner Lampe möglich. Dem Druckluftstrom werden ca. 400 ppm NO_x und 390 ppm Propan beigemischt. Die Katalysatortemperatur liegt bei 220 bis 240 °C. Abbildung 57 zeigt eine Übersicht der Messgase und deren Konzentrationsverläufe während der Messung.

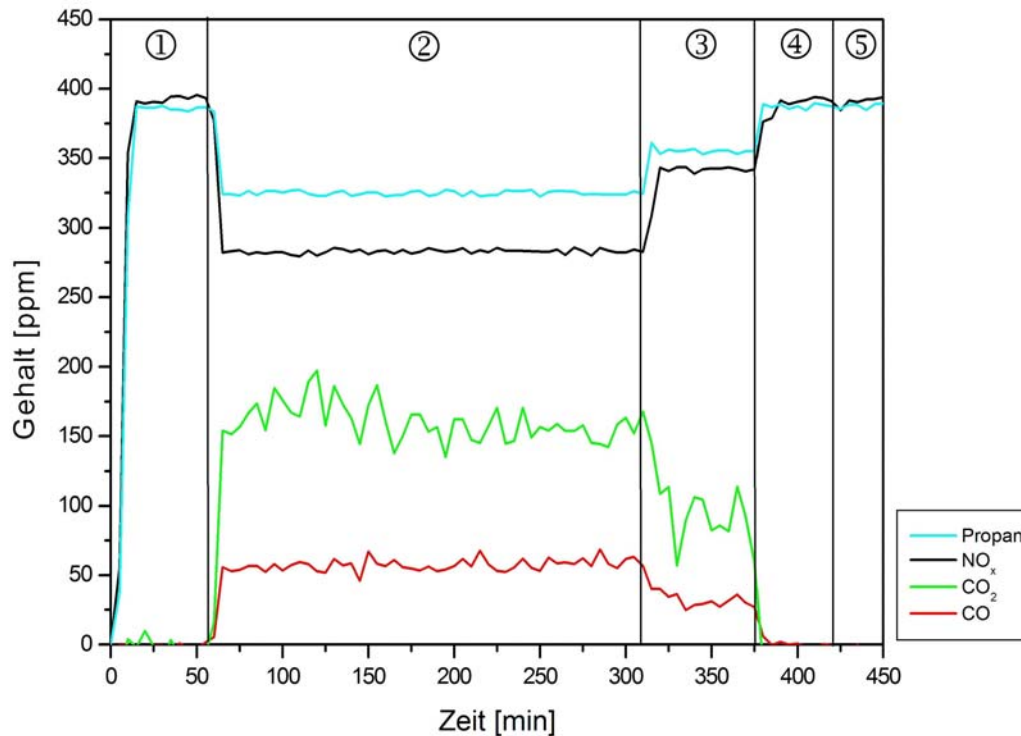


Abbildung 57: Zeitlicher Verlauf des NO_x -, CO -, CO_2 - und Propan-Gehaltes im synthetischen Abgas des Labormessplatzes.

- ① Vor Katalysator (Bypass)
- ② nach dem Katalysator / 2 Lampen
- ③ nach dem Katalysator / 1 Lampe (vorn)
- ④ nach dem Katalysator / ohne Licht
- ⑤ Vor Katalysator (Bypass)

Betriebsbedingungen:

- NO_x , Propan, Sauerstoff (18 – 20 Vol.-%)
- T_{Kat} 240 °C
- Volumenstrom 100 l/min
- Monolith 350/5,5 volle Länge
- Katalysator Hombifine N

Der oben abgebildete zeitliche Verlauf gliedert sich in fünf Teile. Der erste Abschnitt ① entspricht den Konzentrationen c_i^0 im Zulauf, während die nachfolgenden drei Teile jeweils die Gehälter c_i^E der Komponenten nach dem Durchgang durch den beschichteten Monolithen bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen zeigen. Im Abschnitt ② wird das Reaktionsgemisch über den mit zwei Lampen beleuchteten Photokatalysator geführt und die Zusammensetzung hinter dem Reaktor analysiert. Die NO_x - und Propan-Konzentrationen liegen dabei deutlich unterhalb denen im Zulauf, während die Werte für CO und CO_2 wesentlich gestiegen sind. Da nur bekannte Komponenten und Luft im Reaktionsgemisch enthalten sind, müssen das gebildete Kohlenmonoxid und Kohlendioxid durch Totaloxidation des beigemischten Propan

entstehen. Nach den im Anhang in Tabelle A1.1 angegebenen Zahlenwerten werden durch den Photokatalysator 61 ppm Propan umgesetzt, was zur Bildung von insgesamt 183 ppm CO und CO₂ führen sollte. Tatsächlich entstehen 217 ppm Kohlenstoffoxide (CO + CO₂), voraus sich eine Differenz von 30 ppm ergibt. Der Unterschied ist allerdings nicht so groß, besonders wenn man bedenkt, dass es sich bei allen Werten um arithmetische Mittelwerte handelt, und besonders die Messergebnisse für CO₂ starken Schwankungen unterliegen. Diese sind Folge der internen Druckluftversorgung des Instituts, die nicht aus Druckgasflaschen sondern über einen Kompressor erfolgt. Je nach Betriebsart und Auslastung des Kompressors ändern sich Qualität und Druck der zur Verfügung stehenden Druckluft stark, wodurch auch der CO₂-Gehalt in der Luftversorgung des Messplatzes Schwankungen unterliegt.

Um die gebildeten CO₂-Mengen bestimmen zu können, müssen deren Anteile in der Druckluft „heraus gerechnet“ werden. Dies geschieht durch Aufnahme eines Background-Spektrums ausschließlich mit Druckluft vor Messbeginn. Dieses wird dann im Verlauf der weiteren Messungen automatisch durch die Software des FT-IR von den aktuell ermittelten Spektren abgezogen. Die erhaltenen Messergebnisse sind also immer Differenzen aus dem aktuellen und dem Background-Spektrum. Ist der CO₂-Gehalt in der Druckluft im Moment der Messpunkt-Aufnahme höher als im Background-Spektrum hinterlegt, erscheint der CO₂-Messwert um die Differenz erhöht, und umgekehrt. Die Änderungen in der Druckluftzusammensetzung wirken sich dadurch immer auf die Kohlendioxid-Messergebnisse aus, führen zu Schwankungen und einem erhöhten Fehler bei der Mittelwertbildung. Gleiches gilt wenn auch im geringeren Maße für Kohlenmonoxid.

Die in Abbildung 57 dargestellten Kurvenverläufe des Propan- und des NO_x-Gehaltes zeigen große Ähnlichkeiten, was den Schluss nahe legt, dass neben dem Luftsauerstoff die Stickoxide eine wichtige Rolle als Oxidationsmittel bei der photokatalytischen Totaloxidation von Propan spielen. Um unter den gegebenen Bedingungen als Oxidationsmittel zu fungieren und dabei selbst zu N₂ oder N₂O reduziert zu werden, muss zunächst das zudosierte NO zu NO₂ oxidiert werden. Dies geschieht im stark sauerstoffhaltigem Reaktionsgemisch automatisch über die Einstellung des in Kapitel 3.1.2.6 beschriebenen thermischen Gleichgewichts, welches unter den im Reaktor herrschenden Bedingungen fast vollständig auf Seiten des Stickstoffdioxids liegt. Die Umwandlung erfolgt aber relativ langsam, so dass die Zeit, die das Reaktionsgemisch vom Eindosierungspunkt des reinen NO bis zum Monolithen benötigt, zu kurz ist, um eine vollständige Gleichgewichtseinstellung zu erreichen. Wie der grafischen Darstellung des gleichen Experimentes in Abbildung 58 zu entnehmen ist, bildet sich im Zulauf bis zum Katalysator ein Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid Verhältnis von 7:1 aus.

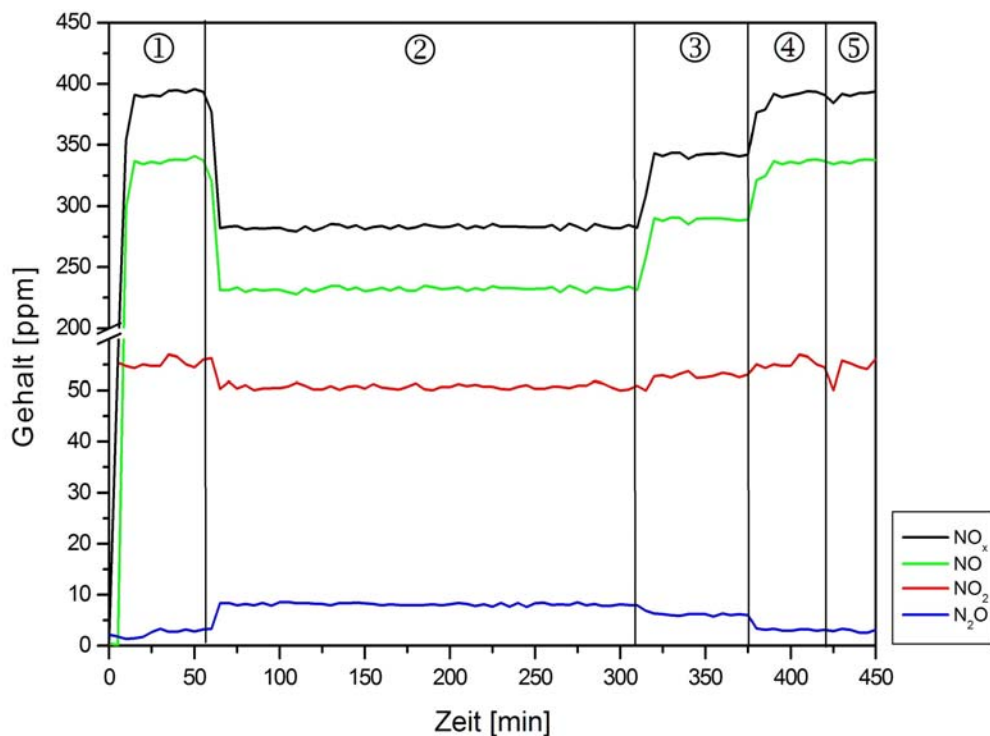


Abbildung 58: Zeitlicher Verlauf des NO_x -, NO -, NO_2 - und N_2O -Gehaltes im synthetischen Abgas des Labormessplatzes.

- ① Vor Katalysator (Bypass)
- ② nach dem Katalysator / 2 Lampen
- ③ nach dem Katalysator / 1 Lampe (vorn)
- ④ nach dem Katalysator / ohne Licht
- ⑤ Vor Katalysator (Bypass)

Betriebsbedingungen:

NO_x , Propan, Sauerstoff (18 – 20 Vol.-%)
 T_{Kat} 240 °C
 Volumenstrom 100 l/min
 Monolith 350/5,5 volle Länge
 Katalysator Hombifine N

Damit ist genügend Stickstoffdioxid im Reaktionsgemisch vorhanden, um als Oxidationsmittel zu wirken und dabei zu N_2 und N_2O reduziert zu werden. Die NO_x -Abnahme sollte also im wesentlichen mit einer Abnahme der Stickstoffdioxid-Konzentration einher gehen.

Die NO_x -, NO - und NO_2 -Kurvenverläufe in Abbildung 58 zeigen aber ein anderes Bild. Hier bleibt die Stickstoffdioxid-Konzentration bis auf eine geringe Abnahme (8 %, 5 ppm) unabhängig von den eingestellten Bedingungen und während der gesamten Messdauer nahezu konstant. Der NO -Gehalt nimmt hingegen beim Überleiten des Reaktionsgemisches über den Katalysator ② deutlich ab (31 %, 105 ppm) und trägt somit wesentlich zur Reduzierung des NO_x -Gehaltes bei. Dadurch verschiebt sich das NO zu NO_2 Verhältnis hinter dem Katalysator deutlich und beträgt jetzt nur noch 4,5:1.

Da NO nicht direkt sondern nur über die Umformung zum NO_2 an den photokatalytisch induzierten Redoxreaktionen auf der Titandioxidoberfläche teilnimmt (siehe Kapitel 3.3.3.4), muss es zu einer stetigen Neubildung von NO_2 kommen. Dies kann einmal über das bereits

erwähnte thermische Gleichgewicht nach Gleichung 3.5 geschehen. Zum anderen kommt es ständig zur Bildung von Stickstoffdioxid durch photokatalytische Oxidation von NO mit Sauerstoff auf der TiO₂-Oberfläche:



In Bereichen niedriger Bestrahlungsstärken verbleibt das gebildete Stickstoffdioxid auf der Oberfläche und reagiert sofort weiter. Bei hohen Bestrahlungsstärken kommt es verstärkt zu einer Photodesorption von NO₂ und Teile des gebildeten Stickstoffdioxid treten wieder in die Gasphase über. Da der Monolith inhomogen ausgeleuchtet ist und im Eingangsbereich sehr hohe und im Mittelteil sehr geringe Bestrahlungsstärken aufweist, sind beide Wege möglich.

Die Reduktion der Stickoxide erfolgt leider nicht nur bis zum molekularen Stickstoff, sondern es kommt auch immer zur Bildung geringer Mengen Lachgas (N₂O). In diesem Fall entstehen bei der photokatalytischen Umsetzung mit 2 eingeschalteten Lampen im Mittel 5 ppm N₂O. Für die Gesamtbilanz des Stickstoffbildung ergibt sich somit nach Gleichung 4.13:

$$c_{NO_2}^0 + c_{NO}^0 - c_{NO_2}^E - c_{NO}^E - 2c_{N_2O}^E = c_{N_2}^E \quad (4.13)$$

Setzt man die Zahlenwerte aus Tabelle A1.1 (Anhang) ein, so resultiert die Bildung von 45 ppm N₂. Dies entspricht nach Gleichung 4.12 einem NO_x-Umsatz von 25 %.

Anschließend wird die hintere Lampe (Ablauf) abgeschaltet und der Monolith wird nur noch von vorn (Zulauf) einseitig beleuchtet. Der zeitliche Verlauf der Zusammensetzung hinter dem Katalysator ist in Abschnitt ③ der Abbildungen 57 und 58 wiedergegeben. Sobald der zweite Strahler abgeschaltet wird, steigen die Konzentrationen von NO, NO₂ und Propan im Reaktionsgemisch (nach Kat.), während die Mengen an produzierten CO, CO₂ sowie N₂O abnehmen.

Da die hinter dem Katalysator im Ablauf montierte Lampe so gut wie keine Auswirkungen auf die im Reaktor herrschenden Temperaturen hat und somit die Oberflächentemperatur des Katalysators durch das Ausschalten des Strahlers nicht abnimmt, kann ein Temperatureinfluss ausgeschlossen werden. Die Änderungen der Umsätze kann demnach nur mit der Verringerung der eingestrahlten Lichtintensität zusammen hängen.

So fällt der Umsatz der NO_x-Reduktion zu N₂ auf 12 %. Ähnlich sieht es mit dem Propan-Gehalt aus. Wurden mit zwei eingeschalteten Lampen 16 % des Propans im Reaktionsgemisch

zu CO und CO₂ oxidiert, sinkt der Umsatz mit nur einer Lampe auf 8 %. Dementsprechend werden nur noch 91 ppm anstatt 160 ppm Kohlendioxid und 31 ppm anstatt 57 ppm Kohlenmonoxid gebildet.

Wird auch die zweite Lampe ausgeschaltet findet kein messbarer Umsatz mehr statt ④, so dass man davon ausgehen kann, dass keine Dunkelreaktion stattfindet. Allerdings fällt die Temperatur am Katalysator rapide ab, wenn die vordere Lampe abgeschaltet wird. Um feststellen zu können, ob Katalysatortemperaturen von 200 bis 240 °C zu Dunkelreaktionen führen, wurde der beschriebene Versuch erneut durchgeführt. Allerdings wurde vorher das Tauschkatalysatorgehäuse von außen isoliert und mit einem Heizband versehen, so dass es möglich war, trotz abgeschalteter Lampen die Temperatur der Oberfläche des Katalysators bei 235 °C zu halten. Auch in diesem Fall konnte keine Dunkelreaktion festgestellt werden.

Zum Abschluss der Messung werden die Betriebsbedingungen überprüft, in dem die Konzentrationen der Komponenten im Zulauf erneut bestimmt werden (Abschnitt ⑤). Bis auf einige wenige Fälle, bei denen es zu Defekten z. B. an den Massendurchflussreglern kam, entsprechen sich die Resultate vom Beginn und Ende des Experiments. Die erhaltenen Ergebnisse können durch Messungen mit anderen Monolithen bestätigt werden, wobei je nach Qualität der Monolith-Beschichtungen für die photokatalytische Reduktion von Stickoxiden Umsätze zwischen 15 und 32 % erreicht werden.

Die Resultate zeigen, dass der gewählte Aufbau für photokatalytische Reaktionen bei hohen Volumenströmen geeignet ist. Die beobachteten Reaktionen entsprechen denen eines Plattenreaktors. Die erreichten Umsätze sind mit maximal 32 % nicht ideal aber ausreichend für weitere Untersuchungen.

5.1.2 Die photokatalytische NO_x-Reduktion bei höheren Raumzahlen

Die bisherigen Untersuchungen zur photokatalytischen Stickoxid-Reduktion wurden bei einem Volumenstrom von 100 l/min durchgeführt. Dieser Volumenstrom ist gering im Vergleich zu einem realen Abgasstrom, der bei einem herkömmlichen Pkw-Dieselmotor in der Größenordnung ca. 2000 l/min im Teillastbereich und unter Vollast bei bis zu 4500 l/min liegt. Führt man zur besseren Vergleichbarkeit den Begriff der Raumzahl (RZ) als Verhältnis von Volumenstrom zu Reaktorvolumen nach Gleichung 4.14 ein,

$$\text{Raumzahl} = \frac{\text{Volumenstrom}}{\text{Reaktorvolumen}} = \frac{1}{\tau} \left[\text{h}^{-1} \right] \quad (4.14)$$

so ergibt sich für das hier verwendete monolithische System mit einem Monolithenvolumen von 1,31 l und einem Volumenstrom von 100 l/min eine Raumzahl von 4600 h⁻¹, für 2000 l/min beträgt RZ = 90000 h⁻¹ und für 4500 l/min liegt eine Raumzahl von 200000 h⁻¹ vor.

Um die Raumzahl des Synthesegasprüfstandes zu erhöhen, kann man entweder den Volumenstrom vergrößert oder das Reaktorvolumen verkleinern. Leider bietet der Messplatz nicht die Möglichkeit, Volumenströme über 135 l/min einzustellen, so dass ebenfalls das Reaktorvolumen verkleinert werden muss, um die Raumzahl an reale Bedingungen anzugleichen.

Wie in Kapitel 4.3.2 ausführlich beschrieben, wird die Stirnfläche eines Monolithen durch die vorgesetzten Reflektor-Lampen nicht vollständig sondern nur zu 79 % bestrahlt. Somit werden von den 5969 Kanälen eines 350/5,5 Monolithen nur 4715 ausgeleuchtet. Die nicht beleuchteten Kanäle werden zwar vom Reaktionsgemisch durchströmt, tragen aber nicht zum Umsatz bei, wodurch das effektive Reaktorvolumen auf 1,03 l reduziert wird. Diese Tatsache wird genutzt, um ohne Verlust an ausgeleuchteter Katalysatoroberfläche das Reaktorvolumen zu verkleinern und die Raumzahl zu erhöhen. Dazu wird wie folgt vorgegangen:

Ein mit 120 g Hombifine N beladener Monolith wird zunächst in den Tauschkatalysator eingesetzt und wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben untersucht, um seine maximalen Umsätze unter idealisierten Bedingungen zu bestimmen (Tabelle A1.2, Anhang). Anschließend wird der hintere Trichter des Tauschkatalysatorgehäuses mit Lampe entfernt, und danach die vordere Lampe eingeschaltet. Wenn man bei eingeschaltetem Strahler von der entgegengesetzten Seite in das Gehäuse blickt, ergibt sich das in Abbildung 44 wiedergegebene Bild. Die nicht ausgeleuchteten Bereiche werden markiert und anschließend vorsichtig mit einer temperaturbeständigen Dichtmasse verklebt. Nach dem Trocknen wird der vordere Trichter abgeschraubt und

das Mittelstück gedreht. So wird erreicht, dass die verklebte Stirnseite nun von der vorderen Lampe angestrahlt wird und sich direkt im Zustrom des Reaktionsgemisches befindet. Die verschlossenen Kanäle können nun nicht mehr durchströmt werden und das Reaktorvolumen wird somit verkleinert. Zusammen mit einer Erhöhung des Volumenstroms auf 135 l/min steigert diese Maßnahme die Raumzahl auf 8000 h⁻¹. Der zeitliche Verlauf der Messung mit zwei Lampen ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

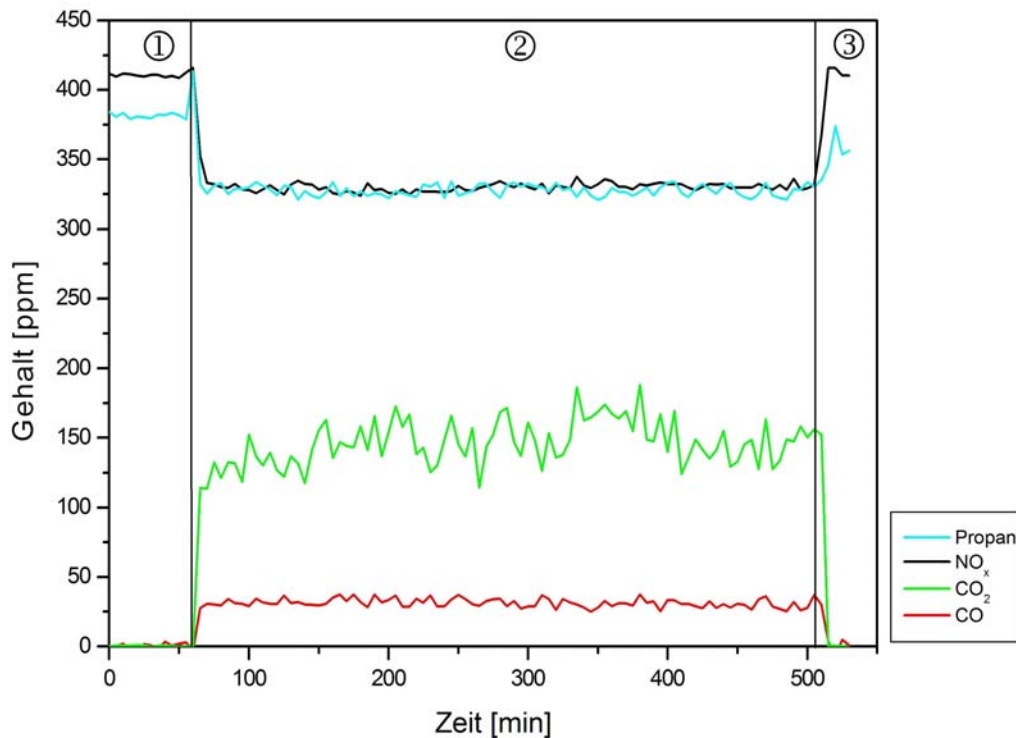


Abbildung 59: Zeitlicher Verlauf des NO_x-, CO-, CO₂- und Propan-Gehaltes im synthetischen Abgas des Labormessplatzes bei einem Monolithen mit teilweiser abgeklebter Stirnfläche.

- ① Vor Katalysator (Bypass)
- ② nach dem Katalysator / 2 Lampen
- ③ Vor Katalysator (Bypass)

Betriebsbedingungen:

NO_x, Propan, Sauerstoff (18 – 20 Vol.-%)
 T_{Kat} 240 °C
 Volumenstrom 135 l/min
 Monolith 350/5,5 volle Länge
 Katalysator Hombifine N

Wie man anhand der Kurvenverläufe sehen kann, verändert sich deren grundsätzlicher Verlauf durch die Erhöhung der Raumzahl nicht. Die nach dem Katalysator gemessenen Komponenten-Konzentrationen des Abgases zeigen das aus Kapitel 5.1.1 bekannte Verhalten. Die Propan- und NO_x-Gehalte nehmen ab, wobei auch hier wieder die NO₂-Konzentration nur geringe Änderungen zeigt, während im gleichen Maße CO und CO₂ gebildet wird (Tabelle A1.2, Anhang). Neben der vollständigen Reduktion zu N₂ entstehen auch geringe Mengen N₂O. Verglichen mit der Kontrollmessung, die mit dem gleichen Monolithen ohne reduzierte Frontfläche bei einem Volumenstrom von 100 l/min (RZ = 4600 h⁻¹) durchgeführt wurde,

lassen sich deutliche Abnahmen der Umsätze beobachten. So fällt der Umsatz für die photokatalytische NO_x -Reduktion zu N_2 (U_{NO_x}) von 28 % bei der Kontrollmessung auf nur noch 17 %.

Bei beiden Messungen herrschen bezüglich der Konzentrationen der Komponenten (vgl. Tabelle A1.2 und A1.3, Anhang) und der vorhandenen Bestrahlungsstärke nahezu die gleichen Bedingungen. Eine Änderung der Umsätze sollte daher durch die Erhöhung der Raumzahl von 4600 h^{-1} auf 8000 h^{-1} begründet sein.

Bedenkt man, dass der reziproke Wert der Raumzahl die hydrodynamische Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Reaktor ist und somit eine Heraufsetzung der Raumzahl zu einer Verkürzung der Verweilzeit führt, ist eine Abnahme der Umsätze zu erwarten. Für die durchgeführte Kontrollmessung ergibt sich mit einem Reaktionsvolumen V_R von 1,31 l und einem Volumenstrom V^0 von 100 l/min nach Gleichung 4.15

$$\tau = \frac{V_R}{V^0} \quad (4.15)$$

eine Verweilzeit von 0,78 s. Wird die Raumzahl auf 8000 h^{-1} erhöht, beträgt die Verweilzeit nur noch 0,45 s, d. h. die Verweilzeit wird um den Faktor 1,7 verkürzt, während der Stickoxid-Umsatz um einen Faktor von 1,64 zurückgeht. Es kann also angenommen werden, dass der NO_x -Umsatz umgekehrt proportional zur eingestellten Raumzahl ist, wobei sich durch die Ähnlichkeit der beiden Faktoren eine lineare Beziehung vermuten lässt (Gleichung 4.16).

$$U_{\text{NO}_x} \sim \frac{1}{RZ} \quad (4.16)$$

In einem zweiten Experiment soll die Raumzahl auf 20000 h^{-1} erhöht werden. Um diesen Wert zu erreichen, muss der Reaktionsraum massiv verkleinert werden. Dazu wird von einem Monolithen, nach dem eine Kontrollmessung unter idealisierten Standardbedingungen erfolgt ist, eine 1,5 Zoll (3,8 cm) dicke Scheibe abgeschnitten, welche anschließend in das Katalysatorgehäuse eingebaut wird. Die daraufhin durchgeführte Messung entspricht dem allgemeinen Ablauf, d. h. zunächst werden die Konzentrationen im Zulauf bestimmt und danach mit den Komponenten-Gehalten im Ablauf verglichen. Der aufgenommene zeitliche Verlauf für diese Messung ist in Abbildung 60 wiedergegeben.

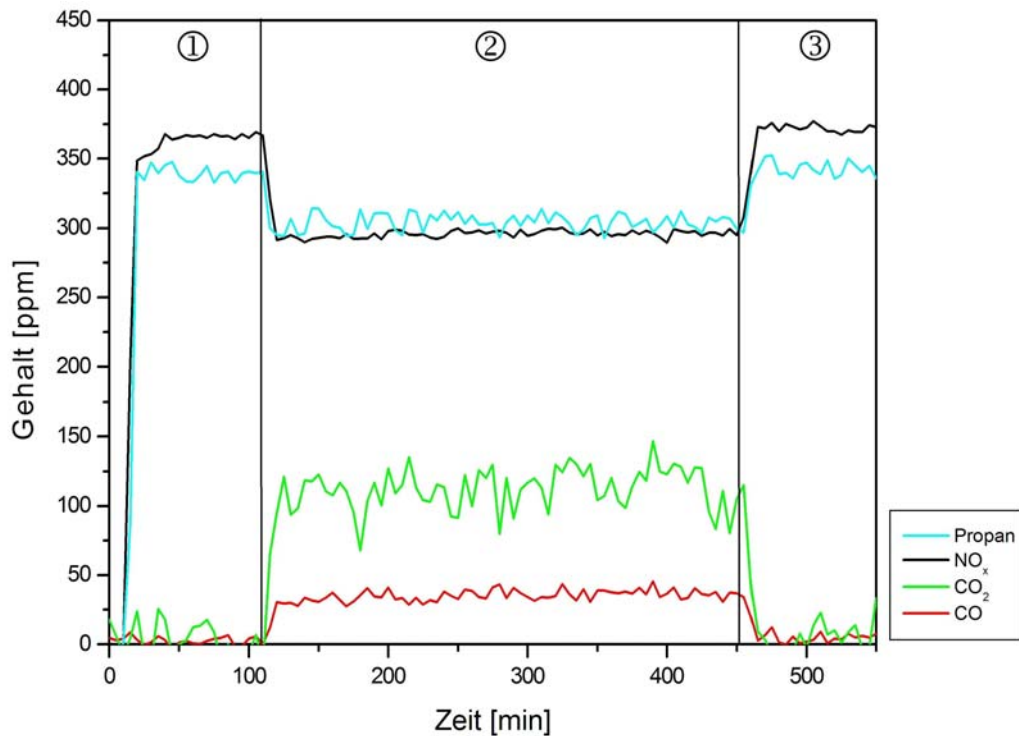


Abbildung 60: Zeitlicher Verlauf des NO_x -, CO -, CO_2 - und Propan-Gehaltes im synthetischen Abgas des Labormessplatzes bei einem $\frac{1}{4}$ Monolithen.

- ① Vor Katalysator (Bypass)
- ② nach dem Katalysator / 2 Lampen
- ③ Vor Katalysator (Bypass)

Betriebsbedingungen:

NO_x , Propan, Sauerstoff (18 – 20 Vol.-%)	
T_{Kat}	240 °C
Volumenstrom	135 l/min
Monolith	350/5,5, $\frac{1}{4}$ Länge
Katalysator	Hombifine N

Die nach dem Katalysator gemessenen Komponenten-Konzentrationen des Abgases zeigen das aus Kapitel 5.1.1 bekannte Verhalten. Die Propan- und NO_x -Gehalte nehmen ab, wobei auch hier wieder die NO_2 -Konzentration nur geringe Änderungen zeigt, während im gleichen Maße CO und CO_2 gebildet wird (Tabelle A1.4, Anhang). Neben der vollständigen Reduktion zu N_2 entstehen auch geringe Mengen N_2O .

Die Kontrollmessung mit dem vollständigen Monolithen bei einem Volumenstrom von 100 l/min erbrachte für die photokatalytische Stickoxid-Reduktion zu N_2 einen Umsatz von rund 25 % (vgl. Tabelle A1.4, Anhang). Die Verkleinerung des Reaktionsraums auf $\frac{1}{4}$ der ursprünglichen Größe, verbunden mit einem Volumenstrom von 135 l/min führt zu einer Raumzahl von 25000 h^{-1} . Damit sollte der Umsatz für die NO_x -Reduktion des gekürzten Systems bei 5 – 7 % liegen. Tatsächlich werden aber 16,5 % gemessen. Da die Edukt/Produkt-Konzentrationen sowie die Temperaturen in beiden Messungen annähernd gleich sind, kann

nur die Ausleuchtung des Katalysators Ursache für diesen positiven Effekt sein. Die knapp 40 mm dicke Monolithen-Scheibe wird von den beiden Strahlern vollständig und mit hoher Intensität ausgeleuchtet, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit der NO_x -Reduktion steigt. Dieses wirkt sich wiederum positiv auf den Umsatz aus, so dass der Effekt durch die Erhöhung der Raumzahl gemindert wird.

BREDEMYER [17] und HAEGER [18] haben bei ihren Untersuchungen für die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. den Umsatz der NO_x -Reduktion eine lineare Abhängigkeit von der Intensität des eingestrahlten Lichts gefunden, solange nicht andere Faktoren wie z. B. ein Unterschuss an Sauerstoff oder Kohlenwasserstoff diesen Effekt limitieren. Für ein gegebenes System mit festen Konzentrationen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit für kleine Bestrahlungsstärken zunächst linear mit der eingestrahlten Intensität und nimmt dann oberhalb eines bestimmten Punktes einen festen Wert an. Für die Abhängigkeiten des NO_x -Umsatzes ergibt sich somit folgende Beziehung:

$$U_{\text{NO}_x} \sim \frac{1}{RZ} \quad \text{und} \quad U_{\text{NO}_x} \sim I \quad (4.17)$$

Mit Einführung einer einer Proportionalitätskonstante K_S können die beiden Ansätze wie folgt zusammengefasst werden:

$$U_{\text{NO}_x} = K_S \cdot \frac{1}{RZ} \cdot I \quad (4.18)$$

Dies deckt sich mit Beobachtungen, die BREDEMEYER gemacht hat [17]. Anhand seiner experimentellen Daten hat er folgenden rein empirischen Zusammenhang zwischen U_{NO_x} und der Raumzahl RZ gefunden:

$$U_{\text{NO}_x} = K_R \cdot x_{\text{O}_2}^E \cdot x_{\text{HC}}^E \cdot \frac{1}{RZ} \cdot I \quad (4.19)$$

Dabei ist K_R ein für das jeweils betrachtete System spezifischer konstanter Faktor und beträgt im Falle des benutzten Plattenreaktors $1,35 \cdot 10^9$.

Zur Berechnung der eingestellten Raumzahlen wurde bisher immer davon ausgegangen, dass das Reaktionsvolumen dem Reaktorvolumen entspricht. Werden jedoch die Ergebnisse der Untersuchungen zur Eindringtiefe (vgl. Kapitel 4.3.2) des Lichts in die Überlegungen mit einbezogen, muss man davon ausgehen, dass die tatsächlichen Raumzahlen selbst unter idealisier-

ten Standardbedingungen deutlich höher sind. Genau Aussagen sind aber mangels Kenntnis der exakten Lichtverteilung im Monolithen nicht möglich. Ausgehend davon, dass der Wabenkörper nur auf den ersten 2,5 bis 3 cm Länge ausreichend ausgeleuchtet wird, ergibt sich bei zwei verwendeten Lampen eine Gesamtlänge von 5 bis 6 cm. Damit würde sich das tatsächliche Reaktionsvolumen von 1,31 l auf rund 0,5 l reduzieren. Zieht man noch das Volumen der überhaupt nicht bestrahlten Kanäle ab, beträgt das genutzte Volumen sogar nur noch 0,4 l. Damit würden sich die Raumzahlen bei einem Volumenstrom von 100 l/min von 4600 h⁻¹ auf 12000 bzw. 15000 h⁻¹ erhöhen.

Weiterhin wird davon ausgegangen, dass die Ausleuchtung homogen im betrachteten Volumen ist. Dies ist aber aus zwei Gründen nicht der Fall. Wie Messungen von HASSE [19] zeigen, ist das Strahlungsbild der Lampen mit Reflektoren im UV-A-Bereich nicht einheitlich, wodurch Teilbereiche der Stirnfläche des Monolithen mit unterschiedlichen Intensitäten bestrahlt werden. Außerdem nehmen die Bestrahlungsstärken innerhalb der Kanäle mit zunehmender Länge rapide ab (vgl. Kapitel 4.3.2). Während auf der Stirnfläche des Monolithen und in den ersten Millimetern der Kanäle Bestrahlungsstärken von über 1000 W/m² vorliegen, fallen die Intensitäten im Inneren des Monolithen rapide um 90 % innerhalb der ersten 2 bis 3 cm ab. Damit gibt es eigentlich kein einheitliches Reaktionsvolumen, denn die Grenzen zwischen sehr aktiven bis hin zu inaktiven Bereichen ist fließend und nicht klar definiert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das verwendete Tauschkatalysator-System auf Basis eines monolithischen Trägers durchaus das Potential besitzt, bei hohen realen Volumenströmen eingesetzt zu werden. Dabei fällt der Stickoxid-Umsatz mit steigender Raumzahl, da sich im gleichen Maße die Verweilzeit verkürzt.

Allerdings arbeitet das System, wie der Versuch mit dem 1/4-Monolithen zeigt, weit unterhalb seiner Leistungsgrenze, da die Ausleuchtung der Katalysatoroberfläche nicht in ausreichendem Maße gelingt. Dies legt die Vermutung nahe, dass ein lichtoptimiertes System mit Hombifine N beschichtet bei gleicher Oberfläche ohne weiteres in der Lage wäre, bei Raumzahlen jenseits der 150000 h⁻¹ genügend große Umsätze zu liefern.

5.1.3 Monolithen mit anderer Beschichtung

Um Rückschlüsse auf die Leistungsfähigkeit der Monolithen, die nach dem in Kapitel 4.4.2 beschriebenen Tauchverfahren beschichtet werden, ziehen zu können, werden Vergleichsmessungen mit zwei fremdbeschichteten Trägern durchgeführt. Der Ablauf der Messungen ist analog zu den in Kapitel 5.1 und 5.2 durchgeführten Testläufen.

Die fremdbeschichteten Monolithe stammen von internationalen Herstellern, die diese zu Testzwecken als Einzelstücke angefertigt haben.

5.1.3.1 Mit Degussa P25 fremdbeschichteter Monolith (MAT002)

Bei MAT002 handelt es sich um einen nach dem Sol-Gel-Verfahren beschichteten Träger. Das verwendete Katalysatormaterial besteht zum größten Teil aus Titandioxid des Typs P25 von der Firma Degussa (Hanau, Deutschland).

<i>Degussa P25:</i>	
Eigenschaft	Angabe
Primärkristallgröße	21 nm
BET-Oberfläche	55 m ² /g ± 15 m ² /g

Tabelle 17: Eigenschaften des Photokatalysators P 25 (Quelle: Degussa).

Der Monolith weist eine glatte, gleichmäßige Beschichtung auf, die eine hohe Stabilität gegen mechanische Beanspruchungen zeigt. Aufgebracht ist das Material auf einen Monolithen mit 350 cpsi und 5,5 mil. Die Messungen werden bei idealisierten Standardbedingungen (NO/Propan/18 – 20 Vol.-% O₂) mit einem Volumenstrom von 100 l/min bei einer Katalysatortemperatur von 220 °C durchgeführt. Die Werte für den Zulauf und den Gehalt der Komponenten im Ablauf können der Tabelle A1.6 im Anhang entnommen werden. Der zeitliche Verlauf der Konzentrationen im Reaktionsgemisch sind in den Abbildungen 61 und 62 wiedergegeben.

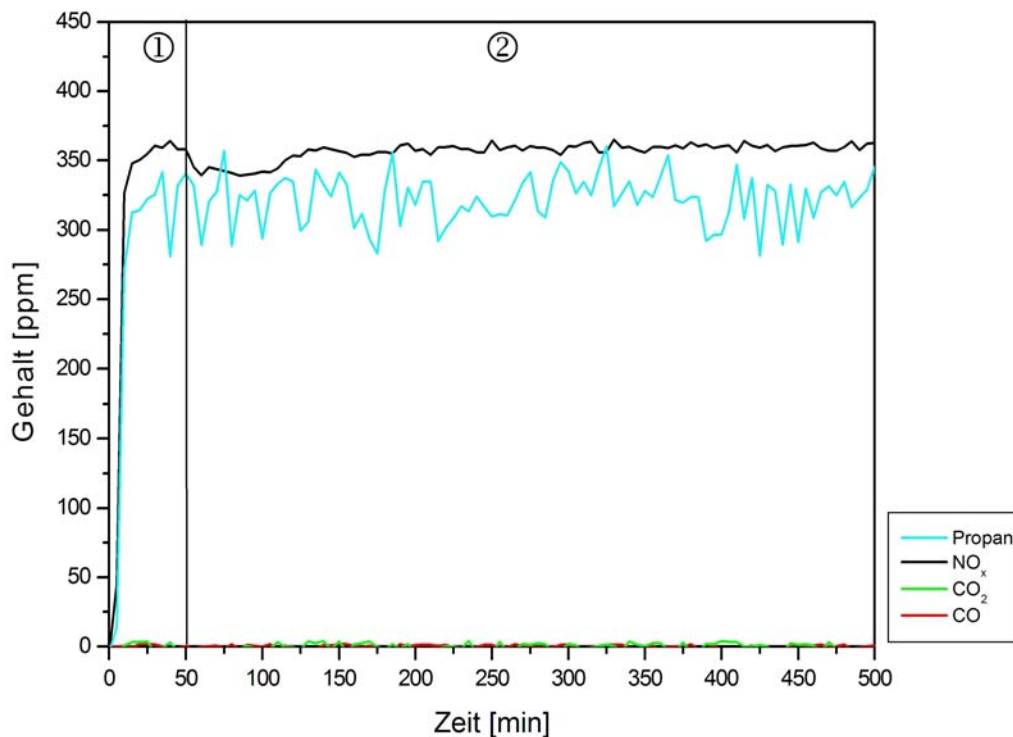


Abbildung 61: Zeitlicher Verlauf des NO_x -, CO -, CO_2 - und Propan-Gehaltes im synthetischen Abgas des Labormessplatzes bei einem mit P25 beschichteten Monolithen.

- ① Vor Katalysator (Bypass)
 ② nach dem Katalysator / 2 Lampen

Betriebsbedingungen:

NO_x , Propan, Sauerstoff (18 – 20 Vol.-%)	
T_{Kat}	220 °C
Volumenstrom	100 l/min
Monolith	350/5,5, volle Länge
Katalysator	MAT002

Die Messung weicht im Verlauf deutlich von den bisherigen Ergebnissen ab. Die Konzentrationen aller Komponenten im Ablauf hinter dem Katalysator entsprechen bis auf wenige ppm denen im Zulauf, obwohl der Photokatalysator mit zwei Lampen betrieben wird. Sowohl der NO_x -Gehalt, als auch die Propan-Konzentration bleiben über den gesamten Zeitraum konstant. Es ist somit keinerlei Umsatz feststellbar. Die Schwankungen der Propan-Kurve sind Folge eines nicht gleichmäßig arbeitenden Massendurchflussreglers. Da keine Oxidation des Kohlenwasserstoffs stattfindet, ist keine CO - oder CO_2 -Bildung zu beobachten.

Die Darstellung in Abbildung 62 zeigt die zeitlichen Verläufe der Stickstoffoxide für die gleiche Messung. Der NO_x -Gehalt bleibt konstant und N_2O wird nicht gebildet. Einzig geringe Mengen NO (3 ppm) werden zu NO_2 umgewandelt.

Der mit Degussa P25 beschichtete Monolith zeigt keinerlei Aktivität und ist für die Verwendung als Photokatalysator nicht geeignet.

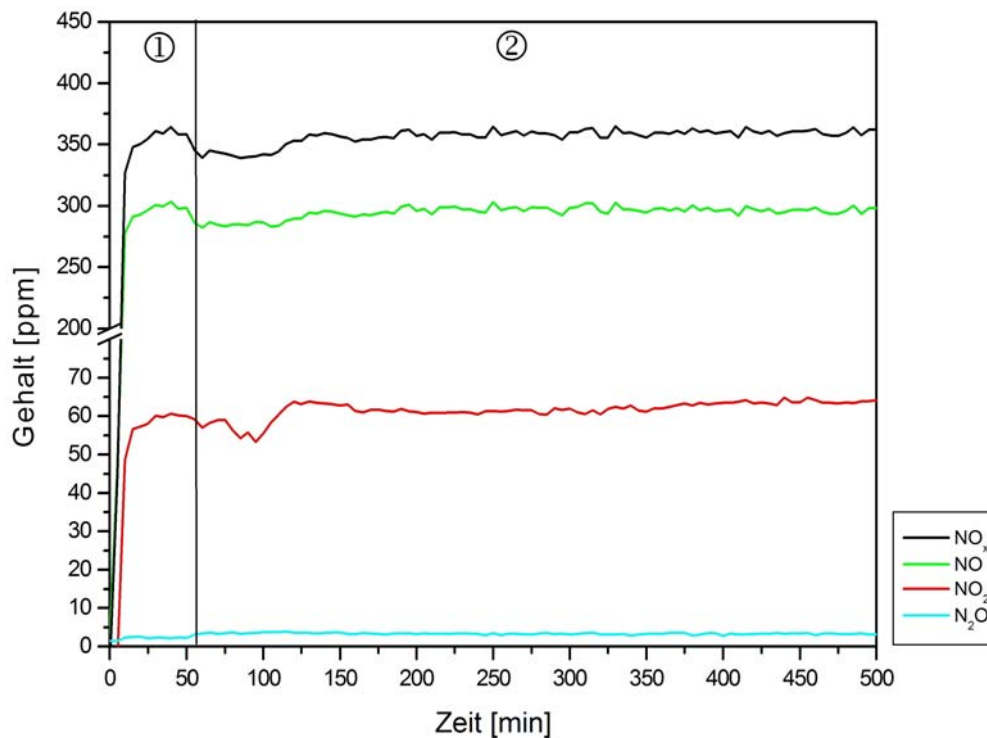


Abbildung 62: Zeitlicher Verlauf des NO_x -, NO_2 -, NO - und N_2O -Gehaltes im synthetischen Abgas des Labormessplatzes bei einem mit P25 beschichteten Monolithen.

- ① Vor Katalysator (Bypass)
 ② nach dem Katalysator / 2 Lampen

Betriebsbedingungen:

NO_x , Propan, Sauerstoff (18 – 20 Vol.-%)
 T_{Kat} 220 °C
 Volumenstrom 100 l/min
 Monolith 350/5,5, volle Länge
 Katalysator MAT002

5.1.3.2 Mit Hombifine N fremdbeschichteter Monolith (MAT003)

Der zweite Monolith aus industrieller Fertigung ist mit Hombifine N beschichtet. Die Beschichtung ist glatt und gleichmäßig und zeigt eine ausreichende mechanische Festigkeit. Bei stärkerem Klopfen auf die Stirnseite rieselt Titandioxid in geringen Mengen aus dem Inneren des Monolithen heraus. Der Monolith weist einen recht intensiven Geruch nach organischen Lösungsmitteln auf, was ein Hinweis auf die Verwendung von Hilfsstoffen ist.

Ablauf und Durchführung der Messung erfolgt unter den bereits bekannten Bedingungen mit zwei Lampen und einem Volumenstrom von 100 l/min. Die bestimmten Messwerte vor und hinter dem Katalysator befinden sich im Anhang (Tabelle A1.7). Der zeitliche Verlauf der Komponenten-Konzentrationen ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

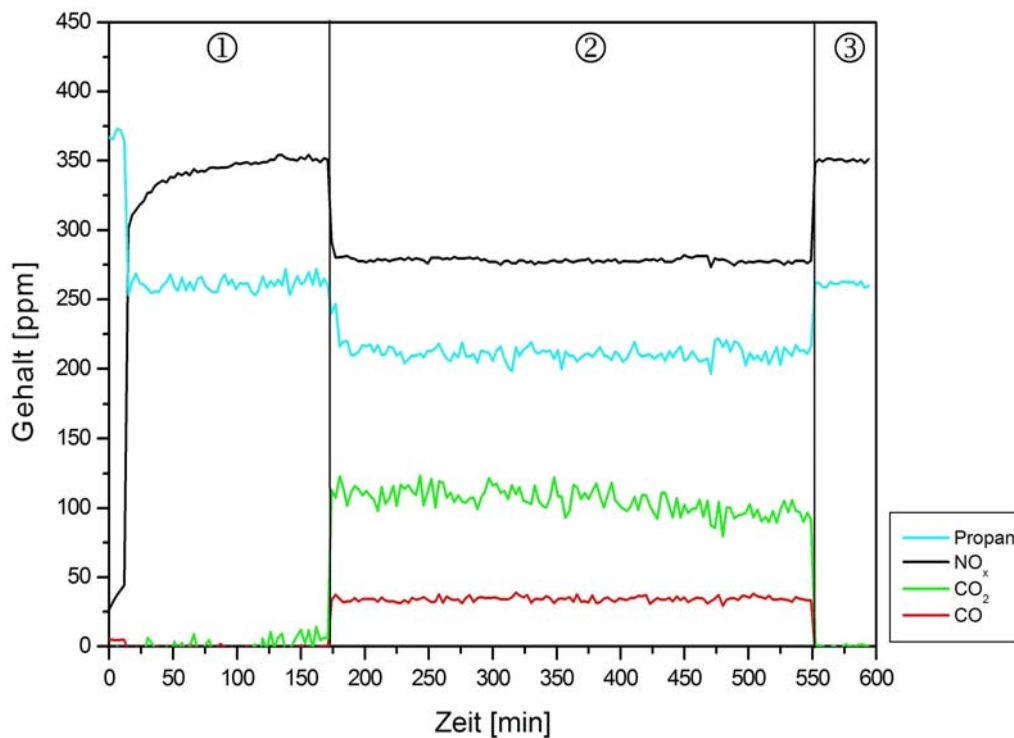


Abbildung 63: Zeitlicher Verlauf des NO_x-, CO-, CO₂- und Propan-Gehaltes im synthetischen Abgas des Labormessplatzes bei einem mit Hombifine N fremdbeschichteten Monolithen.

- ① Vor Katalysator (Bypass)
 ② nach dem Katalysator / 2 Lampen
 ③ Vor Katalysator (Bypass)

Betriebsbedingungen:

NO_x, Propan, Sauerstoff (18 – 20 Vol.-%)
 T_{Kat} 240 °C
 Volumenstrom 100 l/min
 Monolith 350/5,5 volle Länge
 Katalysator MAT003, Hombifine N

Verglichen mit dem Zulauf sind die im Ablauf gemessenen Konzentrationen an Stickoxiden und Propan deutlich geringer. Im Gegensatz zum Verhalten des mit P25 beschichteten Monolithen, findet hier die photokatalytische NO_x-Reduktion statt. Durch die Oxidation des Propan kommt es zur Bildung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, wodurch der Gehalt dieser beiden Komponenten im Ablauf erhöht ist.

Für die Stickoxid-Reduktion zu N₂ lässt sich ein Umsatz von 18,5 % berechnen. Auch bei diesem Katalysator entstehen neben Stickstoff noch geringe Mengen Lachgas. Die Änderung des Stickstoffdioxid-Gehalts zwischen Zu- und Ablauf ist hier deutlich ausgeprägt, während bei den mit Hombifine N eigenbeschichteten Monolithen der NO₂-Gehalt über die gesamte Messung nahezu konstant bleibt (vgl. Kapitel 5.1.1). Er nimmt hier im gleichen Maße ab, wie auch die Stickstoffmonoxid-Konzentration vermindert wird, wodurch das NO zu NO₂-Verhältnis annähernd gleich bleibt. Die Umwandlung von NO in NO₂ verläuft bei diesen Monolithen anscheinend langsamer. Der Grund dafür ist nicht geklärt.

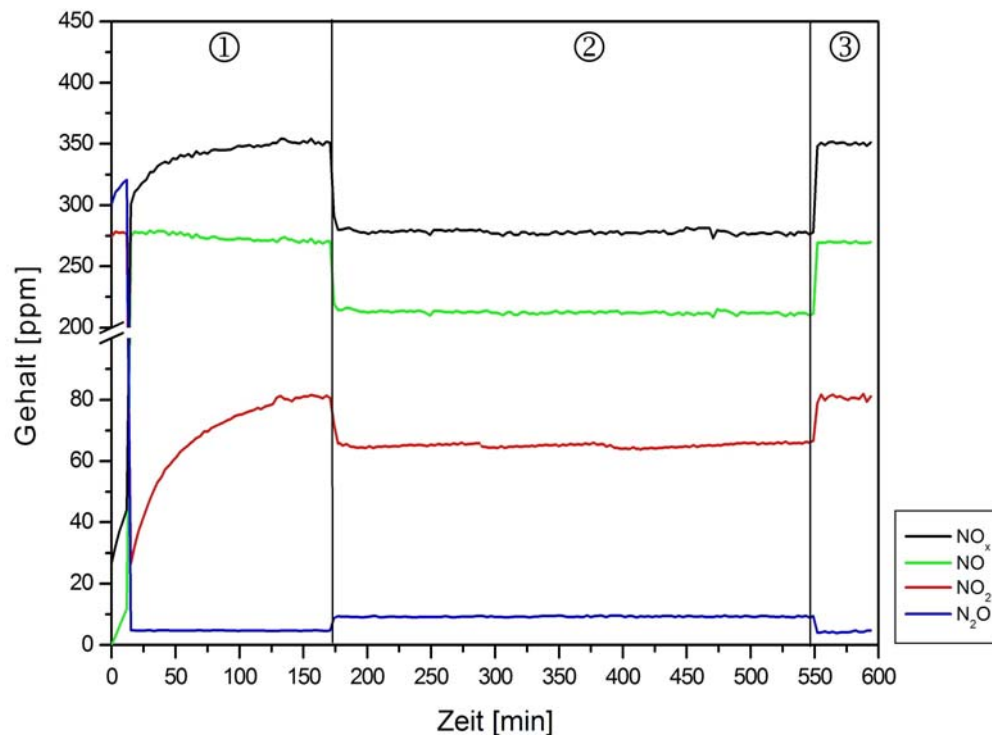


Abbildung 64: Zeitlicher Verlauf des NO_x -, NO_2 -, N_2O - und NO -Propan-Gehaltes im synthetischen Abgas des Labormessplatzes bei einem mit Hombifine N fremdbeschichteten Monolithen.

- ① Vor Katalysator (Bypass)
- ② nach dem Katalysator / 2 Lampen
- ③ Vor Katalysator (Bypass)

Betriebsbedingungen:

NO_x , Propan, Sauerstoff (18 – 20 Vol.-%)
 T_{Kat} 240 °C
 Volumenstrom 100 l/min
 Monolith 350/5,5 volle Länge
 Katalysator **MAT003**, Hombifine N

Das Verhalten der mit Hombifine N beschichteten Monolithen ist vergleichbar, dabei spielt es keine Rolle, ob der Träger industriell oder durch ein einfaches Tauchverfahren beschichtet wird. Der fremdbeschichtete Monolith weist allerdings niedrigere Umsätze auf, die sich am unteren Limit der aus eigener Beschichtung stammenden Katalysatoren orientiert. Positiv zu vermerken ist allerdings die hohe Stabilität und die durchgehend gute Qualität des Monolithen. Es ist somit möglich für die Photokatalyse geeignete Wabenkörper industriell herzustellen. Für den Einsatz im Pkw reicht die mechanische Stabilität allerdings noch nicht aus, wie ein einfacher Klopftest zeigt.

5.1.4 Testläufe mit Katalysatoren nach ihrem Einsatz am Motorprüfstand

5.1.4.1 Messungen am Motorprüfstand

Da die zunächst von Seiten der Industrie bereitgestellten und mit Degussa P25 beschichteten Monolithen des Typs MAT002 (vgl. Kapitel 5.1.2) weder am Motor- noch am Synthesegasprüfstand photokatalytische Aktivitäten zeigten, wird beschlossen, für die von HASSE [19] durchzuführenden Messungen am Motorprüfstand ebenfalls durch das Tauchverfahren beschichtete Träger zu benutzen.

Um deren prinzipielle Funktionalität zu sichern, werden diese zunächst am Synthesegasprüfstand nach der in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Methode getestet und deren Ergebnisse für spätere Vergleiche archiviert. Ausgegeben werden nur Monolithe, die am Synthesegasmessplatz mindestens 25 bis 30 % Umsatz für die Stickoxid-Reduktion zu N_2 zeigen. Dies ist nötig, da die Messungen am Motorprüfstand nur mit einer im Ablauf des Tauschkatalysator eingebauten Lampe erfolgen. Dadurch ist die eingestrahelte Intensität nur halb so groß, was nach den Ergebnissen in Kapitel 5.1.1 mit einer Halbierung der Umsätze einher geht. Damit überhaupt die Möglichkeit gegeben ist, unter den erschwerten Bedingungen am Motorprüfstand Umsätze zu sehen, sollten die verwendeten Katalysatoren so aktiv wie möglich sein.

Die in Wolfsburg am Prüfstand durchgeführten Messungen sind vom Grundsatz her vergleichbar zu denen am Synthesegasmessplatz. Als Testmotor wird ein handelsüblicher 74 kW TDI Motor genutzt, der die Abgasnorm Euro IV erfüllt. Dieser dient für die Versuche als partikelarmer Abgasspender.

Direkt nach dem Motor mit Turbolader ist die Abgasanlage angeschlossen. In dem Bereich hinter dem Turbolader befindet sich ein Thermoelement zur Bestimmung der Abgastemperatur. Ein weiteres befindet sich im Tauschkatalysator und nimmt die Temperatur an der Katalysatoroberfläche auf. Kurz hinter dem Turbolader wird die Abgasanlage in zwei Stränge geteilt. Einer führt zum Tauschkatalysator, der andere fungiert als Bypass und endet in der Abluftanlage. Beide Stränge sind mit Drosselklappen ausgestattet, über die sich die Volumenströme regeln lassen. Zur Kontrolle des Volumenstroms, der durch den Tauschkatalysator geführt wird, befindet sich am Ende dieses Stranges kurz vor der Drosselklappe ein Rotameter (Abbildung 65).

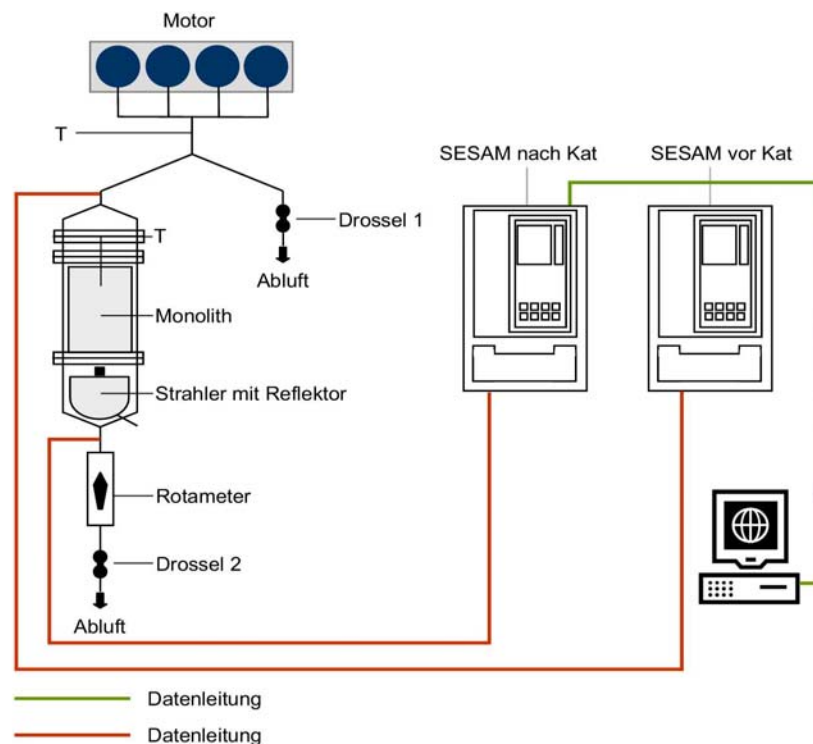


Abbildung 65: Schema des Motorprüfstandaufbaus in Wolfsburg [19].

Die eingestellten Bedingungen am Motorprüfstand sind auf die Möglichkeiten des Synthesegasmessplatzes abgestimmt. Der Volumenstrom über den Tauschkatalysator wird bei 100 l/min bis 150 l/min eingeregelt. Die Temperaturen am Katalysator liegen immer zwischen 200 °C und 360 °C. Mit zunehmender Last auf den Motor steigen die Temperaturen von 240 °C über 295 °C auf 340 °C bis maximal auf 360 °C. Da die Lampe hinter dem Monolithen im Abgasstrang eingebaut ist, hat sie keinerlei Einfluss auf die Monolithentemperatur. Die Zusammensetzung des realen Abgases ist allerdings viel komplexer und abhängig vom gewählten Betriebspunkt des Motors und der Treibstoffzusammensetzung. Neben Komponenten wie NO_x , Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenwasserstoffe, die ebenfalls im idealisierten Syntheseabgas enthalten sind, bestehen Dieselabgase noch aus großen Anteilen an Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und viel Wasserdampf. Außerdem handelt es sich bei den Kohlenwasserstoffen um komplexe Mischungen aus gesättigten und ungesättigten Verbindungen sowie teiloxidierten und aromatischen Produkten (vgl. Kapitel 3.1.2). Die Bildung von Schwefeldioxyden kann bei schwefelfreien Treibstoffen vernachlässigt werden. Die ebenfalls im Abgas vorhandenen Partikel werden nicht vorher herausgefiltert, sondern belasten den Katalysator zusätzlich.

Zu Beginn der Messung erfolgt ein 30 Minuten dauernder Motorwarmlauf, dabei ist der Tauschkatalysator noch ausgebaut und wird durch ein Leerrohr ersetzt. Erst wenn der Motor seine Betriebstemperatur erreicht hat, wird der zuvor in einem Sauerstoffstrom aufgeheizte Tauschkatalysator eingebaut. Ist der Betriebspunkt d. h. Last und Drehzahl des Motors eingestellt und die Temperaturen konstant, erfolgt die Bestimmung der Abgaskonzentrationen vor und hinter dem Katalysator mittels zweier SESAM-Anlagen.

Unter Laborbedingungen mit einer Lampe, zeigen die für die Messungen am Motorprüfstand vorgesehenen Monolithe rund 14 – 15 % NO_x -Umsatz. Ähnlich groß ist der Wert für die Kohlenwasserstoffoxidation. Die Umsätze für die HC-Oxidation fallen bei den Messungen am Motorprüfstand deutlich geringer aus. Sie betragen bei allen Betriebspunkten unter 6 % bzw. unter 8 % mit Zudosierung von Propen.

Eine photokatalytische Reduktion von Stickoxiden zu Stickstoff konnte in keinem Fall nachgewiesen werden. Ebenso kommt es bei keiner der durchgeführten Messungen zur Bildung von N_2O . Eine NO_x -Reduktion findet somit bei den Messungen am Motorprüfstand nicht statt. Einzig eine Umwandlung von NO_2 in NO kann beobachtet werden. Die für die photokatalytischen Redoxreaktionen so wichtige Umwandlung von Stickstoffmonoxid in NO_2 läuft nicht ab. Die Gründe für dieses Verhalten sind bisher nicht geklärt.

Nach einem Versuch von fünf Stunden Laufzeit am Motorprüfstand sind die Monolithen an der dem Licht abgewandten und dem Zulauf zugerichteten Seite dunkelbraun bis schwarz verfärbt. Die Braunfärbung setzt sich im Inneren fort, wobei die Farbe immer heller wird, je weiter man sich von der abgaszugewandten Stirnfläche entfernt. Die abgasabgewandte Seite des Monolithen ist ebenfalls leicht bräunlich verfärbt und zeigt von der Bestrahlung der Lampe einen hellen Schatten. Der gesamte Monolith fühlt sich nach dem Abkühlen klamm an.

Die Verfärbungen an der dem Abgasstrom zugewandten Seite stammen zum einen von Rußpartikeln aus dem Abgas. Die Braunfärbung des Katalysatormaterials entsteht durch Reduktion des Titandioxids, wie sie schon im Kapitel 3.3.1.2 beschrieben worden ist. Dieses ist besonders problematisch, da der reduzierte Katalysator nicht mehr in der Lage ist, die gewünschten Redoxreaktionen durchzuführen.

Es sieht also fast so aus, als ob die Katalysatoren durch die Bedingungen am Motorprüfstand ihre Wirksamkeit verlieren. Dieses soll überprüft werden, in dem am Motorprüfstand genutzte Katalysatoren erneut am Synthesegasmessplatz getestet werden, um ihre Funktion zu überprüfen.

5.1.4.2 Überprüfung der Funktion des Photokatalysators am Synthesegasmessplatz nach Einsatz am Motorprüfstand.

Überprüft werden einige Monolithen, die mindestens fünf Stunden unter den zuvor beschriebenen Bedingungen am Motorprüfstand gelaufen sind. Exemplarisch soll hier ein typischer Kontrolllauf am Synthesegasmessplatz dargestellt werden.

Die am Motorprüfstand genutzten Monolithen, im weiteren Verlauf als Rückläufer bezeichnet, werden analog zu Kapitel 5.1.1 am Prüfstand getestet. Der Versuch gliedert sich in vier Teile. Die Messung erfolgt bei einem Volumenstrom von 100 l/min und bei einer Temperatur am Katalysator von 248 °C. Das Reaktionsgemisch setzt sich aus den bekannten Komponenten NO/Propan/O₂ (18 – 20 Vol.-%) zusammen.

Der untersuchte Träger zeigt die in Kapitel 5.1.4.1 beschriebenen Verrußungen an der Stirnseite, sowie eine allgemeine bräunliche Färbung. Der Monolith wird entsprechend seiner Ausrichtung am Motorprüfstand in das Gehäuse am Synthesegasmessplatz eingebaut. Dies bedeutet, dass auch hier die verrußte Stirnfläche dem Abgasstrom zugewandt ist. Der zeitliche Verlauf der Konzentrationen des Reaktionsgemisches während der Testmessung ist in Abbildung 66 dargestellt, während die dazugehörigen Zahlenwerte in Tabelle A1.8 im Anhang zu finden sind.

Die Kurvenverläufe für den NO_x-, Propan-, CO- und CO₂-Gehalt in Abbildung 66 zeigen zunächst einmal deutlich, dass der Rückläufer vom Motorprüfstand nicht inaktiv ist. Außerdem sind die gemessenen Konzentrationen im Ablauf für den gewählten Betriebspunkt in diesem Fall zwei eingeschaltete Lampen nicht wie üblich konstant. So nimmt beispielsweise der NO_x-Gehalt im Ablauf stetig ab, und erreicht erst nach 13 Stunden einen konstanten Wert. Werden kurz nach dem Wechsel von Zulauf- auf Ablaufmessung (zwei Lampen, Abschnitt ②) hinter dem Katalysator noch 316 ppm der ursprünglich 372 ppm NO_x gemessen, ist nach 13 Stunden der Wert auf 292 ppm gesunken. Der NO_x-Umsatz (inkl. N₂O-Bildung) steigt somit von 15 % zu Beginn dieses Messpunktes, auf 22 % kurz vor dem Umschalten auf den nächsten Messpunkt. Dieser Entwicklung wird dabei gleichermaßen vom NO- als auch vom NO₂-Gehalt getragen (Abbildung 67). Auf der anderen Seite wird stetig mehr N₂O produziert, wodurch sein Gehalt im Ablauf kontinuierlich zunimmt, was wiederum als Hinweis auf eine verbesserte NO_x-Reduktion zu werten ist. Der Umsatz für die NO_x-Reduktion bis zum mole-

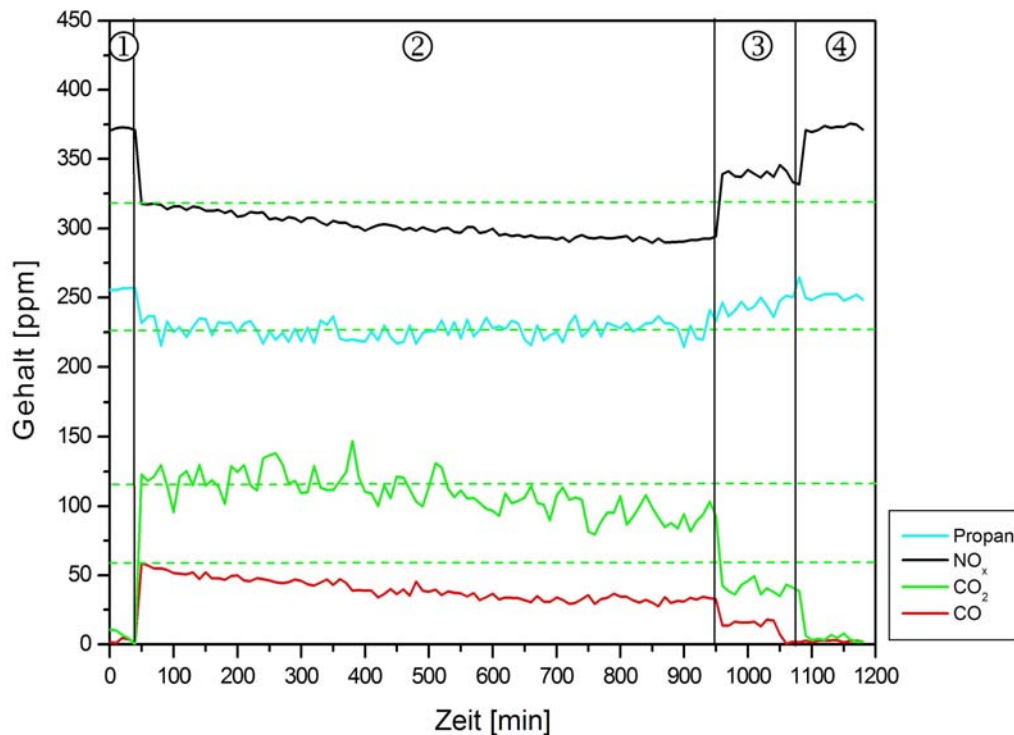


Abbildung 66: Zeitlicher Verlauf des NO_x -, CO -, CO_2 - und Propan-Gehaltes bei einer Testmessung eines Rückläufers vom Motorprüfstand.

- ① Vor Katalysator (Bypass)
- ② nach dem Katalysator / 2 Lampen
- ③ nach dem Katalysator / 1 Lampe (vorn)
- ④ nach dem Katalysator / ohne Licht

Betriebsbedingungen:

NO_x , Propan, Sauerstoff (18 – 20 Vol.-%)
 T_{Kat} 248 °C
 Volumenstrom 100 l/min
 Monolith 350/5,5 volle Länge
 Katalysator **RET002**, Hombifine N

kularen Stickstoff liegt am Ende dieser Messstufe bei 19 % und damit noch 6 % unter dem Wert, der bei einer Kontrollmessung am Synthesegasmessplatz vor der Benutzung am Motorprüfstand gemessen wurde.

Die im Ablauf gemessenen CO - und CO_2 -Gehalte nehmen ebenfalls zunächst ab und pendeln sich nach 700 bis 800 Minuten auf einen konstanten Wert ein (Abbildung 66). Konnte in allen vorhergehenden Messungen immer ein direkter Bezug zwischen umgesetzter Propanmenge und gebildeten Kohlenstoffoxiden hergestellt werden, gelingt es in diesem Fall nicht, denn der Propan-Verbrauch bleibt über den gesamten Zeitraum konstant. Stellt man eine Kohlenstoffbilanz auf, so werden auf der Seite des Propanes konstant 84 ppm C1 verbraucht, während auf Seiten der Kohlenstoffoxide zwischen 172 ppm in der Anfangsphase und 122 ppm vor dem Umschalten auf einen neuen Messpunkt C1 gebildet werden. Dies lässt nur den Schluss zu, dass auf der Katalysatoroberfläche oxidierbare organische Verbindungen vorhanden sind. Ob es sich dabei nur um die besonders auf der Stirnfläche vorhandenen Rußpartikel handelt oder

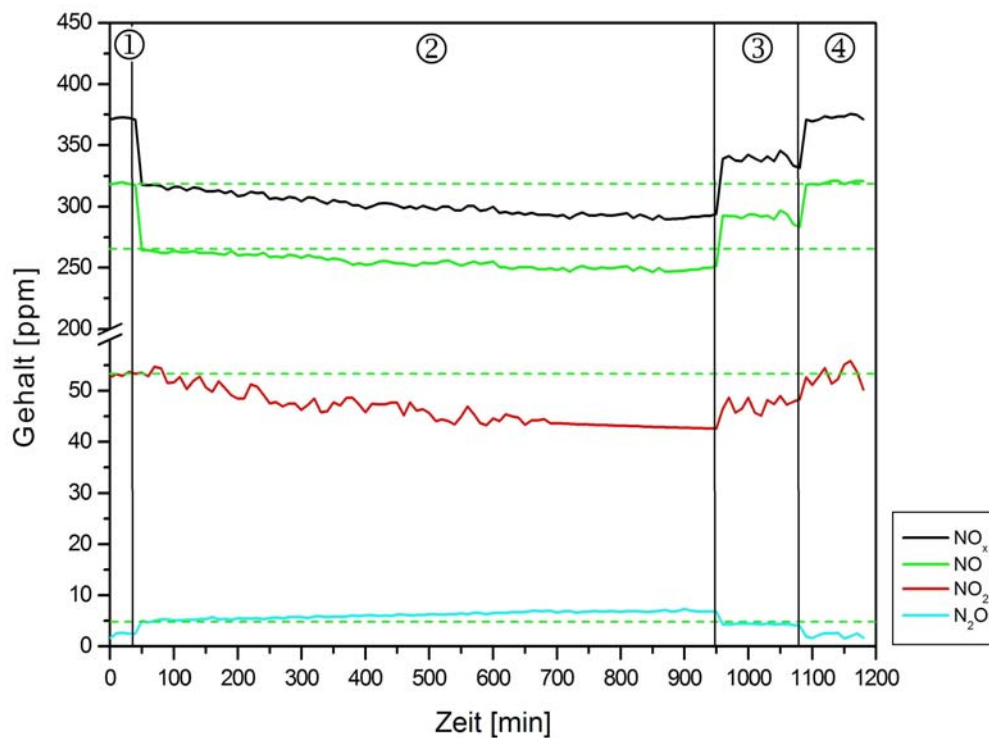


Abbildung 67: Zeitlicher Verlauf des NO_x -, NO -, NO_2 - und N_2O -Gehaltes bei einer Testmessung eines Rückläufers vom Motorprüfstand.

- ① Vor Katalysator (Bypass)
- ② nach dem Katalysator / 2 Lampen
- ③ nach dem Katalysator / 1 Lampe (vorn)
- ④ nach dem Katalysator / ohne Licht

Betriebsbedingungen:

NO_x , Propan, Sauerstoff (18 – 20 Vol.-%)
 T_{Kat} 248 °C
 Volumenstrom 100 l/min
 Monolith 350/5,5 volle Länge
 Katalysator **RET002**, Hombifine N

zusätzlich große Mengen an partiell oxidierten Produkten auf der Oberfläche adsorbiert vorhanden sind, kann nicht bestimmt werden. Der nach 850 Minuten immer noch um 38 ppm erhöhte CO - und CO_2 -Gehalt könnte ein Indiz dafür sein, dass die Regeneration noch nicht beendet ist und sich weiterhin oxidierbare Verbindungen auf dem Katalysator befinden. Gestützt wird diese Vermutung durch die Tatsache, dass der Rückläufer (noch) nicht die Umsätze erreicht, die bei einer Kontrollmessung am Synthesegasmessplatz vor dem Einsatz am Motorprüfstand gemessen wurden. Allerdings sind natürlich auch irreversible Veränderungen des Katalysators mit entsprechendem Leistungsverlust nicht auszuschließen sondern eher sehr wahrscheinlich.

Im nächsten Testschritt wird die hintere der beiden Lampen abgeschaltet und die Konzentrationen im Ablauf bestimmt. Wie zu erwarten war, nehmen die NO_x - und Propan-Gehalte im Reaktionsgemisch sofort zu, während die Konzentrationen an Lachgas und Kohlenstoffoxiden abnehmen. Wie bei den bisherigen Untersuchungen sollten sich die Umsätze halbieren. Interessanterweise ist der Umsatzrückgang bei allen Komponenten aber deutlich größer als die

Hälfte. Da spätere Vergleichsmessungen zeigen, dass beide Strahler in Ordnung sind und auch in ihrer Strahlungscharakteristik und Leistung nahezu identisch sind, kann der Grund dafür nicht in unterschiedlichen Lichtintensitäten liegen. Vielmehr ist davon auszugehen, dass die dem Abgas zugewandte Seite des Trägers und deren Beschichtung stärker bei der Messung am Motorprüfstand in Mitleidenschaft gezogen worden ist. Dies entspricht den Beobachtungen bezüglich der Verfärbungen und Rußablagerungen.

Nach der Bestrahlung zeigt der Katalysator erneut deutliche Farbänderungen. So ist die vorher mit Rußablagerungen bedeckte Stirnseite in den vom Strahler direkt bestrahlten Regionen rußfrei und die vorher vorhandene Braunfärbung ist verschwunden. Nur noch im nicht ausgeleuchteten Randbereich und in der Mitte der Frontfläche finden sich dunkelbraune Stellen. Dieses Bild bestätigt sich auf der anderen Stirnfläche und im Inneren des Katalysators. Somit wird deutlich, dass unter den Bedingungen am Synthesegasmessplatz mit fast 20 Vol.-% Sauerstoff im Reaktionsgemisch nicht nur Rußpartikel und absorbierte organische Verbindungen oxidiert werden und dadurch vorher bedeckte Katalysatoroberfläche für die Reaktanten wieder zugänglich wird, sondern es kommt auch zu einer Oxidation des vorher reduzierten Titandioxids. Dabei erfolgt eine Ausheilung der zahlreichen Defektstellen und der Katalysator gewinnt seine Aktivität zurück.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die am Motorprüfstand herrschenden Bedingungen dafür sorgen, dass Teile der Titandioxid-Beschichtung reduziert und dadurch deaktiviert werden. Außerdem lagert sich Ruß im vorderen Bereich des Monolithen und teilweise innerhalb der Kanäle ab, was zu einer weiteren Senkung der photokatalytischen Aktivität führt. Der Monolith ist aber, wie Messungen am Synthesegasmessplatz zeigen, nicht vollständig inaktiv sondern nur teilweise geschädigt. Ein Großteil der Schädigungen ist reversibel und kann in Gegenwart von ausreichend Sauerstoff wieder rückgängig gemacht werden. Dies spricht deutlich für die Stabilität des Titandioxids als Photokatalysator und ist ein wichtiges Kriterium für die Alltagstauglichkeit.

Somit stellt sich die Frage nach den Unterschieden zwischen den Messungen am Motorprüfstand und Synthesegasmessplatz, die dazu führen, dass der gleiche Monolith bei Testläufen am Motorprüfstand keinerlei NO_x -Umsatz und nur wenig HCD-Umsatz zeigt, während er mit Einschränkungen am Synthesegasmessplatz das bekannte Reaktionsverhalten aufweist?

Der Katalysator wird am Motorprüfstand erst nach dem Warmlauf des Motors eingebaut, damit der beschichtete Träger keinen reduzierenden Bedingungen während der Kaltstartphase des Motors ausgesetzt ist. Zusätzlich wird der Tauschkatalysator zuvor im Luftstrom aufgewärmt, so dass die Oberfläche optimal für den Einsatz als Photokatalysator vorbereitet ist.

Auffällig ist, dass es nach dem Einbau des Katalysators in den Abgasstrang nicht zu einem langsamen Absterben der Reaktionen kommt, wie es typisch für eine schleichende Desaktivierung wäre, sondern es wird das Ausbleiben jeglichen NO_x -Umsatzes von Anfang an beobachtet. Dabei spielt auch die Wahl des Betriebspunktes zu Beginn der Messung oder deren Reihenfolge während der Testläufe keinerlei Rolle.

Die gewählten Temperaturbereiche sind zwischen Synthesegasmessplatz und Prüfstand identisch, mit der Einschränkung, dass am Motor zwischen 240 und 360 °C erreicht werden, während die maximale Temperatur am Synthesegasmessplatz bisher bei 300 °C liegt. Die verwendeten Katalysatoren und Lampen sind ebenfalls gleich und scheiden dadurch als Grund aus.

Die größten Unterschiede zwischen den beiden Messplätzen liegen in den Abgaszusammensetzungen, die am Motorprüfstand deutlich komplexer sind. Außerdem gibt es große Unterschiede bei den Mengen der Komponenten, die sowohl im synthetischen Abgas, als auch im Diesellabgas vorhanden sind:

Sauerstoffanteil – Der Sauerstoffanteil im realen Diesellabgas beträgt abhängig von der am Motor eingestellten Last zwischen 5 Vol.-% und 9 Vol.-%. Damit liegt er zwar deutlich niedriger als im Syntheseabgas (18 bis 20 Vol.-%), sollte nach Untersuchungen von HAEGER [18] aber ausreichend sein, um eine photokatalytische NO_x -Reduktion zu Stickstoff zu ermöglichen und am Laufen zu halten. Der Mangel an Sauerstoff sollte sich außerdem durch eine schleichende Desaktivierung des Katalysators bemerkbar machen, da zunächst der Gittersauerstoff des Titandioxid an den Reaktionen beteiligt wäre. Erst wenn dieser verbraucht ist, kommt es zu einem langsamen Absterben der Reaktionen und der Umsatz nimmt mit der Zeit langsam ab.

NO-Gehalt – Der Stickstoffmonoxid-Gehalt zeigt eine sehr große Abhängigkeit von den gewählten Betriebspunkten des Motors. So ist er mit 130 ppm bei geringen Lasten (75 Nm) eher klein, steigt aber bei höheren Lasten (200 Nm) auf bis zu 1220 ppm an. Im Mittel liegen die NO-Konzentrationen mit 500 – 600 ppm weit über denen am Synthesegasmessplatz. Bekanntermaßen stören im System NO/Propan/Sauerstoff (10 Vol.-%) große Mengen NO im Reaktionsgemisch die Oxidation zu NO_2 [18]. Dasselbe gilt für die Oxidation von Propan, während die Entstehung von N_2O gefördert wird.

Partiell oxidierte Produkte – Der Anteil an partiell oxidierten Produkten ist im Dieselabgas gering. Dabei bilden Aldehyde wie Form- und Acetaldehyd neben Aceton den größten Anteil. Wie schon beschrieben (vgl. Kapitel 3.3.3.2) sollten diese Produkte unter den gegebenen Bedingungen sofort zu CO und CO₂ weiteroxidiert werden. Dies kann unter Sauerstoffmangel mit großer Geschwindigkeit unter Einbeziehung von Gittersauerstoff geschehen, so dass es dabei zu einer Reduktion der Katalysatoroberfläche kommen kann.

HCD (Kohlenwasserstoff)-Anteil – Die geringen Mengen an Kohlenwasserstoffen im Motorabgas erscheinen als sehr problematisch. Zahlreiche Messungen und Veröffentlichungen (vgl. Kapitel 3.3.3.1) belegen die Abhängigkeit zwischen dem NO_x-Umsatz und das Vorhandensein ausreichender Mengen an Reduktionsmittel.

Wasser – Der Wasseranteil im Abgas eines Diesel-Motors ist mit 4 bis 9 Vol.-% sehr hoch. Wie bereits Untersuchungen von SCHELLER [87] gezeigt haben, wirkt sich Wasser störend auf die betrachteten Reaktionen aus. Die großen Mengen im Dieselabgas könnten also sehr gut für das Ausbleiben jeglicher NO_x-Reduktion verantwortlich sein.

Licht – Die Messungen am Motorprüfstand werden mit nur einer Lampe durchgeführt. Wie die Untersuchungen im Kapitel 5.1.1 zeigen, ist aus diesem Grund immer nur mit der Hälfte der Umsätze verglichen mit den Resultaten am Synthesegasmessplatz zu rechnen.

Es gibt somit zahlreiche Ursachen, die zu einer Behinderung der photokatalytischen NO_x-Reduktion zu Stickstoff im realen Dieselabgas führen. Um die Vermutungen weiter einzugrenzen, werden weitere Untersuchungen durchgeführt, bei denen die idealen Bedingungen am Synthesegasprüfstand verstärkt den realen Bedingungen angepasst werden sollen.

5.2 Abänderung des Laborsystems

Die Ergebnisse am Motorprüfstand zeigen, dass es zwischen den Bedingungen am Synthesegasmessplatz und der Situation im realen Abgas Unterschiede gibt, die zum Ausbleiben einer photokatalytischen Stickoxid-Reduktion zu Stickstoff führt. Im vorhergehenden Absatz (vgl. 5.1.4.2) sind einige hemmende Faktoren aufgeführt. Um ihre Auswirkungen auf die photokatalytischen Redoxreaktionen eingrenzen zu können, werden weitere Untersuchungen durchgeführt.

Wie Vorversuche zeigen, ist es dazu nötig, den Synthesegasmessplatz in seiner Funktionalität

anzupassen. So ist es z. B. notwendig, eine Möglichkeit zu schaffen, um größere Mengen an Flüssigkeiten bzw. Flüssigkeitsdampf in das Reaktionsgemisch eindosieren zu können. Die Eindosierung von Flüssigkeiten schafft im Fall von Wasser weitere Probleme. So stellt sich schnell heraus, dass eine Kombination von Wasser und Stickoxiden im Abgas dafür sorgt, dass sich die Goldbeschichtung der Messzelle im FT-IR ablöst, und die Zelle dadurch unweigerlich zerstört wird. Aus diesem Grund muss bei den Untersuchungen mit hohen Wasseranteilen zwischen Analytik und Messplatz ein Kühlturm eingebaut werden, um überschüssige Feuchtigkeit durch Abkühlen des Gasgemisches auskondensieren zu können.

Da der Temperaturbereich der Messungen am Motorprüfstand größer ist als er bisher am Synthesegasmessplatz realisiert werden konnte, musste eine Lösung gefunden werden, um bei Bedarf die Temperaturen am Katalysator erhöhen zu können. Dazu wurde das Gehäuse des Tauschkatalysators gekürzt und für die Verwendung mit halben Monolithen umgebaut. Damit erreicht man eine höhere Heizwirkung der Lampen und Temperaturen bis zu 360 °C am Katalysator werden möglich. Nach den Untersuchungen in Kapitel 5.1.2 sollte diese Maßnahme ohne Auswirkung auf des Umsatzverhalten sein. Im Laufe der Voruntersuchungen stellt sich dies allerdings als nicht vollständig richtig heraus, so dass der Volumenstrom auf 75 l/min herunter geregelt wird, um das Umsatzverhalten auf ein vergleichbaren Niveau zu halten.

5.2.1 Die Auswirkungen von hohen Wasseranteilen auf die NO_x-Reduktion zu N₂

Wie ausführlich in Kapitel 3.3.3.3 dargestellt, wird die Rolle von Wasser auf photokatalytische Reaktionen an Halbmatal-Oxiden kontrovers diskutiert. Besonders die Bedeutung von kleinen Mengen an Feuchtigkeit ist nicht geklärt, während bei hohen Wasserkonzentrationen in der Literatur die Meinung einer Störung zu überwiegen scheint. Von SCHELLER [87] und HAEGER [18] beschrieben Beobachtungen untermauern diese Vermutung. Damit könnte der Grund für das Ausbleiben einer NO_x-Reduktion bei den Untersuchungen am Motorprüfstand der sehr hohe Feuchtigkeitsgehalt von 4 bis 9 Vol.-% sein. Um dieser Frage nachzugehen, soll am Messplatz die Auswirkung von Wasser in verschiedenen Konzentrationen und bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht werden.

Da die Versuchsabläufe sich in einigen Punkten von denen der vorherigen Messungen unterscheiden, z. B. wird immer mit 2 Lampen gearbeitet, soll die Vorgehensweise zunächst an einem Beispiel beschrieben werden (Abbildung 68). Die zugehörigen Zahlenwerte befinden sich in Tabelle A2.1 im Anhang.

Zu Beginn einer Messung, bei der Wasser in das Reaktionsgemisch dosiert wird, werden zunächst die Konzentrationen im Zulauf bestimmt (Abbildung 68, 1). In einem zweiten Schritt wird dann durch Umschalten eines 3-Wege-Hahns der Teilvolumenstrom zur Analytik über den zwischengeschalteten Kühlturm geleitet und die Zulauf-Konzentrationen erneut gemessen. Dies ist notwendig, da der abgezogene Gasstrom zur Analytik den Kühlturm durchläuft und dabei von 40 °C auf etwa 0°C abgekühlt wird. Dadurch verschiebt sich das NO zu NO₂-Verhältnis im Teilvolumenstrom gemäß dem thermischen Gleichgewicht aus Kapitel 3.1.2.6 stärker auf die Seite des Stickstoffdioxids (Abbildung 69, 3 und 4). Der NO_x-Gehalt als Summe von NO- und NO₂-Gehalt verändert sich durch den zwischengeschalteten Kühlturm nicht, noch werden anderen Komponenten (Propan, CO, etc.) in messbarer Weise durch die Kühlung beeinflusst.

Als nächstes werden die Konzentrationen im Ablauf, ohne in die Messleitung zwischengeschalteten Kühlturm bestimmt. Mit den Werten der Zulauf-Konzentrationen aus Messabschnitt 1 lässt sich dann vergleichbar mit allen anderen durchgeführten Messungen der maximal Umsatz des Katalysators unter den gegebenen Bedingungen bestimmen. Dieser liegt beispielsweise für die photokatalytische NO_x-Reduktion zu N₂ bei 32 %.

Gleiches erfolgt in Abschnitt 4, nur ist in diesem Fall der Kühlturm wieder zwischengeschaltet. Sind die Werte im Ablauf bei eingeschalteten Kühlturm über längere Zeit konstant, kann mit der Zudosierung der Flüssigkeit begonnen werden.

Sobald der Wasserdampf sich überall in dem Reaktor verteilt hat und den Katalysator erreicht, werden die Auswirkungen in den Ablauf-Konzentrationen sichtbar (Abbildung 68, 5). So nimmt der messbare NO_x-Gehalt im Ablauf bei Zugabe von 1,4 Vol.-% Wasser zu und der NO_x-Umsatz der Reduktion zu N₂ verringert sich von 32 % auf 26 %. Solange ständig Wasser dem Reaktionsgemisch zugeführt wird, bleibt die Konzentration an Stickoxiden nahezu konstant auf dem erhöhten Wert. Wird die Wasserzufuhr unterbrochen, fällt der Stickoxid-Gehalt innerhalb kurzer Zeit auf den ursprünglichen, niedrigeren Wert zurück und der Umsatz steigt wieder (Abbildung 68, 5 und 6).

Wird die zudosierte Wassermenge erhöht, verstärkt sich der Effekt, d. h. der NO_x-Gehalt im Ablauf erhöht sich und der Umsatz sinkt um einen größeren Anteil (Abbildung 68, 7, 9 und 11). Somit kann davon ausgegangen werden, dass zwischen Umsatzabnahme der Stickoxidreduktion zu N₂ und Wassergehalt im synthetischen Abgas ein Zusammenhang besteht.

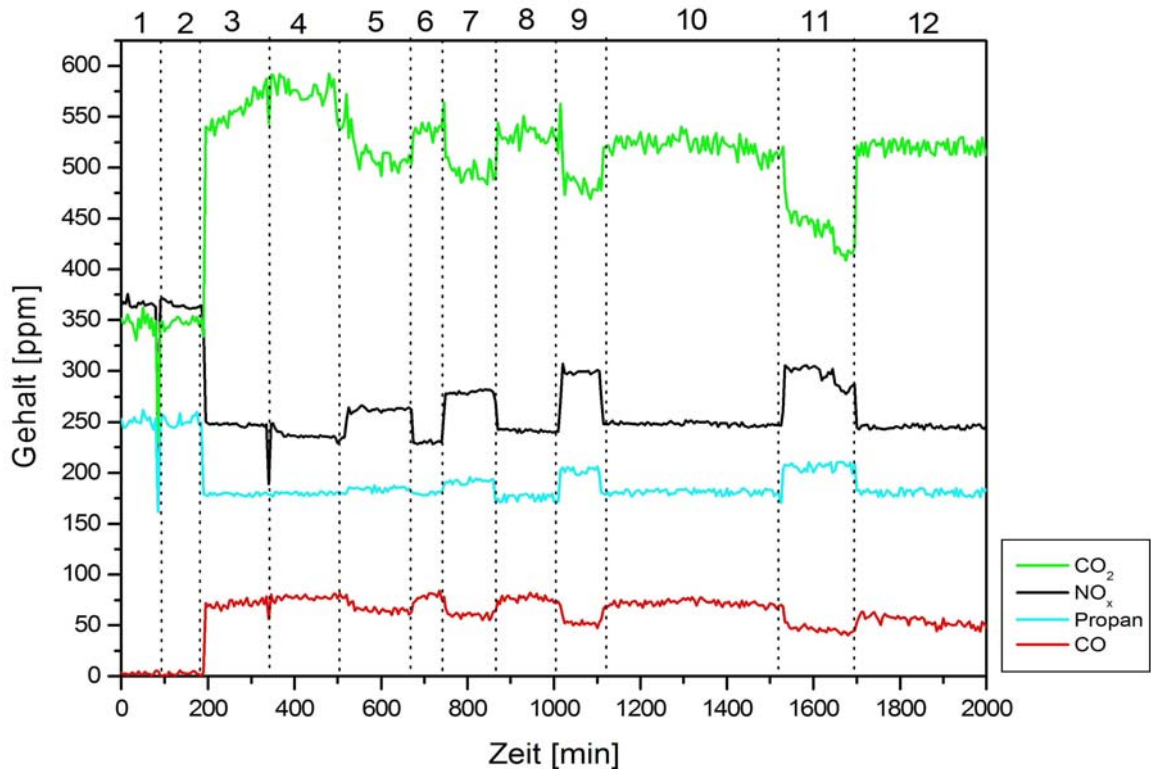


Abbildung 68: Zeitlicher Verlauf des NO_x -, CO -, CO_2 - und Propan-Gehaltes bei einem $\frac{1}{2}$ Monolithen mit Zudosierung unterschiedlicher Wasserkonzentrationen.

- 1 Vor Katalysator (Bypass)
- 2 Vor Katalysator (Bypass und Kühler)
- 3 nach dem Katalysator
- 4 nach dem Katalysator mit Kühler
- 5 nach dem Katalysator mit Kühler + 1,4 Vol.-% Wasserdampf
- 6 nach dem Katalysator mit Kühler
- 7 nach dem Katalysator mit Kühler + 2,7 Vol.-% Wasserdampf
- 8 nach dem Katalysator mit Kühler
- 9 nach dem Katalysator mit Kühler + 5,3 Vol.-% Wasserdampf

Betriebsbedingungen:

- | |
|---|
| NO_x , Propan, Sauerstoff (18 – 20 Vol.-%) |
| T_{Kat} 270 °C |
| Volumenstrom 75 l/min |
| Monolith 350/5,5 halbe Länge |
| Katalysator Hombifine N |
- 10 nach dem Katalysator mit Kühler
 - 11 nach dem Katalysator mit Kühler + 7,6 Vol.-% Wasserdampf
 - 12 nach dem Katalysator mit Kühler

Ähnlich verhält sich der Konzentrationsverlauf von Propan. Sobald das Reaktionsgemisch größere Mengen Wasser enthält, steigt der Gehalt an Propan im Ablauf. Die Totaloxidation von Propan verläuft um so schlechter, desto mehr Wasser vorhanden ist. Dabei ist der Effekt kleiner als bei der NO_x -Reduktion.

In dem Maße wie die Totaloxidation von Propan zurückgeht, vermindert sich auch die gebildete Menge CO und CO_2 . Anhand des zeitlichen Verlaufs des CO -Gehalts in Abbildung 68 lässt sich dies gut verfolgen. Die CO_2 -Kurve spiegelt dies nicht ganz so eindeutig wieder. Der Grund dafür liegt in den bereits in Kapitel 5.1.1 erwähnten Schwankungen in der Druckluft-

versorgung. Da die Messdaten über fast 1,5 Tage aufgenommen worden sind, treten diese Schwankungen noch deutlicher hervor und man kann sogar tageszeitliche Abweichungen erkennen.

Aus diesem Grund wird bei Messungen über 500 Minuten Dauer auch darauf verzichtet, den CO_2 -Gehalt der Druckluft mit Hilfe der Software des FT-IR aus jedem aufgenommenen Messwert-Spektrum heraus zu rechnen. Denn dabei wird nur die Kohlendioxid-Konzentration eines zu Beginn der Messung aufgezeichnetes Background-Spektrum der Druckluft vom aktuellen Spektrum abgezogen. Das Risiko, dass es bei dieser bei kurzen Messungen gut funktionierenden Methode durch tageszeitliche Schwankung zu negativen Werten kommt, ist zu groß. Somit gibt die CO_2 -Kurve in Abbildung 68 auch einen Gehalt an, der sich aus dem aktuellen Kohlendioxid-Anteil der Druckluft und dem durch die Totaloxidation von Propan gebildeten CO_2 zusammensetzt.

Es fällt auf, dass die NO_x -Reduktion stärker durch Wassereinflüsse betroffen ist als die Totaloxidation des Kohlenwasserstoffs. Dies lässt auf eine größere Konkurrenz zwischen den Stickoxiden insbesondere NO_2 und Wasser schließen. Dies ist unter Berücksichtigung der Strukturen und Polaritäten von Stickstoffdioxid und Wasser verständlich. Die Ähnlichkeit zwischen dieser beiden Molekülen ist größer als zwischen Wasser und dem unpolaren Propan. Damit wäre ein Wettbewerb zwischen H_2O - und NO_2 -Molekülen um Adsorptionsplätze sehr wahrscheinlich.

Betrachtet man in Abbildung 69 das Verhältnis zwischen NO und NO_2 , so stellt man fest, dass dieses über die gesamte Messdauer im Ablauf nahezu konstant einen Wert von 1 zu 1,6 annimmt, unabhängig davon, ob Feuchtigkeit im Reaktionsgemisch vorhanden ist oder nicht. Es erscheint somit unwahrscheinlich, dass Wasser hindernd auf die Oxidation von NO zu NO_2 wirkt. Wahrscheinlicher erscheint die These, dass die Weiterreaktion des Stickstoffdioxids durch Wassereinfluss z. B. durch Belegung von Adsorptionsplätzen mit Wassermolekülen behindert wird.

Berücksichtigen sollte man auch die Möglichkeit auftretender Lösungsmittelleffekte. Je größer die Wasserkonzentration im Gasmisch wird, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit von physisorbierten Wassermolekülen auf der Titandioxidoberfläche. Die Vorstellung von einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche, vielleicht sogar in mehreren Schichten, klingt bei Temperaturen über $200\text{ }^\circ\text{C}$ wenig wahrscheinlich, kann aber nicht ausgeschlossen werden. Damit würden die Solvatisierungseigenschaften der Edukte und Produkte besonders im Falle des in Wasser gut löslichen NO_2 eine große Rolle spielen. Allerdings müsste unter den Bedingungen Propan als eher hydrophobe Verbindung nur sehr langsam oder gar nicht durch die

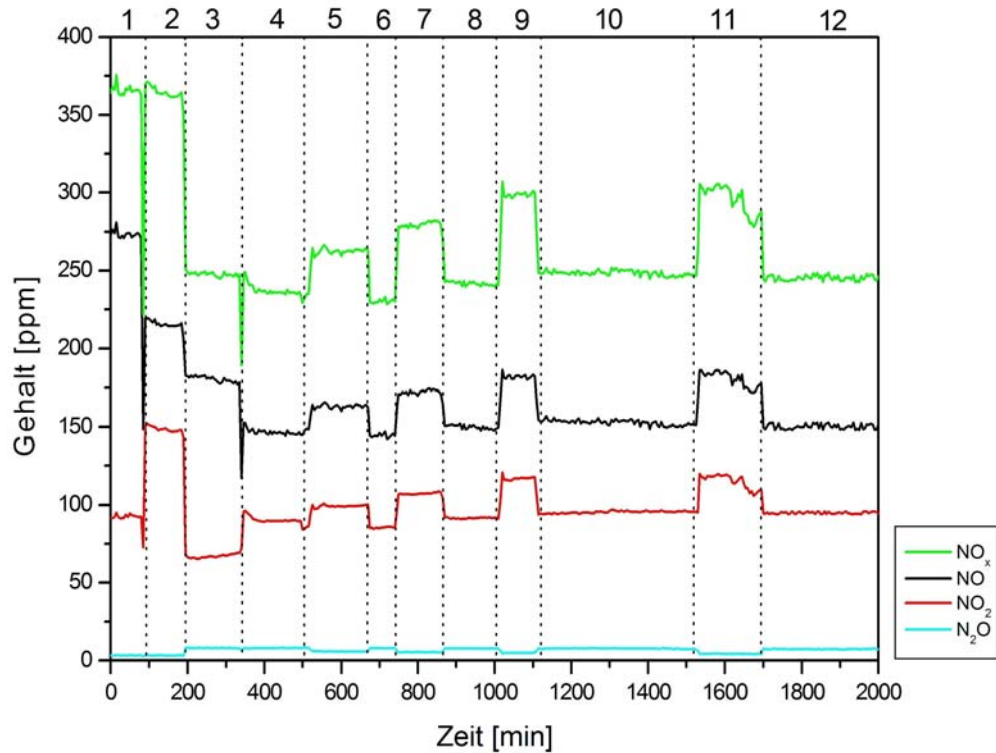


Abbildung 69: Zeitlicher Verlauf des NO_x -, NO -, NO_2 - und N_2O -Gehaltes bei einen $\frac{1}{2}$ Monolithen mit Zudosierung unterschiedlicher Wasserkonzentrationen.

- 1 Vor Katalysator (Bypass)
- 2 Vor Katalysator (Bypass und Kühler)
- 3 nach dem Katalysator
- 4 nach dem Katalysator mit Kühler
- 5 nach dem Katalysator mit Kühler + 1,4 Vol.-% Wasserdampf
- 6 nach dem Katalysator mit Kühler + 2,7 Vol.-% Wasserdampf
- 7 nach dem Katalysator mit Kühler + 2,7 Vol.-% Wasserdampf
- 8 nach dem Katalysator mit Kühler
- 9 nach dem Katalysator mit Kühler + 5,3 Vol.-% Wasserdampf

Betriebsbedingungen:

NO_x , Propan, Sauerstoff (18 – 20 Vol.-%)
 T_{Kat} 270 °C
 Volumenstrom 75 l/min
 Monolith 350/5,5 halbe Länge
 Katalysator Hombifine N

- 10 nach dem Katalysator mit Kühler
- 11 nach dem Katalysator mit Kühler + 7,6 Vol.-% Wasserdampf
- 12 nach dem Katalysator mit Kühler

Wasserschichten an die TiO_2 -Oberfläche gelangen, wodurch die Totaloxidation stark gehemmt oder vollständig unterbunden werden würde. Dies widerspricht den experimentellen Daten.

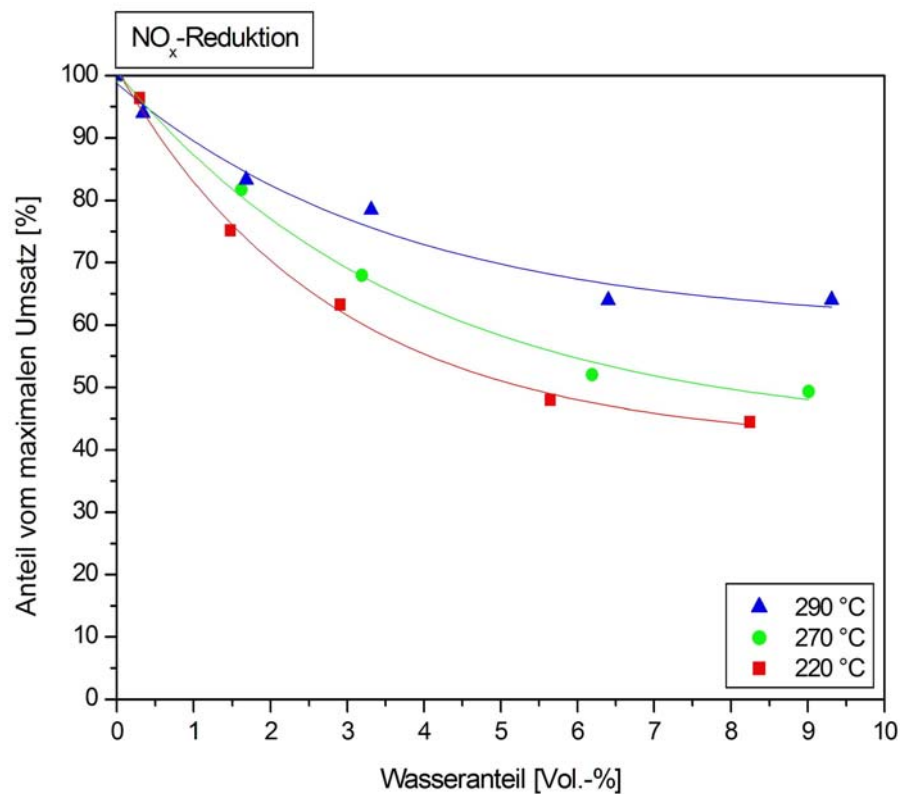


Abbildung 70: Abnahme des NO_x -Umsatzes in Abhängigkeit vom Wassergehalt. Auftragung für verschiedene Temperaturen.

Um mehr Informationen zu bekommen, die eventuell zu einem Erklärungsansatz für das beobachtete Verhalten führen, werden mehrere Messungen mit unterschiedlichen Katalysator-temperaturen und Wasseranteilen durchgeführt. Das Katalysatorverhalten bei unterschiedlichen Temperaturen gleicht im zeitlichen Verlauf den in Abbildung 68 und 69 dargestellten Kurven und wird daher nicht mehr im einzelnen besprochen.

In Abbildung 70 ist die Abnahme des NO_x -Umsatzes in Abhängigkeit des Wassergehalts für die Messungen mit verschiedenen Katalysator-temperaturen aufgetragen. Die dazugehörigen Zahlenwerte befinden sich in Tabelle A2.2 im Anhang. Um den Vergleich von Katalysatoren mit unterschiedlicher Qualität zu ermöglichen, werden die Werte auf den maximalen Umsatz des beschichteten Monolithen normiert. Angegeben ist in der Darstellung der Prozentsatz des Umsatzes, den der Katalysator unter idealisierten Bedingungen bei der betrachteten Temperatur zeigt. Unter idealisierten Bedingungen bedeutet in diesem Fall: System Propan/ NO / O_2 (18 – 20 Vol.-%), 75 l/min, kein Wasser.

Zu erkennen ist das Absinken des NO_x -Umsatzes bei einer Temperatur von 290 °C und 9,5 Vol.-% auf 65 % des maximalen Umsatzes. Für Temperaturen an der Katalysatoroberfläche von 270 °C beträgt der Wert noch 50 %, und für 220 °C fällt er bis auf 45 % ab. Im

betrachteten Bereich zeigen alle drei Messungen, dass der Umsatz trotz steigender Wasseranteile einem maximalen Wert entgegenstrebt. Dieser ist um so größer, desto höher die Oberflächentemperatur des Katalysators ist.

Ein ganz ähnliches Bild erhält man für die Auftragung des Propan-Umsatzes in Abhängigkeit vom Wassergehalt für verschiedene Temperaturen. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu bekommen, werden auch hier die Werte für den Umsatz auf den maximalen Umsatz des jeweiligen Katalysators unter idealisierten Bedingungen bezogen.

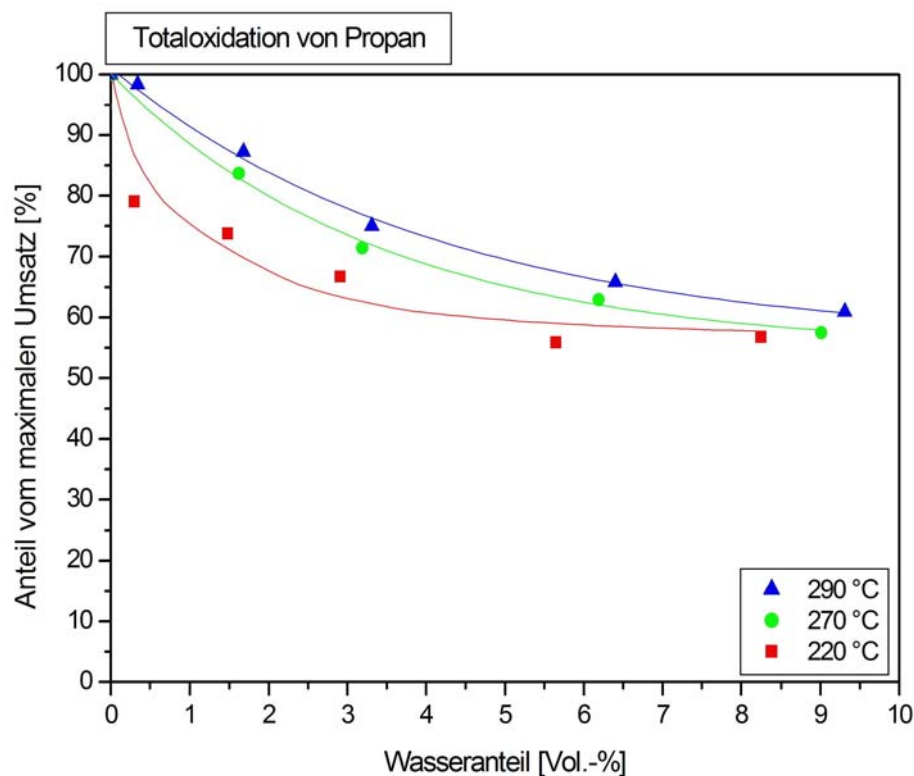


Abbildung 71: Abnahme des Propan-Umsatzes in Abhängigkeit vom Wassergehalt. Auftragung für verschiedene Temperaturen.

Das Bild, das sich ergibt, ähnelt stark den Ergebnissen in Abbildung 70 für den Stickoxid-Umsatz. Auch in diesem Fall gehen die Umsätze für steigende Feuchtigkeitsanteile zurück und streben im betrachteten Bereich einen konstanten Wert an. Dieser liegt für 290 °C Katalysatortemperatur bei 62 %, für 270 °C bei 60 % und für 220 °C bei 58 %.

Deutlich spiegelt sich die geringere Empfindlichkeit der Propan-Oxidation verglichen mit der Stickoxid-Reduktion gegenüber steigenden Wasserkonzentrationen in den Messergebnissen wieder. Die Umsätze fallen nicht so schnell. Die konstanten Grenzwerte liegen höher. Auch scheinen sich unterschiedliche Katalysatortemperaturen weniger stark bemerkbar zu machen, denn die Umsatz-Grenzwerte liegen relativ dicht beieinander.

Wasser verringert die Katalysatoraktivität für die NO_x -Reduktion maximal um 50 % und für die Propan-Oxidation maximal um 40 %. Oberhalb von 5,5 Vol.-% Wasser im Reaktionsgas ändert sich das Umsatzverhalten nicht mehr.

Es muss deshalb einen Faktor geben, der den Wassereinfluss limitiert. Ein Erklärungsansatz wäre die Annahme, dass Wasser an besonderen Plätzen, an denen es relativ fest gebunden wird und deren Anzahl begrenzt ist, adsorbiert wird. Diese Plätze werden von NO_2 ebenfalls bevorzugt und spielen für die Stickoxide-Reduktion eine wichtige Rolle. Es entsteht eine Konkurrenz zwischen den beiden polaren Spezies und der Umsatz der NO_x -Reduktion sinkt mit steigendem Wasseranteil. Stimmt diese Annahme, wären bei einem steigenden Wassergehalt irgendwann alle Plätze durch Wasser belegt und die NO_x -Reduktion würde unterbrochen werden. Da dies nicht der Fall ist, müssen zusätzlich noch anders strukturierte aktive Plätze existieren, an denen die NO_x -Reduktion ablaufen kann, Wasser aber nicht adsorbiert wird. Ähnlich sind die Überlegungen bezüglich der Totaloxidation von Propan.

Es ist bekannt, dass der größte Anteil der Kohlenwasserstoffverbrennung über chemisorbierten Sauerstoff nach Gleichung 3.35 verläuft. Dieser Weg wird wahrscheinlich gar nicht oder nur wenig durch Wasser beeinflusst.

Anders die Oxidation von Propan durch an Fehlstellen adsorbiertes NO_2 , wie sie in Abbildung 28 vorgestellt wurde (vgl. Kapitel 3.3.3.4). Bei diesem Mechanismus wirkt sich die Konkurrenz zwischen Wasser und Stickstoffdioxid hindernd aus und es wird weniger Propan oxidiert. Aus diesem Grund ist die Abnahme des Umsatzes bei Kohlenwasserstoffen weniger deutlich als bei der NO_x -Reduktion.

Ob dieser Ansatz richtig ist und welcher Art die Unterschiede der aktiven Plätze sein können, ob sie räumlicher oder elektronischer Natur sind, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich Wasser in den für Dieselabgase typischen Volumenanteilen von 4 bis 9 Vol.-% hindernd auf die photokatalytische NO_x -Reduktion zu N_2 als auch auf die Totaloxidation von Propan auswirkt. Allerdings ist dieser Effekt beschränkt, so dass die Reaktionen nicht vollständig zum Erliegen kommen. Es findet aber eine deutliche Minderung des Umsatzes von 50 % für die Stickoxid-Reduktion und rund 40 % für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen statt. Die Gründe dafür sind nicht eindeutig geklärt.

5.2.2 Die Auswirkungen von Aceton auf die NO_x-Reduktion zu N₂

Aldehyd- und Keton-Emissionen werden in der Abgasnachbehandlung nicht separat betrachtet, sondern zusammen mit den anderen Kohlenwasserstoffen unter der Abkürzung HCD zusammengefasst (vgl. Kapitel 3.1.2.1). Sie machen zwischen 30 und 50 % des gesamten HCD aus. Der HCD-Anteil im realen Dieselasgas ist relativ klein und liegt bei den Untersuchungen am Motorprüfstand zwischen 40 und 120 ppm je nach Betriebspunkt. Daraus folgt, dass der Anteil der Aldehyde und Ketone im Abgasstrom nur zwischen 12 ppm und 60 ppm beträgt. Das häufigste Aldehyd im Abgas ist Formaldehyd und das wichtigste Keton ist Aceton. Obwohl nur in geringen Mengen vorhanden, gelten Formaldehyd und Aceton als ernst zunehmende Luftschadstoffe.

An Titandioxid lassen sich beide schnell und ohne weitere Zwischenprodukte zu CO und CO₂ oxidieren. Als Oxidationsmittel fungiert dabei auf der Titandioxidoberfläche aktivierten Sauerstoff. Wird nicht genug Sauerstoff aus der Atmosphäre nachgeliefert, läuft die Reaktion mit dem Gittersauerstoff des Titandioxids weiter. Dies geht solange, bis der verfügbare Gittersauerstoff aufgebraucht und die TiO₂-Oberfläche reduziert ist. Da die Rückläufer vom Motorprüfstand die typische Braunfärbung reduzierter Titandioxid-Oberflächen aufweisen, muss in Betracht gezogen werden, dass Ketone und Aldehyde zumindest an der Reduktion beteiligt sind. Um die Auswirkungen von Aldehyden und Ketone auf den Verlauf der photokatalytischen NO_x-Reduktion und der Totaloxidation von Propan zu überprüfen, werden eine Reihe von Messungen unter Eindosierung von Aceton mit unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt.

Der Ablauf der Messungen ist dabei vergleichbar mit der Durchführung der in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Versuche. Die Ergebnisse sollen wieder anhand eines Beispiels erläutert werden. Die zu den Grafiken gehörenden Zahlenwerte können der Tabelle A2.3 im Anhang entnommen werden.

Zuerst werden der NO_x-, CO, CO₂ und der Propan-Gehalt sowie die Konzentrationen an Aceton und Propen im Zulauf bestimmt. Letzteres gelangt zusammen mit dem Propan ins Reaktionsgemisch. Der Grund ist ein Wechsel von sehr reinem Propan 3.5 zu technischen Propan, der aus wirtschaftlichen Gründen vollzogen wird. Dabei ergibt sich für die Untersuchungen kein Nachteil.

Anschließend erfolgt die Bestimmung der Komponenten-Konzentrationen im Reaktionsgemisch hinter dem Katalysator (Abbildung 72, 2). Aus den so erhaltenen Konzentrationen lassen sich die Umsätze der einzelnen Komponenten berechnen, wobei man für die photokatalytische NO_x -Reduktion zu Stickstoff einen Wert von 14 % erhält.

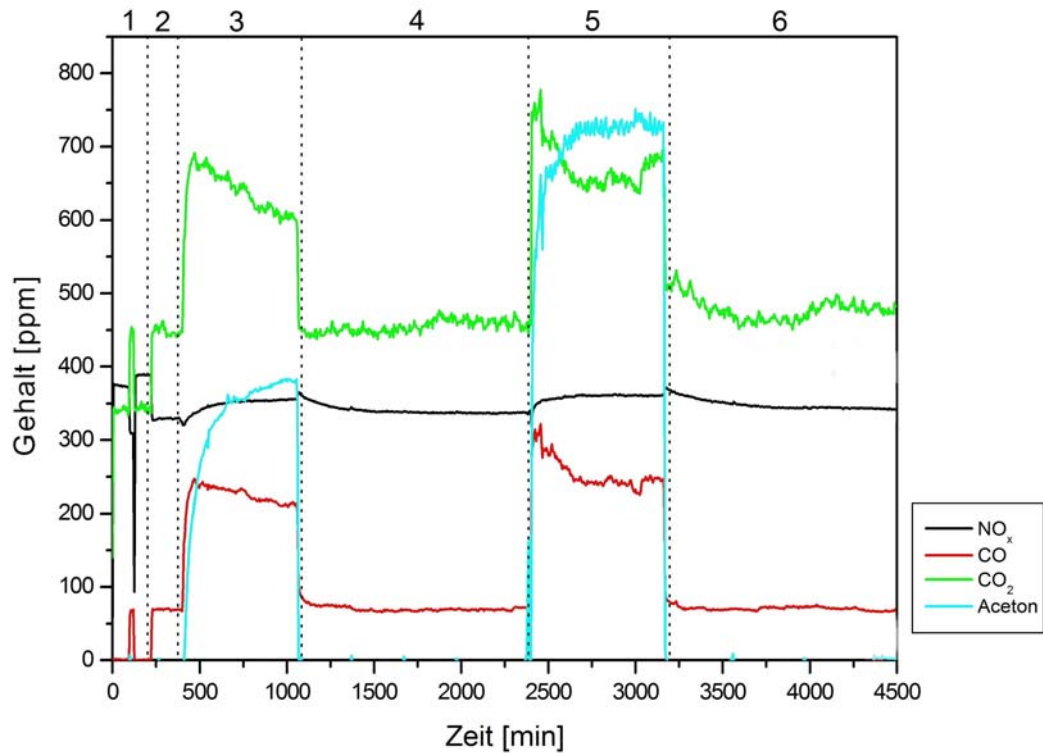


Abbildung 72: Zeitlicher Verlauf des NO_x -, CO -, CO_2 - und Aceton-Gehaltes bei einem $\frac{1}{2}$ Monolithen mit Zudosierung unterschiedlicher Aceton-Konzentrationen.

- 1 Vor Katalysator (Bypass)
- 2 nach dem Katalysator
- 3 nach dem Katalysator
+ 480 ppm Aceton
- 4 nach dem Katalysator
- 5 nach dem Katalysator
+ 900 ppm Aceton
- 6 nach dem Katalysator

Betriebsbedingungen:

NO_x , Propan, Sauerstoff (18 – 20 Vol.-%)
 T_{Kat} 300 °C
 Volumenstrom 75 l/min
 Monolith 350/5,5 halbe Länge
 Katalysator Hombifine N

Im nächsten Schritt erfolgt die Zugabe von 480 ppm Aceton. Mit Beginn der Zugabe, steigen der CO - und CO_2 -Gehalt sprunghaft in die Höhe. Bildet man die Kohlenstoffbilanz, so entstehen auf der einen Seite 474 ppm Kohlendioxid und Kohlenmonoxid, während auf der anderen Seite 10 ppm Propen, 40 ppm Propan und 100 ppm Aceton oxidiert werden, was einer Menge von 450 ppm C1 entspricht. Damit sind die beiden Seiten unter Berücksichtigung der Schwankungen des CO_2 -Anteils in der Druckluft ausgeglichen. Somit scheint geklärt, dass die in diesem Schritt gebildeten Mengen an Kohlenmonoxid und -dioxid aus den Oxidationen

der Kohlenwasserstoffe Propan, Propen und Aceton stammen. Vergleicht man den Konzentrationsverlauf des Aceton-Gehalts mit dem Verlauf der CO_2 -Kurve, so erkennt man, dass der Aceton-Gehalt langsam über 700 Minuten sein Maximum erreicht, während die CO_2 -Kurve im gleichen Zeitraum von einem Maximum auf einen deutlich niedrigeren konstanten Wert fällt. Es wird also zu Beginn der Zugabe mehr Aceton verbrannt, wodurch der Aceton-Gehalt im Ablauf klein und der CO_2 -Gehalt hoch ist. Mit zunehmender Zeit wird immer weniger Aceton oxidiert, so dass seine Konzentration im Ablauf bis auf einen konstanten Wert steigt.

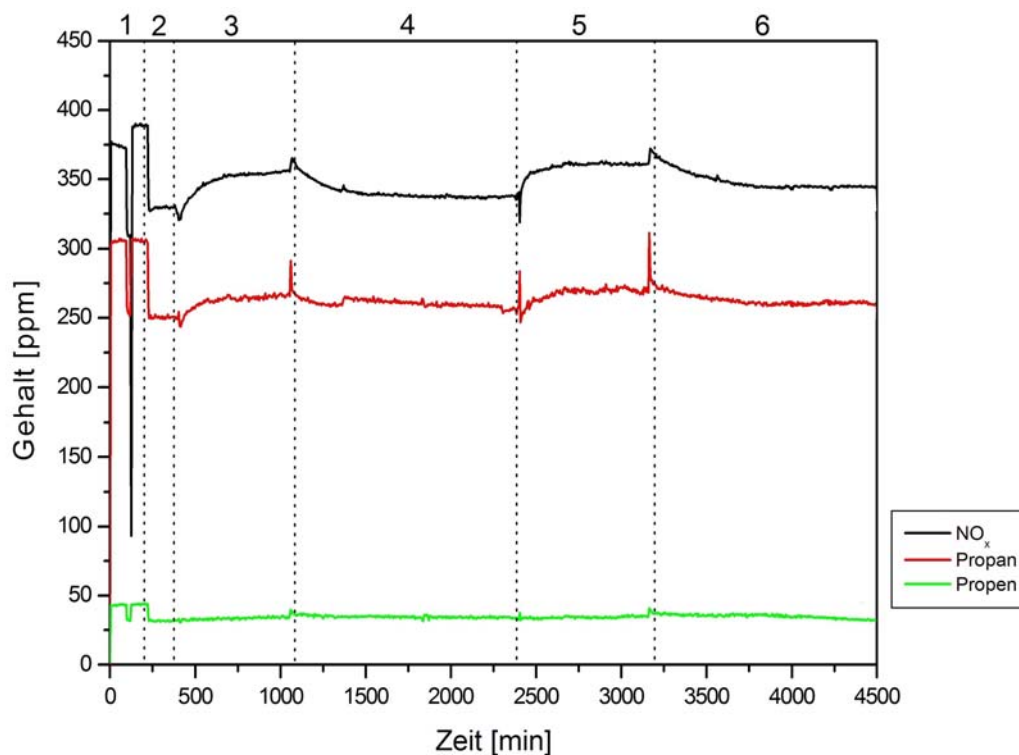


Abbildung 73: Zeitlicher Verlauf des NO_x -, CO -, CO_2 - und Aceton-Gehaltes bei einem $\frac{1}{2}$ Monolithen mit Zudosierung unterschiedlicher Aceton-Konzentrationen.

- 1 Vor Katalysator (Bypass)
- 2 nach dem Katalysator
- 3 nach dem Katalysator
+ 480 ppm Aceton
- 4 nach dem Katalysator
+ 900 ppm Aceton
- 5 nach dem Katalysator
+ 900 ppm Aceton
- 6 nach dem Katalysator

Betriebsbedingungen:

NO_x , Propan, Sauerstoff (18 – 20 Vol.-%)
 T_{Kat} 300 °C
 Volumenstrom 75 l/min
 Monolith 350/5,5 halbe Länge
 Katalysator Hombifine N

Die Oxidation kommt aber nicht vollständig zum Erliegen. Zu erwarten ist solch ein Verhalten bei einer partiellen langsam voranschreitenden Desaktivierung der Katalysatoroberfläche durch z. B. Entzug von Gittersauerstoff.

Mit der Zugabe von Aceton beginnen die Umsätze an NO_x und Propan zu sinken (vgl. Abbildung 73, 3) und die Konzentrationen der beiden Komponenten im Ablauf nehmen langsam zu. Nach etwa 350 bis 400 Minuten bleibt der Gehalt im Ablauf konstant und der Umsatz der NO_x -Reduktion ist von 14 % auf 8,5 % gefallen, während im gleichen Zeitraum der Umsatz der Propan-Oxidation von 18 % auf 13 % sinkt. Die Oxidation von Propen bleibt hingegen nahezu unbeeinflusst. Die Kurvenformen des NO_x - und des Propan-Gehaltes weisen große Ähnlichkeiten auf, so dass die Vermutung eines direkten Zusammenhangs nahe legt.

In Abbildung 74 sind die Kurvenverläufe für die Konzentrationen an NO -, NO_2 -, NO_x - und N_2O für die gleiche Messung dargestellt.

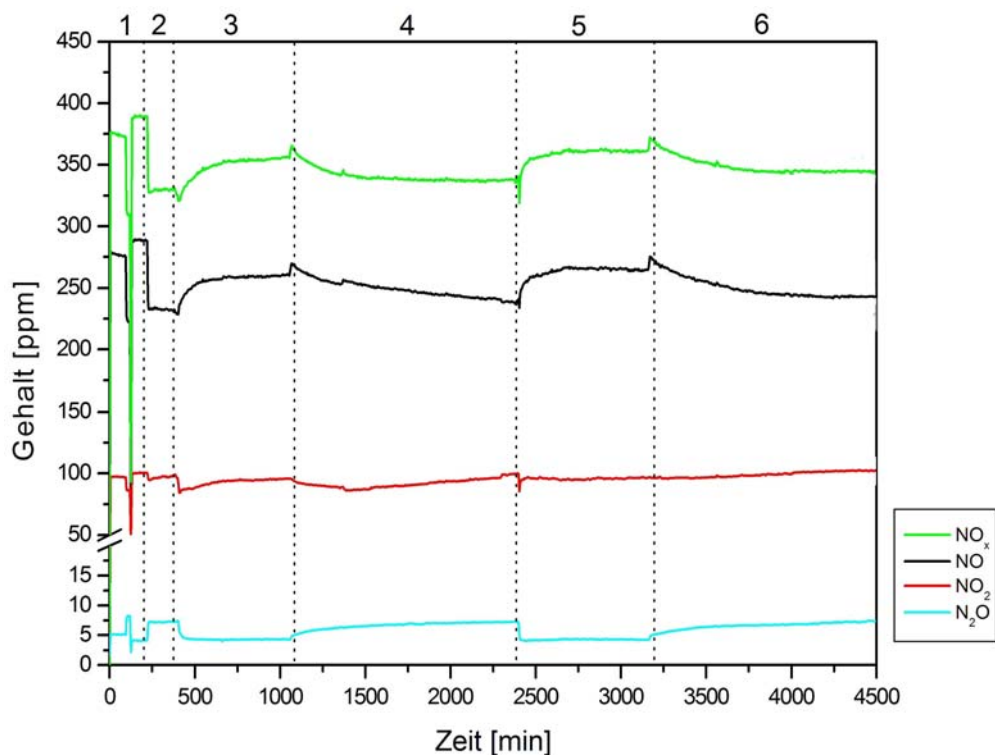


Abbildung 74: Zeitlicher Verlauf des NO_x -, NO -, NO_2 - und N_2O -Gehaltes bei einem $\frac{1}{2}$ Monolithen mit Zudosierung unterschiedlicher Aceton-Konzentrationen.

- 1 Vor Katalysator (Bypass)
- 2 nach dem Katalysator
- 3 nach dem Katalysator
+ 480 ppm Aceton
- 4 nach dem Katalysator
- 5 nach dem Katalysator
+ 900 ppm Aceton
- 6 nach dem Katalysator

Betriebsbedingungen:

NO_x , Propan, Sauerstoff (18 – 20 Vol.-%)
 T_{Kat} 300 °C
 Volumenstrom 75 l/min
 Monolith 350/5,5 halbe Länge
 Katalysator Hombifine N

Die N_2O -Bildung unterbleibt in Gegenwart großer Mengen Aceton und auch der Verbrauch an Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid geht deutlich zurück, wodurch deren Anteile im Ablauf steigen. Dabei verhalten sich NO_x -, NO - und NO_2 -Gehalt ähnlich, wenn auch die Konzentrationen des letzteren nur in einem sehr geringen Bereich schwanken und die Änderungen dadurch nur schwer zu erkennen sind. Dies wurde schon häufiger bei vorangegangenen Messungen beobachtet und ist ein Zeichen dafür, dass die Bildung von Stickstoffdioxid aus NO schneller verläuft als die photokatalytische Reduktion zu N_2 oder N_2O .

Fasst man die Beobachtungen zusammen, so scheint es wahrscheinlich, dass das zugegebene Aceton sehr schnell auf der Titandioxidoberfläche adsorbiert und sofort oxidiert wird. Wahrscheinlich ist an diesem Schritt auch NO_2 beteiligt, weshalb sein Gehalt im Ablauf auch kurzzeitig sinkt. Die anschließende relativ langsam verlaufende Steigung des NO_x -Gehaltes im Abgas hinter dem Katalysator könnte mehrere Gründe haben. Zuerst wäre eine Konkurrenz um Adsorptionsplätze zwischen NO_2 und Aceton denkbar. Möglich wäre aber auch die Vernichtung von aktiven Plätzen für die Stickoxid-Reduktion durch das aggressive Oxidationsverhalten von Aceton, denn an reduzierten Titandioxid-Oberflächen ist keine Photokatalyse mehr möglich. In beiden Fällen würde auch die Propan-Oxidation vermindert werden. Nach einer gewissen Zeit verändern sich die Umsätze nicht mehr, und die Konzentrationen im Ablauf nehmen konstante Werte an. Es scheint sich ein Gleichgewicht zwischen Reduktionsverhalten des Acetons und der Regenerationsfähigkeit der Katalysatoroberfläche auszubilden. Sobald die Aceton-Zufuhr unterbrochen wird, steigen die Umsätze langsam wieder an und erreichen nach ca. 25 Stunden wieder ihren ursprünglichen Wert vor der Aceton-Zugabe.

Bedenkt man den Zeitrahmen, den das System braucht, um nach Beginn bzw. Ende der Aceton-Zugabe wieder konstante Gleichgewichtswerte anzunehmen, scheinen Umsatzrückgänge aufgrund einer Konkurrenz um Adsorptionsplätze eher unwahrscheinlich. Solche Eingriffe ins Gleichgewicht werden meist schnell durch das System beantwortet, wie es bei der Zugabe von Wasserdampf der Fall ist. Vielmehr wird der Rückgang der NO_x -Reduktion eine Folge der teilweise reduzierten Titandioxid-Oberfläche sein, die dadurch ihre Aktivität verliert. Untermauert wird dies auch durch das Aussehen der Monolithen, die für Langzeitversuche mit Zudosierung von Aceton genutzt wurden. Diese zeigen alle die typischen Braunfärbungen reduzierter Titandioxid-Oberflächen (vgl. Abbildung 75).

Zusammenfassend ist festzustellen, dass große Mengen Aceton die Katalysatoroberfläche reduziert und somit zu einer Verminderung der Stickoxid-Reduktion und Propan-Oxidation führt. Das Reaktionsgleichgewicht, welches sich dabei einstellt, ist stark abhängig von den

Betriebsbedingungen des Systems. Ist der Sauerstoffgehalt hoch, bildet sich ein Gleichgewicht zwischen Regeneration und Reduktion der Katalysatoroberfläche aus, wodurch das System nicht vollständig photokatalytisch inaktiv wird, sondern weiterhin auf einem niedrigeren Niveau arbeitet. Die Änderungen sind reversibel, so dass es zu einer Ausheilung des Katalysators kommt, sobald die Aceton-Zufuhr unterbleibt.

Der bei den hier durchgeführten Untersuchungen eingestellte Aceton-Gehalt ist um einen Faktor von mindestens 8 und im Extremfall sogar um den Faktor 75 größer als die in einem Diesellabgas vorhandenen Aldehyd- und Keton-Konzentrationen. Gleichzeitig unterscheiden



Abbildung 75: Ein frisch beschichteter Monolith (rechts) im Vergleich zu einem Monolithen, der für einen Langzeitversuch mit Aceton-Zugabe in großen Mengen genutzt wurde.

sich synthetisches und reales Abgas im Sauerstoffgehalt nur um den Faktor 2 bis 4. Dies lässt den Schluss zu, dass die geringen Mengen an Aldehyden- und Ketonen nicht ausreichen, um für eine Desaktivierung des Photokatalysators bei den Messungen am Motorprüfstand zu sorgen. Vielmehr ist anzunehmen, dass sie als partiell oxidierte Produkte besonders leicht weiter oxidiert werden, und deshalb gute Reduktionsmittel sind. Sie sollten also in geringen Mengen, die nicht ausreichen die Titandioxid-Ober-

fläche zu reduzieren, förderlich für die NO_x -Reduktion zu sein. Dies würde auch erklären, warum der NO_2 -Gehalt in der Anfangsphase der Aceton-Zugabe zunächst deutlich sinkt (vgl. Abbildung 74, 3). Gestützt wird diese Annahme durch Ergebnisse aus Kapitel 5.2.3.2.

5.2.3 Auswirkungen geringer Propan-Gehalte und hohen NO_x -Konzentrationen auf die NO_x -Reduktion zu N_2

Die Kohlenwasserstoff-Konzentrationen im realen Abgas sind mit 40 bis 120 ppm relativ klein. Es stellt sich somit die Frage, ob genügend Reduktionsmittel vorhanden ist, um die NO_x -Reduktion zu N_2 effektiv durchführen zu können.

Auf der anderen Seite sind die Stickoxide-Gehalte verglichen mit den Laborbedingungen sehr hoch und liegen zwischen 200 und 1300 ppm. Hohe NO_x -Konzentrationen wirken sich aber störend auf die Stickoxid-Reduktion aus, denn sie fördern zum einen die Ausheilung von Fehlstellen (vgl. Abbildung 28, Schritt 2) und zum anderen kommt es unter bestimmten Umständen zum Ausbilden einer NO_3 -Schicht auf der Katalysatoroberfläche, die deaktivierend wirkt [18].

5.2.3.1 Einfluss steigender Propan-Konzentrationen auf die NO_x -Reduktion in Gegenwart hoher Stickoxid-Konzentrationen.

Es soll an dieser Stelle überprüft werden, wie sich eine Kombination aus beiden, ein Mangel an Reduktionsmittel verbunden mit einem großen Überschuss an Stickoxiden, auf die Stickoxid-Reduktion auswirkt. Dazu wird ein Monolith ausgewählt, der in einem Vorversuch, der unter Laborbedingungen mit rund 300 ppm NO und 300 ppm Propan bei ansonsten gleichen Bedingungen durchgeführt wurde, einen NO_x -Umsatz von 25 % leistet. Anschließend wird am Synthesegasmessplatz ein Volumenstrom von 75 l/min eingestellt. Betrieben wird die Anlage immer mit zwei Lampen. Die Temperatur am Katalysator beträgt 310 °C. Flüssigkeiten werden nicht zudosiert.

Bestimmt werden jeweils die Zulauf- und Ablauf-Konzentrationen bei unterschiedlichen Propan-Konzentrationen. Die zugehörigen Zahlenwerte sind in Tabelle A2.4 aufgelistet. Der zeitliche Verlauf solch einer Messung ist in Abbildung 76 dargestellt.

Im ersten Schritt wird zunächst ein Reaktionsgemisch mit 518 ppm NO_x und 50 ppm Kohlenwasserstoffe (44 ppm Propan, 6 ppm Propen) eingestellt. Dies entspricht den Konzentrationen, wie sie in einem Dieselabgas bei mittlerer Last zu finden sind. Allerdings treten große Unterschiede im NO zu NO_2 -Verhältnis zwischen synthetischen und realem Abgas auf. Dieses liegt im Dieselabgas weit auf Seiten von NO, so dass nur wenig NO_2 vorhanden ist. Unter diesen Bedingungen ist der Umsatz der NO_x -Reduktion zu N_2 äußerst gering und beträgt nur

knapp 2 %. Mit zunehmender Kohlenwasserstoff-Konzentration im Zulauf steigen die NO_x -Umsätze langsam an und erreichen bei einem Propan-Gehalt von 296 ppm ein Maximum von 8%. Somit ist festzustellen, dass die Umsätze trotz ausreichender Kohlenwasserstoff-Anteile im Abgas in Gegenwart großer Mengen NO_x äußerst gering sind.

Bei den Kohlenwasserstoffen verhält es sich etwas anders. Hier ist der Umsatz mit 18 % zu Beginn der Messung deutlich größer. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass der größte Teil der Kohlenwasserstoffe durch auf der Oberfläche adsorbierten Sauerstoff oxidiert werden. Diese Reaktion verläuft unabhängig von der NO_x -Reduktion. Ebenfalls gut zu erkennen sind in die-

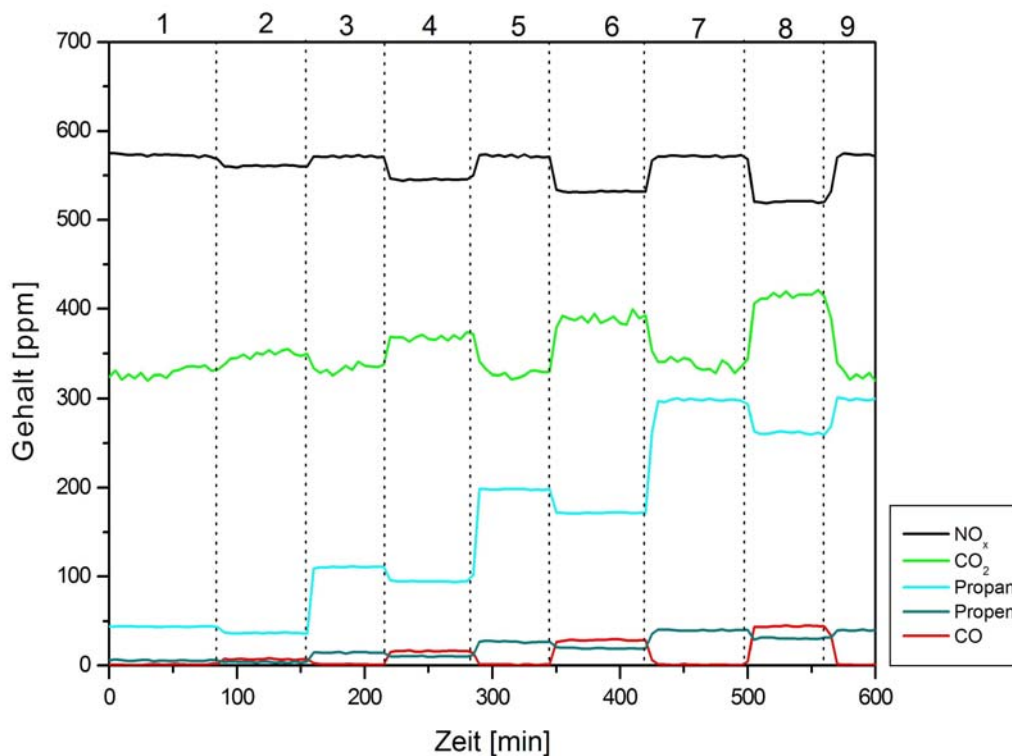


Abbildung 76: Zeitlicher Verlauf des NO_x -, CO -, CO_2 - und Propan-Gehaltes bei einem $\frac{1}{2}$ Monolithen mit unterschiedlichen Propan-Konzentrationen im Reaktionsgemisch.

- 1 Vor Katalysator / 44 ppm Propan
- 2 nach dem Katalysator / 44 ppm Propan
- 3 Vor Katalysator / 111 ppm Propan
- 4 nach dem Katalysator / 111 ppm Propan
- 5 Vor Katalysator / 198 ppm Propan
- 6 nach dem Katalysator / 198 ppm Propan
- 7 Vor Katalysator / 296 ppm Propan
- 8 nach dem Katalysator / 296 ppm Propan
- 9 Vor Katalysator / 296 ppm Propan

Betriebsbedingungen:

NO_x , Propan, Sauerstoff (18 – 20 Vol.-%)	
T_{Kat}	310 °C
Volumenstrom	75 l/min
Monolith	350/5,5 halbe Länge
Katalysator	Hombifine N

sem Beispiel die Abhängigkeit der CO - und CO_2 -Konzentrationen von der Propan-Oxidation. Aus diesem Grund ähneln sich die zeitlichen Verläufe aller Komponenten.

5.2.3.2 Verschiebung des NO zu NO₂-Verhältnisses durch einen vorgeschalteten Oxidationskatalysator.

Neben der hohen Konzentration an Stickoxiden im Dieselaabgas ist das Verhältnis von NO zu NO₂ sehr stark auf die Seite des NO verschoben. Beispielsweise finden sich bei Tests am Motorprüfstand [19] bei einem Gehalt von 548 ppm NO nur 27 ppm NO₂ im Abgas. Um dieses Verhältnis zu verschieben und damit eventuell die NO_x-Reduktion, besonders in der Startphase zu unterstützen ist der Einsatz eines vorgeschalteten Oxidationskatalysators mit einer Platinbeschichtung zu überlegen.

Zum Einsatz kommt ein mit 90 g/cm³ Platin beschichteter Monolith. Dieser wird in ein zusätzliches Gehäuse in die Zuleitung zum Photokatalysator eingebaut (vgl. Abbildung 52 und 53). Er ist separat beheizbar und verfügt über einen Temperatursensor innerhalb des monolithischen Trägers. Vor dem Oxidationskatalysator wird eine zusätzliche Leitung zur Analytik installiert, um die Bestimmung der Zulauf-Konzentrationen zu ermöglichen. Weiterhin verfügt das Gehäuse über eine Zuleitung hinter dem Wabenkörper, die über einen Massendurchflussregler mit einer Propan-Druckgasflasche verbunden ist. Diese erlaubt bei Bedarf die Zuführung von Kohlenwasserstoffen in das Reaktionsgasgemisch hinter dem Platin-Katalysator. Da dieser nicht nur NO zu NO₂ oxidiert, sondern auch ganz hervorragend Kohlenwasserstoffe verbrennt, kann diese Leitung genutzt werden, um bei Bedarf zusätzliches Reduktionsmittel hinter dem Oxidationskatalysator dem Reaktionsgemisch zuzuführen.

Zunächst werden einige Vorversuche unter Standardbedingungen, d. h. 300 ppm NO_x, 300 ppm Propan mit 18 – 20 Vol.-% Sauerstoff, durchgeführt. Sie zeigen, dass der Platin-Katalysator bei einer Betriebstemperatur von 250 °C und einem Volumenstrom von 75 l/min das NO-NO₂-Verhältnis von 2,8:1 auf 1,2:1 verschieben. Eine Verbrennung von Propan wird nicht beobachtet, während die geringen Mengen Propan (35 bis 40 ppm im Zulauf) vollständig oxidiert werden. Diese Beobachtung macht die Zudosierung von Kohlenwasserstoffen hinter dem Platin-Katalysator zunächst überflüssig.

Eine Steigerung des Umsatzes der NO_x-Reduktion zu N₂ wird nicht gemessen. Dies wurde unter diesen Bedingungen auch nicht erwartet, denn der Photokatalysator ist unter Standardbedingungen sehr gut in der Lage, die NO-Oxidation selbst durchzuführen, so dass das Gleichgewicht zwischen Stickstoffmonoxid und -dioxid keinen Einfluss auf die NO_x-Reduktion hat [17]. Interessant könnten die oxidativen Eigenschaften des Platin-Katalysator dann werden, wenn aus irgendwelchen Gründen die Oxidationsfähigkeit des Photokatalysators ein-

geschränkt ist, so dass nicht genügend NO_2 zur Verfügung gestellt wird.

Zur Überprüfung dieses Ansatzes wird eine Messung bei hohem NO_x -Gehalt und einer geringen Propan- und Propen-Konzentration durchgeführt. Zusätzlich soll die Zudosierung einer geringen Menge Aceton erfolgen.

Die Temperatur am Photokatalysator beträgt 310 °C und die am Platin-Katalysator 250 °C . Der Volumenstrom wird auf 75 l/min eingestellt. Die eingeregelterte Menge NO_x ist mit 730 ppm sehr hoch, während sich im Zulauf nur 50 ppm Kohlenwasserstoffe befinden. In den Abbildungen 77 und 78 ist der zeitliche Verlauf der Messung für die unterschiedlichen Komponenten dargestellt.

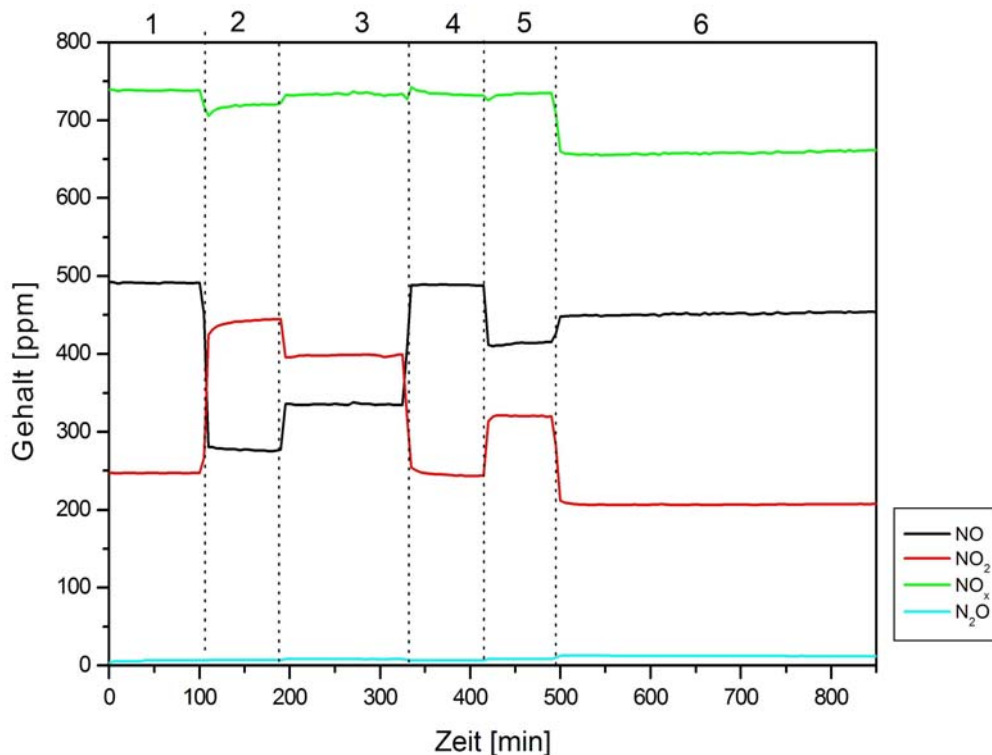


Abbildung 77: Zeitlicher Verlauf des NO_x -, NO -, NO_2 - und N_2O -Gehaltes bei einem $\frac{1}{2}$ Monolithen mit vorgeschaltetem Oxidationskatalysator und Aceton im Reaktionsgemisch.

		Betriebsbedingungen:
1	Vor Katalysator (Oxi- und Photokatalysator)	NO_x , Propan, Sauerstoff (18 – 20 Vol.-%)
2	nach Oxidationskatalysator	T_{Kat} 310 °C
3	nach Photokatalysator	Volumenstrom 75 l/min
4	Vor Katalysator (Oxi- und Photokatalysator) + 112 ppm Aceton	Monolith $350/5,5$ halbe Länge
5	nach Oxidationskatalysator + 112 ppm Aceton	Katalysator <i>Hombifine N</i>
6	nach Photokatalysator + 112 ppm Aceton	

Zur Einstellung des Reaktionsgemisches werden als erstes die Zulauf-Konzentrationen vor dem Oxidationskatalysator bestimmt (Abbildung 77 und 78, 1). Anschließend erfolgt die Aufnahme der Konzentrationen zwischen Oxidation- und Photokatalysator (2). Der Vergleich der beiden Abschnitte offenbart die Veränderungen, die der Oxidationskatalysator auf die Zusammensetzung des synthetischen Abgases hat. Deutlich zu erkennen ist in Abbildung 77 die Verschiebung des NO zu NO₂ Gleichgewichts zugunsten von NO₂. Eine Verbrauch an Stickoxiden findet nicht statt.

Nun werden die Ablauf-Konzentrationen nach dem Photokatalysator bestimmt, wobei sich das Ergebnis aus Kapitel 5.2.3.2 wiederholt, d. h. es tritt bei hohen Stickoxid- und geringen Kohlenwasserstoff-Konzentrationen kein Umsatz für die NO_x-Reduktion auf. Einzig eine

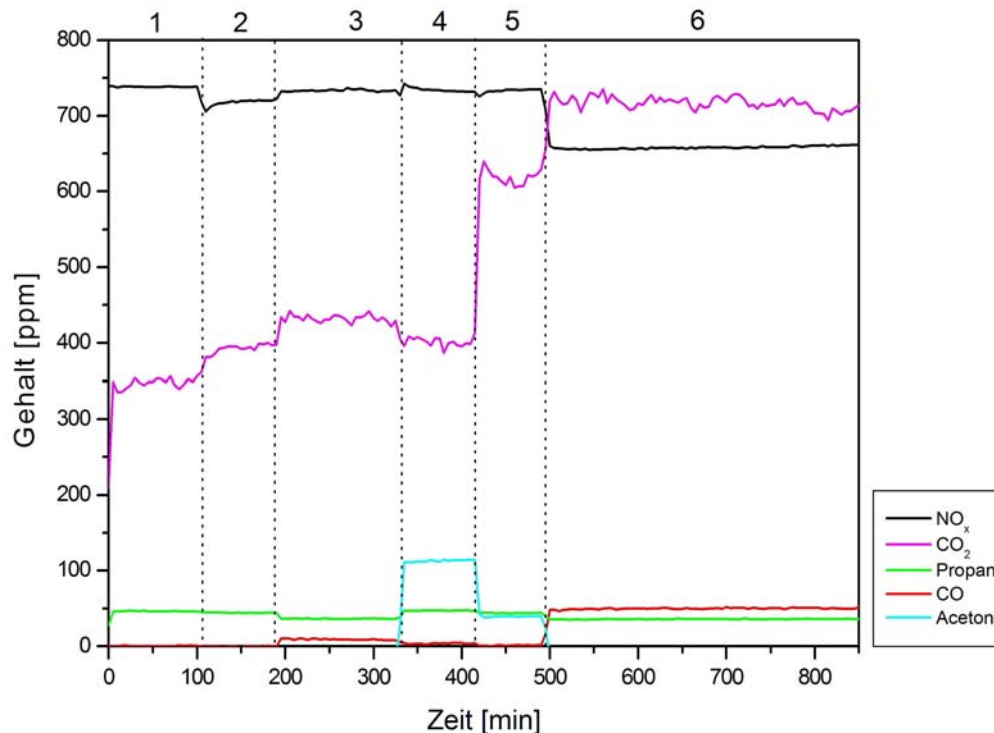


Abbildung 78: Zeitlicher Verlauf des NO_x-, Propan-, CO-, CO₂- und Aceton-Gehaltes bei einem 1/2 Monolithen mit vorgeschalteten Oxidationskatalysator und Aceton im Reaktionsgemisch.

- 1 Vor Katalysator (Oxi- und Photokatalysator)
- 2 nach Oxidationskatalysator
- 3 nach Photokatalysator
- 4 Vor Katalysator (Oxi- und Photokatalysator)
+ 112 ppm Aceton
- 5 nach Oxidationskatalysator
+ 112 ppm Aceton
- 6 nach Photokatalysator
+ 112 ppm Aceton

Betriebsbedingungen:

- NO_x, Propan, Sauerstoff (18 – 20 Vol.-%)
*T*_{Kat} 310 °C
 Volumenstrom 75 l/min
 Monolith 350/5,5 halbe Länge
 Katalysator Hombifine N

geringe Oxidation der Kohlenwasserstoffe mit einem Umsatz von 5 % ist nachzuweisen. Eine Verschiebung des Stickoxid-Gleichgewichts zugunsten von NO_2 zeigt in diesem Fall also keine positiven Auswirkungen auf den Umsatz.

Im darauf folgenden Schritt werden zusätzlich rund 112 ppm Aceton in das Reaktionsgemisch gegeben (4), die durch den Oxidationskatalysator bis auf 40 ppm fast vollständig zu CO_2 verbrannt werden (5). Werden im Anschluss die Konzentrationen im Ablauf des Photokatalysators bestimmt, lassen sich dort keine Aceton-Spuren mehr nachweisen. Stattdessen finden sich für Kohlendioxid und Kohlenmonoxid erhöhte Werte im Abgas. Da der Propan-Gehalt nach dem Photokatalysator unverändert zu den Konzentrationen im Zulauf ist, müssen die gebildeten Kohlenstoffoxide aus der Oxidation des Acetons stammen (6).

Interessanterweise stellt man im Ablauf, verglichen mit der Zulauf-Konzentration, eine Abnahme der NO_x -Konzentration fest, wobei der Umsatz mit 10 % unter den gegebenen Bedingungen deutlich ausfällt. Da zeitgleich auch etwas N_2O gebildet wird, liegt die Vermutung nahe, dass der NO_x -Abbau durch photokatalytische Reduktion stattfindet. Da die Propan-Konzentration konstant bleibt, kann nur das Aceton als Reduktionsmittel fungieren, wobei es selber zu CO und CO_2 oxidiert wird.

Das ist ein überraschendes Ergebnis. Ist es doch in den vorhergehenden Versuchen nicht gelungen, den Umsatz der NO_x -Reduktion in Gegenwart hoher Stickoxid-Konzentrationen durch Zugabe von bis zu 300 ppm Propan über 8 % zu steigern (vgl. 5.2.3.1). Es muss angenommen werden, dass Aceton als partiell oxidiertes Produkt leichter zu oxidieren ist und deshalb ein viel besseres Reduktionsmittel darstellt als unpolares Propan. Dementsprechend sind kleine Mengen Aldehyde und Ketone im Abgas für die photokatalytische Reduktion von Stickoxiden zu Stickstoff förderlich.

Der Ansatz, dem Photokatalysator einen Oxidationskatalysator vorzuschalten, um durch Verschiebung des NO_x -Gleichgewichts mehr NO_2 im Abgas zu haben und so einen höheren Umsatz bei der Stickoxid-Reduktion zu erreichen, führt nicht zum Ziel. Anhand der Untersuchungen von BREDEMAYER [17], der keine Abhängigkeit der Stickoxid-Reduktion von der Zusammensetzung der Stickoxide finden konnte, war dieses Ergebnis zu erwarten. Wie sich der gleiche Ansatz bei den Messungen am Motorprüfstand auswirken könnte, wo der Katalysator eventuell die Fähigkeit verloren hat, in ausreichender Menge NO zu NO_2 zu oxidieren, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht überprüft werden.

5.2.3.3 Zudosierung von Wasser in Anwesenheit großer Mengen NO_x und kleinen Kohlenwasserstoff-Konzentrationen

In einem weiteren Experiment wird der NO_x -Gehalt auf 550 ppm und der Propan-Gehalt auf 120 ppm eingeregelt. Die Propen-Konzentration beträgt in diesem Fall 17 ppm. Die eingestellten Kohlenwasserstoff-Konzentrationen entsprechen den am Motorprüfstand erreichten Maximalwerten. Um diese bei den Testläufen am Motorprüfstand erreichen zu können, musste zusätzlich Propan aus Druckgasflaschen in das Abgas des Motors gegeben werden. Die sonstigen Bedingungen gleichen denen aus dem vorangegangenen Beispiel. Die Temperatur am Katalysator beträgt 307 °C.

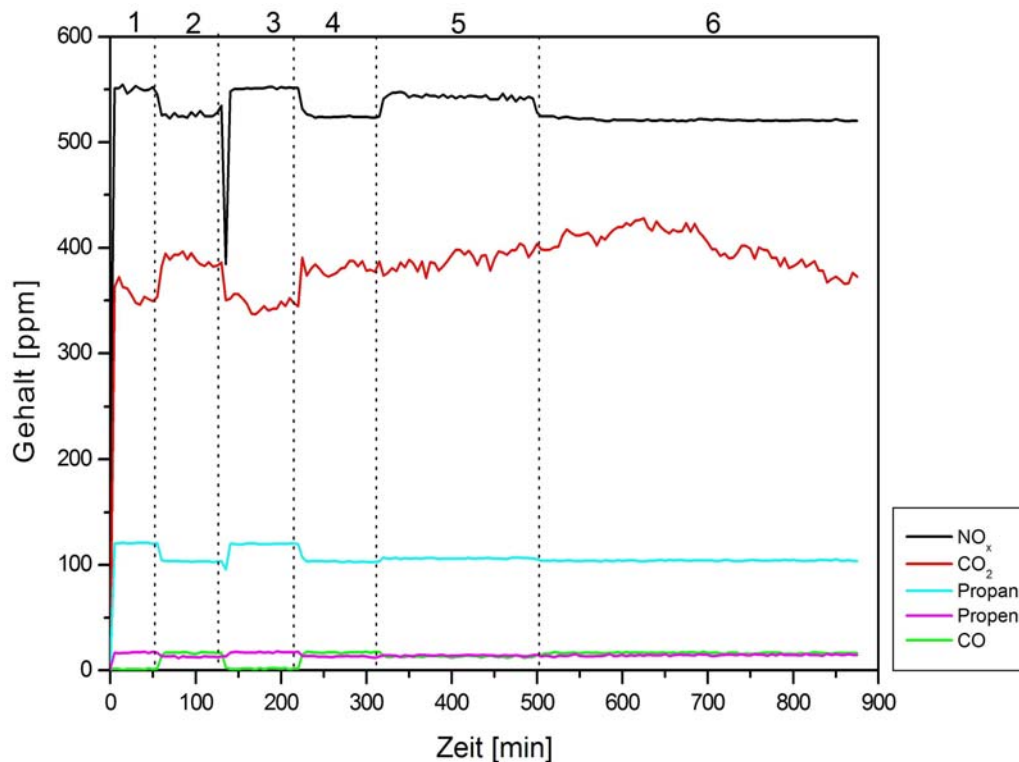


Abbildung 79: Zeitlicher Verlauf des NO_x -, CO -, CO_2 - und Propan-Gehaltes bei einem $\frac{1}{2}$ Monolithen mit 3,5 Vol.-% Wasser im Reaktionsgemisch.

- 1 Vor Katalysator
- 2 nach dem Katalysator
- 3 Vor Katalysator mit Kühler
- 4 nach dem Katalysator mit Kühler
- 5 nach dem Katalysator mit Kühler + 3,5 Vol.-% Wasser
- 6 nach dem Katalysator mit Kühler

Betriebsbedingungen:

NO_x , Propan, Sauerstoff (18 – 20 Vol.-%)
T_{Kat} 307°C
Volumenstrom 75 l/min
Monolith 350/5,5 halbe Länge
Katalysator Hombifine N

Im Unterschied zur vorhergehenden Messung wird bei diesem Experiment die Propan-Konzentration konstant gehalten und zusätzlich 3,5 Vol.-% Wasser in das Reaktionsgemisch eidosiert. Die zeitlichen Verläufe der Konzentrationen sind in Abbildung 79 dargestellt. In Tabelle A2.6 (Anhang) sind die zugehörigen Zahlenwerte erfasst.

Zunächst werden die Konzentrationen im Zulauf gemessen. Anschließend erfolgt die Bestimmung der Komponenten-Gehalte im Ablauf und der maximale Umsatz des Katalysators wird berechnet. Unter den gegebenen Bedingungen ist dieser z. B. für die photokatalytische NO_x -Reduktion zu N_2 nicht sonderlich groß und beträgt nur 3 %. Genauso wie im vorherigen Beispiel liegt der HC-Umsatz mit 16 % deutlich darüber.

Da während der Messung Wasser in das Reaktionsgemisch dosiert werden soll, ist es nötig, den Teilvolumenstrom zur Analytik durch den Kühlturm zu leiten, um Feuchtigkeit durch Abkühlen heraus zu kondensieren und so das FT-IR vor Beschädigung zu schützen. Aus die-

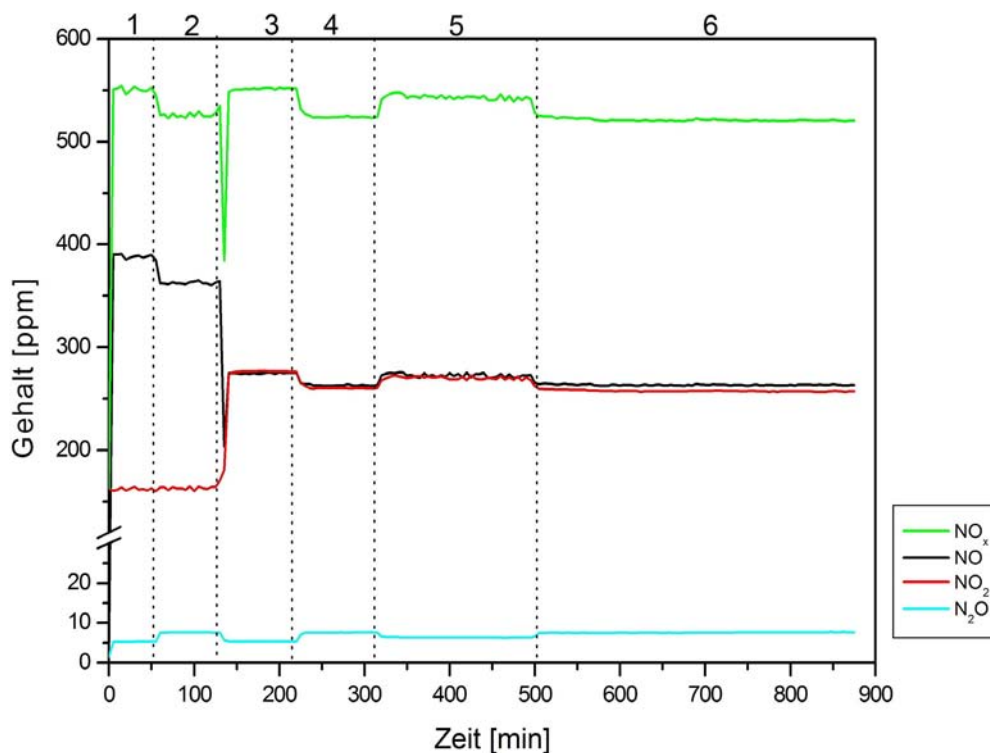


Abbildung 80: Zeitlicher Verlauf des NO_x -, CO -, CO_2 - und Propan-Gehaltes bei einem $\frac{1}{2}$ Monolithen mit 3,5 Vol.-% Wasser im Reaktionsgemisch.

- 1 Vor Katalysator
- 2 nach dem Katalysator
- 3 Vor Katalysator mit Kühler
- 4 nach dem Katalysator mit Kühler
- 5 nach dem Katalysator mit Kühler + 3,5 Vol.-% Wasser
- 6 nach dem Katalysator mit Kühler

Betriebsbedingungen:

- NO_x , Propan, Sauerstoff (18 – 20 Vol.-%)
 T_{Kat} 307°C
 Volumenstrom 75 l/min
 Monolith 350/5,5 halbe Länge
 Katalysator Hombifine N

sem Grund wird zusätzlich der Zulauf mit zwischengeschalteten Kühler und entsprechend der Ablauf bestimmt (Abbildung 80, **3** und **4**). Wie in den zuvor durchgeführten Untersuchungen, bei denen Wasser in das Reaktionsgas dosiert wird, wird durch den Kühler nur das Verhältnis zwischen NO und NO₂ temperaturbedingt verschoben. Der NO_x-Gehalt und die Konzentrationen der anderen Verbindungen bleibt konstant.

Wird im nachfolgenden Schritt mit der Zudosierung der 3,5 Vol.-% Wasser begonnen, fällt der Umsatz der Stickoxid-Reduktion zu Stickstoff auf 1 %. D. h. von den im Zulauf vorhandenen 550 ppm NO_x werden nur noch maximal 6 ppm zu Stickstoff umgewandelt. Das ist ein Wert, der an der Nachweisgrenze der Analytik liegt. Man kann davon ausgehen, dass die Reduktionsreaktion nicht mehr stattfindet. Im Gegensatz dazu wird die Propan- und Propen-Oxidation durch die Feuchtigkeit im Reaktionsgemisch so gut wie überhaupt nicht beeinflusst.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Frage nachgegangen, ob ein auf Titandioxid basierender Photokatalysator geeignet ist, im Bereich der Abgasnachbehandlung bei Diesel-Pkw zur Reduzierung von NO_x im Abgas eingesetzt zu werden.

Dazu wurde ein Synthesegasmessplatz aufgebaut, an dem das Umsatzverhalten eines Photokatalysators bei Volumenströmen um 100 l/min bei unterschiedlichen Zusammensetzungen eines synthetischen Abgases untersucht werden konnte. Zusätzlich wurde der Messplatz mit der Möglichkeit ausgestattet, Flüssigkeiten in gasförmiger oder flüssiger Form in den Gasstrom des Reaktionsgemisches einzuspritzen.

Verwendet wurde ein Photokatalysator auf Basis von Titandioxid, das als Beschichtung auf einen handelsüblichen keramischen Monolithen aufgetragen wurde. Dazu wurde eine einfache Methode entwickelt, die die Möglichkeit bietet, durch ein Tauchverfahren in relativ kurzer Zeit Monolithen in ausreichender Qualität zu beschichten.

Die Beleuchtung des Wabenkörpers erfolgte durch zwei stirnseitig angebrachte Lampen, die mit Reflektoren ausgestattet wurden, um die Ausleuchtung der Kanäle zu optimieren. Monolith und Lampen wurden in ein verschraubbares Tauschkatalysatorengehäuse eingebaut, welches sowohl in den Abgasstrang des Messplatzes, als auch eines Motorprüfstandes leicht integriert werden konnte.

An diesem Aufbau wurde zunächst die Funktionalität der verwendeten monolithischen Katalysators für die photokatalytische Reduktion von NO_x zu N_2 in einem Gemisch aus NO /Propan/Luft (Sauerstoff 18 – 20 Vol.-%) überprüft. Dabei werden 20 bis 32 % des enthaltenen NO_x zu N_2 und geringe Mengen N_2O abgebaut. Als Reduktionsmittel fungiert Propan, das dabei zu CO und CO_2 oxidiert wird. Der Umsatz der NO_x -Reduktion und der Kohlenwasserstoff-Oxidation sank um 50 % wenn eine der Lampen während der Messung abgeschaltet wurde.

Bei einem eingestellten Volumenstrom von 100 l/min erreicht das System Raumzahlen von 4600 h^{-1} und liegt damit deutlich unter den Raumzahlen realer Dieselmotoren. Um zu testen, ob ein Betrieb auch bei kürzeren Verweilzeiten möglich ist, wurde durch Verringerung des Reaktorvolumens und Erhöhung des Volumenstroms Raumzahlen von 8000 h^{-1} und 25000 h^{-1} eingestellt. Dabei zeigte sich, dass der Umsatz der NO_x -Reduktion umgekehrt proportional zur Raumzahl und proportional zur Intensität des eingestrahlt Lichts ist. Ergänzend dazu

wurde anhand eines einfachen Modells die Lichtverteilung innerhalb des Monolithen simuliert, und mit Messergebnissen verglichen. Es ergab sich, dass die Eindringtiefe sehr gering ist und nur wenige Zentimeter beträgt. Die Stirnfläche des Monolithen wird nicht vollständig und unregelmäßig ausgeleuchtet, so dass sich eine sehr inhomogene Lichtverteilung innerhalb des Monolithen ergibt.

Ein Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit beschichteten Monolithen mit industriell angefertigten Wabenkörpern zeigte, dass unabhängig von Beschichtungsverfahren mit Hombifine N beschichtete Träger ähnliche Verhalten und Umsätze zeigen. Ein mit P25 beschichteter Monolith zeigte keinerlei photokatalytische Aktivität.

Weiterhin wurden Monolithen vor und nach Testläufen an einem Motorprüfstand geprüft. Katalysatoren, die am Synthesegasmessplatz ein normales Verhalten aufwiesen, zeigten am Motorprüfstand nur geringe bis gar keine Aktivität. Bei nachfolgenden Testmessungen am Synthesegasprüfstand zeigten die am Motorprüfstand inaktiven Katalysatoren das gewohnte Verhalten wenn auch mit eingeschränkter Leistung. Bei genügend langer Laufzeit trat eine Regeneration des Katalysators auf.

Um die Ursachen für die fehlende Aktivität der Katalysatoren am Motorprüfstand zu finden, wurden die Betriebsbedingungen am Messplatz abgeändert. Zunächst wurde das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf in unterschiedlichen Konzentrationen angereichert und das Verhalten des NO_x - und Kohlenwasserstoff-Umsatzes bei verschiedenen Katalysatortemperaturen beobachtet. Es ergab sich, dass Wasser bereits in geringen Mengen die betrachteten Reaktionen stört, aber selbst bei Anteilen über 9 Vol.-% den Umsatz der NO_x -Reduktion und der Kohlenwasserstoff-Oxidation maximal um 50 % vermindert. Dabei wird die Stickoxid-Reduktion stärker beeinflusst als die Oxidation der Kohlenwasserstoffe.

Da alle Monolithen, die am Motorprüfstand benutzt worden sind, sowohl Rußablagerungen zeigten, als auch eine für reduzierte Titandioxid-Oberflächen typische Braunfärbung aufwiesen, wurde der Frage nachgegangen, ob die im Dieselabgas vorhandenen geringen Mengen an Aldehyden und Ketone ausreichen, um die Katalysatoroberfläche zu reduzieren. Dazu wurde Aceton in großen Mengen verdampft und dem Reaktionsgemisch in teilweise hohen Konzentrationen zugeführt. Dabei kam es tatsächlich zu einer Reduktion der Oberfläche und einer Desaktivierung des Katalysators. Diese ist reversibel und kann durch Luftsauerstoff oder NO_2 rückgängig gemacht werden. Da die Sauerstoffanteile im Dieselabgas mit 4 bis 10 Vol.-% relativ groß sind, kann davon ausgegangen werden, dass die geringen Mengen partiell oxidiertes

Komponenten nicht ausreichen, um die beschichteten Träger zu deaktivieren. Messungen, bei denen geringe Mengen Aceton im Reaktionsgemisch vorhanden waren, zeigten selbst unter ungünstigen Bedingungen deutliche Umsatzsteigerungen.

Verglichen mit den bisher eingestellten Bedingungen am Labormessplatz, enthält Dieselaabgas mit 500 bis 1200 ppm erheblich höhere Stickoxid-Konzentrationen und auf der anderen Seite mit 40 bis 90 ppm deutlich weniger Kohlenwasserstoffe. Messungen am Synthesegasprüfstand, bei denen die Betriebsbedingungen so angepasst wurden, zeigten nur geringe Umsätze von wenigen Prozent. Auch führen höhere Anteile von 300 ppm Propan im synthetischen Abgas bei hohen NO_x -Konzentrationen nur zu einer geringen Steigerung der Umsätze. Wird solch einem System Wasserdampf zugeführt, kommt es zu keiner NO_x -Reduktion mehr und die Oxidation der Kohlenwasserstoffe verläuft nur noch mit geringen Umsätzen.

Somit scheint eine Kombination mehrerer Faktoren für die äußerst geringe Aktivität des Photokatalysators am Motorprüfstand mit realen Abgasen verantwortlich gewesen zu sein. Ein Mangel an Reduktionsmittel und ein großer Überschuss an Stickoxiden in Verbindung mit hohen Wasseranteilen brachte auch am Labormessplatz die photokatalytische NO_x -Reduktion zum Erliegen. Berücksichtigt man noch, dass der Tauschkatalysator am Motorprüfstand mit nur einer Lampe ausgestattet war und aus diesem Grund der maximal mögliche Umsatz nur halb so groß wie beim Laborsystem war, ist die geringe gezeigte Aktivität nicht verwunderlich.

Grundsätzlich scheint aber der Einsatz eines Photokatalysators in der Abgasnachbehandlung bei Pkw möglich und vorteilhaft. Stabile, billige und ungiftige Katalysatormaterialien verbunden mit einer vollen Wirksamkeit selbst in der Kaltstartphase des Motors gehören zu den Vorteilen solch eines Systems. Photokatalysatoren benötigen keine Additive, zeigen gute Regenerationseigenschaften und können außerdem unter variablen Betriebsbedingungen eingesetzt werden.

Allerdings sind bis zur technischen Reife solcher Systeme noch zahlreiche Hürden zu nehmen. So ist das große Problem der homogenen und genügend starken Ausleuchtung nicht gelöst. Ein monolithisches System bietet zwar eine große Oberfläche bei geringen Druckverlust, lässt sich aber nur schwerlich ausleuchten. Es gibt zwar unterschiedliche Ansätze, wie die Verlegung von Glasfaserleitungen innerhalb der Kanäle oder die Zerlegung des Monolithen in mehrere schmale Scheiben mit zwischengesetzten Lampen, die dieses Problem angehen. An praktikablen Lösungen muss weiterhin gearbeitet werden.

Weitere Probleme sind der zu geringe Anteil an nutzbaren Reduktionsmittel, verbunden mit einem hohen Stickoxid-Anteil im Abgas. Diese ließen sich beispielsweise durch eine geschickte Anordnung mehrerer unterschiedlicher Katalysatorsysteme im Abgasstrang lösen. So könnte ein vorgeschalteter Oxidationskatalysator NO zu NO₂ oxidieren und Teile der vorhandenen Kohlenwasserstoffe und geringe Partikelmengen verbrennen. Im Anschluss könnte ein Partikelfilter auf DPNR-Basis folgen. Dieser reduziert den NO_x-Anteil des Abgases und vermindert den Partikelaustritt. Damit wäre der Stickoxid-Gehalt auf eine für einen Photokatalysator verwertbare Menge vermindert.

Der Abbrand der Partikel erfolgt bei einem DPNR-Katalysator nicht zu 100 %, so dass ihm Anteile an Krackprodukten und partiell oxidierten Komponenten verbleiben. Diese könnten als Reduktionsmittel für einen nachfolgenden Photokatalysator dienen. Verbunden mit den geringen NO_x-Konzentrationen aus dem Partikelfilter würden so die Rahmenbedingungen für einen effektiven Einsatz des Photokatalysators gegeben sein.

Da Wasser in beliebigen motortypischen Konzentrationen zwar den Umsatz auf maximal die Hälfte herabsetzt, den Katalysator aber nicht nachhaltig schädigt, kann dieser Nachteil bei passender Auslegung des Photokatalysators vernachlässigt werden.

Als Resultat bleibt festzuhalten, dass die Photokatalyse eine interessante und technisch nutzbare Alternative zu anderen Verfahren beispielsweise DeNO_x darstellt, die allerdings gerade im Bereich der Fahrzeugtechnischen Entwicklung noch nicht die nötige technische Reife erreicht hat. Hier besteht Handlungsbedarf.

Abkürzungsverzeichnis:

<i>ABS</i>		Antiblockier-System
<i>AGR</i>		Abgasrückführung
<i>BMVBW</i>		Bundesministerium für Verkehr, Bau- und Wohnungswesen
<i>C1</i>		Anzahl der Kohlenstoff-Atome
<i>CNG</i>	Compressed natural gas	Erdgas(antrieb)
<i>cpsi</i>	cells per square inch	Zellen pro Quadratinch
<i>CRT-System</i>	Continious Regeneration Trap	Partikelfiltersystem
<i>EEV</i>	Enhanced Enviromentally Friendly Vehicle	Abgasnorm
<i>ESP</i>		Elektronisches Stabilitätsprogramm
<i>FAP</i>	Filtre a particules	Partikelfiltersystem (Peugeot / Citroen)
<i>FC</i>	Fuel cell	Brennstoffzelle
<i>FSI</i>	Fuel stratified Injection	Geschichtete Benzindirekteinspritzung
<i>FT-IR</i>		Fourier-Transform-Infrarot-
<i>GDI</i>	Gasoline direct Injection	Benzindirekteinspritzung
<i>HC</i>		Kohlenwasserstoff
<i>HCD</i>		Kohlenwasserstoffe im Dieselabgas (Konzentrationen sind auf den C1-Gehalt bezogen)
<i>ICE</i>	Internal combustion engine	Verbrennungsmotor
<i>MAT001, MAT002, MAT003</i>		Bezeichnung für fremdbeschichtete Träger
<i>mil</i>	1/1000 Zoll	25,4 µm
<i>NSR</i>	NO _x storage and reduction catalyst	Speicherkatalysator
<i>PAK</i>		Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
<i>PDAS</i>		Photodiodenarrayspektrometer
<i>ppm</i>	parts per million	
<i>PSA</i>		Peugeot, Citroen
<i>RET002</i>		Bezeichnung für Rückläufer vom Motorprüfstand
<i>RZ</i>		Raumzahl
<i>SULEV</i>	Super Ultra Low Emission Vehicle	Abgasnorm (Kalifornien, USA)
<i>ULEV</i>	Ultra Low Emission Vehicle	Abgasnorm (Kalifornien, USA)
<i>UV-A</i>		Wellenlängenbereich zwischen 315 und 400 nm
<i>VOC</i>	Volatile organic compounds	Flüchtige organisch Verbindungen

Symbolverzeichnis

V^0	Volumenstrom
A	Katalysatoroberfläche
A_{FL}	beleuchtete Fläche
A_I	Mantelfläche einer Zelle
A_K	Kreisfläche
A_T	Kreisabschnitt der Lampenhalterung
b_1	Adsorptionskoeffizient Kohlenwasserstoff-Spezies
B_{I2}	Koadsorptionskoeffizient der Edukte
b_2	Adsorptionskoeffizient Sauerstoff
c_1	Konzentration der Kohlenwasserstoffe
c_2	Sauerstoffkonzentration
c_i^0	Konzentrationen der Komponente i vor dem Katalysator / Zulauf
c_i^E	Konzentration der Komponente i hinter dem Katalysator / Ablauf
\vec{e}_z	Einheitsvektor der z-Achse
I	Intensität des absorbierten Lichts
K	Proportionalitätskonstante der Lebenszeit der Elektronen-Loch-Paare
k	Geschwindigkeitskonstante
K_R	Proportionalitätskonstante der Abhängigkeit des NO _x -Umsatzes von RZ und I
K_S	Proportionalitätskonstante
L	Zellenbreite des Monolithen
l	Länge
N	Anzahl der möglichen Plätze pro Oberfläche / Photonenanzahl
N_{I2}	Anzahl der Reaktionskomplexe pro Oberfläche
n_i	Stoffmenge der Komponente i
N_L	AVOGADRO-Zahl
p	Druck
Q	Quantenausbeute
r_A	Reaktionsgeschwindigkeit pro Oberfläche
RZ	Raumzahl
s	Durchmesser der Lampenhalterung
T	Temperatur
t	Wandstärke des Monolithen
U	Umsatz

V_R	Reaktionsvolumen
\vec{w}	mittlere Geschwindigkeit
x_i^0	Gehalt / Molenbruch der Komponente i vor dem Katalysator / Zulauf
x_i^E	Gehalt / Molenbruch der Komponente i nach dem Katalysator / Ablauf
Z_A	Anzahl der Zellen im Monolithen
Z_D	Zelldichte
Z_M	innere Fläche aller Kanäle
λ	Wellenlänge
τ	hydrodynamische Verweilzeit

Literaturverzeichnis

- [1] Umweltbundesamt, „Umweltdaten Deutschland, online“, Stand 03/2005, <http://www.env-it.de/umweltdaten/jsp/index.jsp>
- [2] „Gewichtsentwicklung in der Kompakt-Klasse“, Verlag Moderne Industrie, Stand 03/2005, <http://www.automobil-produktion.de/themen/02554>
- [3] Bundesministerium für Verkehr-, Bau- und Wohnungswesen, „Verkehrsbericht 2000“
- [4] Europäische Kommission, „National emission ceilings of pollutants“, Nr.: A5-0067/2001, 2001
- [5] Vorholz F., „Was kostet die Luft“, *Die Zeit*, 29 (2003), <http://www.zeit.de/2003/29/Emissionshandel>
- [6] Bayrisches Landesamt für Umweltschutz, „Information über Abgase des Kraftfahrzeugverkehrs“, 04/2001
- [7] Graf U., „Schwefel, Oxikat und Partikelemissionen: Einfluß von Oxidationskatalysatoren auf die Partikelemission und -zusammensetzung bei unterschiedlichen Brennverfahren und Schwefelgehalten des Kraftstoffes im stationären und instationären Betrieb“, Vorhaben Nr. 524, Frankfurt am Main, 1994
- [8] Öhlmann G., „Katalyse und Automobil - Wege zur Nachhaltigkeit der Mobilität“, *Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät*, **57** (2003) 5
- [9] Robert Bosch GmbH, „Kraftfahrtechnisches Taschenbuch“, Vieweg, 23. Auflage, 1999
- [10] Robert Bosch GmbH, „Mechanisches Benzineinspritzsystem mit Lambda-Regelung: K-Jetronic“, Technische Unterrichtung, Abteilung technische Druckschriften, 2004
- [11] Daimler-Chrysler, „Rütteln am Diesel-Prinzip“, *Hightech Report*, **1** (2004) 44
- [12] „Diesel-Neuzulassungen in Deutschland“, Verlag Moderne Industrie, Stand 03/2005, <http://www.automagazine.de/themen/01906/index.php>
- [13] Umweltbundesamt, „Future Diesel“, Forschungsbericht 2003
- [14] Grohe H., „Otto- und Dieselmotoren“, Vogel Buchverlag, 1995

- [15] Umweltbundesamt, „Dieselfahrzeuge“, Stand 03/2005, www.umweltbundesamt.de/uba-inf-daten/daten/dieselfahrzeuge.htm
- [16] Kösters M., „Untersuchungen zur photokatalytischen NO-Reduktion in Gegenwart von Sauerstoff und Propen“, Dissertation, Universität Hannover, 1999
- [17] Bredemeyer N.H., „Untersuchungen zur photokatalytischen NO_x-Reduktion in sauerstoffreichen Modell-Abgasen“, Dissertation, Universität Hannover, 2001
- [18] Haeger A., Dissertation in Vorbereitung, Universität Hannover, 2005
- [19] Hasse I., „Einsatz von Photokatalysatoren bei der Reinigung von Kraftfahrzeugabgasen“, Dissertation, Universität Hannover, 2004
- [20] Wenck H., Schnieder, C., „Chemisch-physikalische Daten von Otto- und Dieselmotoren“, Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V., Hamburg, Projekt 409, 1993
- [21] Pfisterer U., „Minderung der Stickoxid-Emission von Dieselmotoren durch selektive katalytische Reduktion mit Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel“, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1999
- [22] DIN EN 590, 1993
- [23] Lies K.-H., Schulze J., „Nicht limitierte Automobil-Abgaskomponenten“, Forschung und Entwicklung, Volkswagen AG, Wolfsburg 1988
- [24] Polach W., *MTZ - Motortechnische Zeitung*, **36** (1975) 247
- [25] Schäfer F., Vogel H., Heinze T., *MTZ - Motortechnische Zeitung*, **54** (1993) 642
- [26] A. K. Khalil, mJ. P. Pinto, M. J. Shearer, „*Chemosphere: Global Science Change*“, **1** (1999) nos. 1 – 3, IX, 1999
- [27] Warnatz J., Maas, U., Dibble R. W., „Verbrennung: Physikalisch-chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente“, Springer Verlag, Berlin 2001
- [28] Egli K., „Benzin- oder Dieselmotor?“, VCS - Verkehrsclub Schweiz, Leonardo Spezial 03/2003, 11
- [29] Isenberg, G., „Warum brauchen wir emissionsarme Fahrzeuge mit erneuerbaren Energien“, World Council for renewable Energie, Berlin, 13 – 15.06.2002
- [30] Adler M., Edler S., Höpner U., „Alternative Antriebe: Erdgas, Sonne, Raps und Co“, VCD - Verkehrsclub Deutschland e.V., Bonn, 1999

- [31] Isenberg G., Edinger S., „Kraftstoffwende“, Daten nach VES und Daimler Chrysler, 03/2001
- [32] Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry 6th Edition, CD-Ausgabe, 2002
- [33] Schäfer F., van Basshuysen R., „Schadstoffreduzierung und Kraftstoffverbrauch von Pkw-Verbrennungsmotoren“, Springer-Verlag, Wien - New York, Altenburg, 1993
- [34] Neuendorf S., „Experimentelle Untersuchungen zur Minderung der Partikel- und Stickoxidemissionen aus PKW-Dieselmotoren mit Oxidationskatalysatoren und selektiver katalytischer Reduktion“, Dissertation, TU Clausthal, 1994
- [35] Steiger W., „Partikelmessung in Dieselmotorenabgas: Beurteilung und Entwicklung von Verfahren zur Messung der Partikelemission von Dieselmotoren in stationären und instationären Betriebszuständen“, Dissertation, TH Darmstadt, 1989
- [36] Wichmann E., „Abschätzung positiver gesundheitlicher Auswirkungen durch den Einsatz von Partikelfiltern“, Forschungsbericht, GSF Neuherberg, 2003
- [37] U. S. EPA: Health Assessment Document for Diesel Exhaust, September 2002
- [38] Jacobsen, M. Z.: Strong radiative heating due to mixing state of black carbon in atmospheric aerosols, Nature, 409, 695 – 697, 2001
- [39] Feichter J., R. Sausen, H. Graßl, M. Fiebig, A comment on „Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming“ J. Geophys. Res accepted
- [40] Brightwell J. Et al., „Tumors of the respiratory tract observed in rats following chronic inhalation of engine exhaust emissions“, J. Appl. Tox. 1986
- [41] EPA 6008-90/057F, „Health Assessment Document for Diesel Engine Exhaust“, NTIS, 2002, Springfield, VA, USA
- [42] Kremer, H. : Grundlagen der NO_x-Entstehung und -Minderung, Gas Wärme International, Band 30 (1981) Heft 1
- [43] Kolar J., „Stickstoffoxide und Luftreinhaltung“, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-NewYork, 1990
- [44] Wellburn A., „Air Pollution and Climate Change“, 2. Ed., Longman Scientific & Technical, Essex 1994
- [45] Zelkowski Jacek, „Kohleverbrennung“, VGB-Kraftwerkstechnik, Essen 1986

- [46] Düsterdieck, T., „Katalytische Stickoxidminderung im Abgas von Dieselmotoren“, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf 1997
- [47] Joynt B., Wu S., „Nitrogen oxides emissions standards for domestic gas appliances – background study, Australien Government – Department of the Enviroment and Heritage, 2000, WWW-Dokument, <http://www.deh.gov.au>, Stand März 2005
- [48] Braess, H. H., „Handbuch Kraftfahrzeugtechnik“, 3. Auflage, Vieweg, Braunschweig, 2003
- [49] Bettoni, F., „Untersuchungen zum stationären und dynamischen Verhalten eines Entstickungssystems nach dem SCR-Prinzip mit realem Dieselabgas“, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 1997
- [50] Weisweiler, W., *Chemie Ing. Techn.*, **72** (5) (2000) 441
- [51] Moussiopoulos, N., Oehler, W., Zellner, K., „Kraftfahrzeugemissionen und Ozonbildung“, Springer-Verlag Berlin – Heidelberg – New York, 2. Auflage, 1993
- [52] Hollemann, A. F., Wiberg, E., „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 91 – 100 Aufl., Walter de Gruyter, Berlin-New York, 1985
- [53] von Borstel, R., „Analyse ausgewählter Emission von Dieselmotoren in Abhängigkeit von der Karaftstoffzusammensetzung“ Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1997
- [54] California Enviromental Protection Agency, „California none-Methane organic gas test procedures“, 2002, www.arb.ca.gov, Stand April 2005
- [55] Kind W., „Beitrag zur NO_x-Verminderung im Abgas von Dieselmotoren durch selektive katalytische Reduktion mit Harnstoff“, Fortschritts-Berichte VDI, Reihe 12, Nr. 355, VDI-Verlag, Düsseldorf (1998)
- [56] Emmerling G., Zuther F.I., *Berichte zur Energie- und Verfahrenstechnik*, **99.1** (1999) 581
- [57] Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., „Enviromental Catalysis“, Wiley VCH, 1999
- [58] Frank E., „Modellierung und Simulation der katalysierten Reduktion von NO_x mittels Propen in sauerstoffreichen Abgasen an Wabenkatalysatoren“, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2002
- [59] Iwamoto M., Yahiro H., Yu-u Y., Shundo S., Mizuno N., *Shokubai*, **32** (1990) 430
- [60] Diesel Emission Control – Sulfur Effects (DECSE) Program, „Final Report: Diesel Oxidation Catalysts and Lean-NO_x-Catalysts, Juni 2001

- [61] Maus W., Brück R., Kaiser F.-W., „Fortschrittliche Pkw Dieselnachbehandlung; Potential für niedrigste Emissionsgrenzwerte?“, 23. Wiener Motorensymposium, Wien, 2002
- [62] Stein H.J., *Appl. Catal. B*, **10** (1997) 69
- [63] Salvat O., Marez P., Belot G., PSA Peugeot Citroen, *SAE Paper* 2000-01-0473, 2000
- [64] Herrmann H.-O., Lichtenberg T., Pungs A., FEV Motortechnik GmbH, „Serienapplikation eines aktiven Partikelfiltersystems für Diesel-Pkw“, 10. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik 2001
- [65] Kasuya F., Glarborg P., Johnson J. E., Dam-Johansen K., *Chem. Eng. Sci.*, **50** (1995) 1455
- [66] Bereitstellung von Ammoniak aus regenerativen Speichern zur katalytischen Stickoxidminderung in Diesel-Motorabgasen, Institut für Chemische Technik, Universität Karlsruhe, Forschungsbericht FZ KA-BW PLUS, Förderkennzeichen PEF 50970203, 2000
- [67] Maurer B., Jacob E., Weisweiler W., „Modellgasuntersuchungen mit NH₃ und Harnstoff als Reduktionsmittel für die katalytische NO_x-Reduktion“, *MTZ* 60 (1999), 398
- [68] Weber G., „Neuer Ammoniak-Sensor macht Dieselmotoren mit SCR-Technologie Euro-5 fähig“, Daimler Chrysler, Hightech Report 1/2004
- [69] Aust M., Rabl H.-P., Wißler G., Siemens AG, „SINOX – Ein Abgasnachbehandlungssystem auf SCR-Basis für Diesel-Pkw“, Haus der Technik, Essen, Tagung am 15.06.1999
- [70] Gieshoff J., Pfeifer M., Schäfer-Sindlinger A., Spurk P.-C., Garr G., Leprince T., Crocker M., *SAE Paper* 2001-01-0514, 2001
- [71] M. Iwamoto, T. Zengyo, A. M. Hernandez, H. Araki, *Appl. Catal. B: Environmental*, **17** (1998) 259 .
- [72] Matsumoto S., *Catal. Today*, **29** (1996) 43
- [73] Katoh K., Kihara T., Asanuma T., Gotoh M., Shibagaki N., *Toyota Techn. Review* **44** (1995) 27
- [74] Miyoshi N., Matsumoto S., Katoh K., Tanaka T., Harada J., Takahashi N., Yokota K., Sugiura M., Kasahara K., *SAE Paper* 950809 (1995).
- [75] Miyoshi N., Tanizawa T., Kasahara K., Tateishi S., *Eur. Pat. Appl.* EP0669147 A1 (1995)

- [76] Göbel U., Kreuzer Th., Lox E., „Moderne NO_x-Adsorber-Technologien: Grundlagen, Voraussetzungen, Erfahrungen“, Technischer Kongress VDA, Frankfurt, 20 – 21 September 1999,
- [77] Dahle U., Beutel T., Punke A., „Euro-4-Abgasnachbehandlungstechnologien für Magermotoren (Otto/Diesel)“, Technischer Kongress VDA, Frankfurt, 20. - 21. September 1999
- [78] AECC – Association for Emissions Control by Catalyst, „Response by AECC to European Commission Consultation on the need to reduce the Sulphur Content of Petrol & Diesel Fuels below 50 parts per million“, July 2000
- [79] West B.H., Sluder C.S., *SAE Paper* 2000-01-2912, 2000
- [80] Deeba M., Hochmuth J. K., *MTZ – Motortechnische Zeitung*, 63, 2/2002
- [81] Fujimura T., Matsushita S., Tanaka T, Kojima K., „Development towards serial production of a Diesel passenger car with simultaneous reduction system of NO_x and PM for the european market“, Toyota Motor Corporation, 23. Wiener Motorensymposium, 2001
- [82] Peral J., Domenech X., Ollis D. F., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **70** (1997) 117
- [83] Renz C., *Helv. Chim. Acta*, **4** (1921) 961
- [84] Formenti M., Juillet F., Meriaudeau P., Teichner S. J., *Chem. Technol.*, **1** (1971) 680
- [85] Bickley R. I., Stone F.S., *J. Catal.*, **31** (1973) 389
- [86] CD Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 1995
- [87] Scheller M., „Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität verschiedener Titandioxide“, Dissertation, Universität Hannover, 2001
- [88] Müller U., „Anorganische Strukturchemie“, 3. Auflage, Teubner Studienbücher, 1996
- [89] Department of Geological Sciences, Minerals Structures Laboratory, University of Colorado, Boulder, CO 80309 (USA), <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>
- [90] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Band 41 „Titan“, 8. Auflage (1951), 226 – 251
- [91] Pauling L., „Die Natur der chemischen Bindung“, Verlag Chemie Weinheim, 1968

- [92] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Band 41 „Titan“, 8. Auflage (1951), 211 ff
- [93] Boehm H., *Chem. Soc.*, **52**, (1961) 264
- [94] Boonstra A. H., Mutsaers C. A. H. A., *J. Phys. Chem.*, **79** (1975) 1694
- [95] Dibble L. A., Raupp G.B., *Catal. Letters*, **4** (1990) 345
- [96] Cangiani G., „Ab-initio study of the properties of TiO₂ rutile und anatase polytypes“, Dissertation, Universität Lausanne, 2003
- [97] Greenwood N. N., Earnshaw A., „Chemie der Elemente“, VCH-Verlag (1990)
- [98] Anpo M., Yauta M., Kodama S., Kubokawa Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **59** (1986) 259
- [99] Finger M., Haeger A., Hesse D., *Chem. Ing. Technol.*, zur Veröffentlichung angenommen, 2005
- [100] Fujishima A., Rao T. N., Tryk D. A., *J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev.*, **1** (2000) 1 – 21
- [101] Haeger A., Kleinschmidt O., Hesse D., *Chem. Eng. Technol.*, **27** (2004) 1019
- [102] Formenti M., Juillet F., Meriaudeau P., Teichner S. J., *Bulletin de Société Chimique de France*, **1** (1972) 69
- [103] Morwinski U., Diplomarbeit, Universität Hannover, 2003
- [104] Peral J., Ollis D. F., *J. Catal.*, **136** (1992) 554
- [105] El-Maazawi M., Finken A. N., Nair A. B., Grassian V. H., *J. Catal.*, **191** (2000) 138
- [106] Griffiths D. M., Rochester C. H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1** 74 (1978) 403
- [107] Muggli D. S., Falconer J., *J. Catal.*, **191** (2000) 318
- [108] Corando J. M., Zorn M. E., Tejedor-Tejedor I., Anderson M.A., *Appl. Catal. B: Environmental*, **43** (2003) 329
- [109] Zhang P., Liu J., *J. Photochem. Photobio. A: Chemistry*, **167** (2004) 87
- [110] Shifu C., Xueli C., Yaowu T., Mengyue Z., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **73** (1998) 264

- [111] Vorontsov A. V., Kurkin E. N., Savinov E. N., *J. Catal.*, **186** (1999) 318
- [112] Sauer M. L., Ollis D. F., *J. Catal.*, **149** (1994) 81
- [113] Zhang P., Fuyan L., Gang Y., Qing C., Wanpeng Z., *J. Photochem. Photobio. A: Chemistry*, **156** (2003) 189
- [114] Haeger A., Kleinschmidt O., Hesse D., *Chem. Eng. Technol.*, **27** (2004) 181
- [115] Haeger A., Vortrag, VW-Meeting, Wolfsburg, 24.10.2002
- [116] Daten der Firma Radium Lampenwerk GmbH (Wipperfürth, Deutschland), [http://www.Radium Lampenwerk GmbH \(Wipperfürth, Deutschland\).de](http://www.RadiumLampenwerkGmbH.de), Mai 2005
- [117] Halbritter, Messung der Firma Osram, 11.02.2000
- [118] Gieck K., Gieck R., „Technische Formelsammlung“, 30. erweiterte Auflage, Gieck Verlag, Germering, 1995
- [119] Vacarro G., Schwerpunktpraktikum, Universität Hannover, 2002
- [120] Placke H.-F., „Bestimmung des Einflusses der chemischen Reaktion auf den Wert des Porendiffusionskoeffizienten durch computergestützte Simulation molekularer Dynamik“, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1999
- [121] Placke H.-F., Dissertation in Vorbereitung, Universität Hannover, 2005
- [122] Mahler F., „Molekulardynamische Simulation von Diffusion und Reaktion in Modellsystemen poröser Katalysatoren“, Dissertation, Universität Hannover, 2000

Anhang

Tabellen der Messwerte:

A1.1)

Kapitel 5.1.1: System NO/Propan/O ₂ (18 Vol.-%), 100 l/min, T _{Kat} = 240 °C, Monolith: 350/5,5, Länge: 6 Zoll, Hombifine N Abb. 57 u. 58			
Komponente:	Zulauf [ppm]	2 Lampen [ppm]	1 Lampe [ppm]
NO	337	232	289
NO ₂	55	51	53
NO _x	392	283	342
N ₂ O	3	8	6
CO	1	57	31
CO ₂	1	160	91
Propan	386	325	355

A1.2)

Kapitel 5.1.2: Kontrolle 1 System NO/Propan/O ₂ (18 Vol.-%), 100 l/min, T _{Kat} = 240 °C, Monolith: 350/5,5, Länge: 6 Zoll, Hombifine N		
Komponente:	Zulauf [ppm]	2 Lampen [ppm]
NO	330	215
NO ₂	73	62
NO _x	403	277
N ₂ O	2	8
CO	1	56
CO ₂	1	199
Propan	387	302

A1.3)

Kapitel 5.1.2: System NO/Propan/O ₂ (18 Vol.-%), 100 l/min, T _{Kat} = 240 °C, Monolith: 350/5,5, Länge: 6 Zoll, Stirnfläche verklebt, Hombifine N Abb. 59		
Komponente:	Zulauf [ppm]	2 Lampen [ppm]
NO	342	269
NO ₂	69	61
NO _x	410	330
N ₂ O	2	7
CO	1	31
CO ₂	0	147
Propan	381	329

A1.4)

Kapitel 5.1.2: Kontrolle 2 System NO/Propan/O ₂ (18 Vol.-%), 100 l/min, T _{Kat} = 240 °C, Monolith: 350/5,5, Länge: 6 Zoll, Hombifine N Abb. 60		
Komponente:	Zulauf [ppm]	2 Lampen [ppm]
NO	342	239
NO ₂	65	56
NO _x	407	295
N ₂ O	3	8
CO	2	41
CO ₂	2	144
Propan	376	294

A1.5)

Kapitel 5.1.2: System NO/Propan/O ₂ (18 Vol.-%), 135 l/min, T _{Kat} = 240 °C, Monolith: 350/5,5, Länge: 1,5 Zoll, Hombifine N Abb. 60		
Komponente:	Zulauf [ppm]	2 Lampen [ppm]
NO	308	244
NO ₂	59	52
NO _x	366	296
N ₂ O	3	8
CO	2	35
CO ₂	3	112
Propan	351	305

A1.6)

Kapitel 5.1.3.1: System NO/Propan/O₂ (18 Vol.-%), 100 l/min, T_{Kat} = 220 °C, Monolith: 350/5,5, Länge: 6 Zoll, **MAT002** (P25 Degussa)

Abb. 61 u. 62

Komponente:	Zulauf [ppm]	2 Lampen [ppm]
NO	298	295
NO ₂	59	62
NO _x	357	365
N ₂ O	2	3
CO	0	0
CO ₂	0	0
Propan	321	321

A1.7)

Kapitel 5.1.3.1: System NO/Propan/O₂ (18 Vol.-%), 100 l/min, T_{Kat} = 245 °C, Monolith: 350/5,5, Länge: 6 Zoll, **MAT003** (Hombifine N)

Abb. 63 u. 64

Komponente:	Zulauf [ppm]	2 Lampen [ppm]
NO	271	212
NO ₂	79	65
NO _x	350	277
N ₂ O	5	9
CO	-1	34
CO ₂	1	105
Propan	262	211

A1.8)

Kapitel 5.1.4.2: System NO/Propan/O₂ (18 Vol.-%), 100 l/min, T_{Kat} = 248 °C, Monolith: 350/5,5, Länge: 6 Zoll, **RET002** (Hombifine N)

Abb. 66

Komponente:	Zulauf [ppm]	2 Lampen Ø ¹ [ppm]	2 Lampen Anfang ² [ppm]	2 Lampen Ende ³ [ppm]	1 Lampe [ppm]
NO	319	255	263	249	291
NO ₂	53	46	53	43	47
NO _x	372	301	316	292	339
N ₂ O	3	6	5	7	4
CO	3	40	53	32	12
CO ₂	5	109	119	90	41
Propan	256	227	229	228	246

¹ Mittelwert der Messpunkte über den gesamten Zeitraum
² Mittelwert der ersten 10 Messpunkte nach Umschalten auf diesen Betriebspunkt
³ Mittelwert der letzten 10 Messpunkte vor dem Umschalten auf den nächsten Betriebspunkt

A2.1

Kapitel 5.2.1: System NO/Propan/O₂ (18 Vol.-%) und Wasser in verschiedenen Anteilen
 75 l/min, T_{Kat} = 270 °C, Monolith: 350/5,5,
 Länge: 3 Zoll, Hombifine N

	Zulauf	Zulauf mit Kühler	Ablauf	Ablauf mit Kühler	+ Wasser 1,4 Vol.-%	Ablauf mit Kühler	+ Wasser 2,7 Vol.-%	Ablauf mit Kühler	+ Wasser 5,3 Vol.-%	Ablauf mit Kühler	+ Wasser 7,6 Vol.-%	Ablauf mit Kühler
Abb. 68 u. 69:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Komponente:	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
NO	273	179	215	147	163	145	172	149	182	151	185	150
NO ₂	93	68	148	90	99	86	107	92	117	96	119	95
NO _x	366	247	363	237	263	230	280	241	299	247	303	245
N ₂ O	3	8	3	8	6	8	5	8	5	7	4	7
CO	3	73	3	78	66	78	60	77	52	70	48	70
CO ₂	347	565	349	573	511	537	496	532	483	513	451	513
Propan	251	179	251	180	185	180	192	176	203	181	205	181

A2.2

Kapitel 5.2.1: Abhängigkeit des Umsatzes der NO_x-Reduktion und der HC-Oxidation vom Wassergehalt und der Katalysatortemperatur.
Abbildungen 70 und 71

220 °C			270 °C			290 °C		
Wassergehalt [Vol.-%]	Anteil vom max. Umsatz [%]		Wassergehalt [Vol.-%]	Anteil vom max. Umsatz [%]		Wassergehalt [Vol.-%]	Anteil vom max. Umsatz [%]	
	NO _x -Reduktion	HC-Oxidation		NO _x -Reduktion	HC-Oxidation		NO _x -Reduktion	HC-Oxidation
0	100	100	0	100	100	0	100	100
0,3	96,41	79,03	1,62	81,74	83,66	0,34	94	98,36
1,48	75,18	73,86	3,19	67,94	71,46	1,68	83,3	87,28
2,91	63,25	66,68	6,19	52,02	62,92	3,31	78,5	75,06
5,65	47,98	55,87	9,01	49,31	57,52	6,4	63,99	65,76
8,25	44,5	56,73				9,31	64	60,88

A2.3

Kapitel 5.2.2: System NO/Propan/O₂ (18 Vol.-%) und Aceton in verschiedenen Anteilen
 75 l/min, T_{Kat} = 300 °C, Monolith: 350/5,5,
 Länge: 3 Zoll, Hombifine N

	Zulauf	Ablauf	+ Aceton 480 ppm	Ablauf	+ Aceton 900 ppm	Ablauf
Abb. 72 - 74	1	2	3	4	5	6
Komponente:	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
NO	289	232	260	239	265	228
NO ₂	100	97	95	99	96	110
NO _x	389	329	356	338	361	338
N ₂ O	4	7	4	7	4	7
CO	0	69	212	72	242	64
CO ₂	343	449	605	457	667	477
Propan	306	250	266	256	270	255
Propen	44	32	34	34	35	32
Aceton	0	0	381	0	728	0

A2.4

Kapitel 5.2.3.1: System NO/O₂ (18 Vol.-%) und Propan in verschiedenen Anteilen
 75 l/min, T_{Kat} = 310 °C, Monolith: 350/5,5,
 Länge: 3 Zoll, Hombifine N

	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf
Abb. 76	1	2	3	4	5	6	7	8
Komponente:	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
	+ 44 ppm Propan		+ 111 ppm Propan		+ 198 ppm Propan		+ 296 ppm Propan	
NO	403	383	402	378	403	370	401	360
NO ₂	169	178	169	168	168	162	170	160
NO _x	573	561	571	545	572	532	571	520
N ₂ O	5	6	5	7	5	8	6	9
CO	1	7	2	16	1	28	1	44
CO ₂	328	348	333	368	327	389	339	415
Propan	44	37	111	95	198	172	296	261
Propen	6	4	15	10	27	19	39	31

A2.5

Kapitel 5.2.3.2: System NO/Propan/O₂ (18 Vol.-%) und 112 ppm Aceton, Oxidationskatalysator 75 l/min, $T_{\text{Kat}} = 310\text{ °C}$, Monolith: 350/5,5, Länge: 3 Zoll, Hombifine N						
	Zulauf vor Oxikat	Ablauf nach Oxikat	Ablauf nach Photokat	Zulauf vor Oxikat + 112 ppm Aceton	Ablauf nach Oxikat + 112 ppm Aceton	Ablauf nach Photokat + 112 ppm Aceton
Abb. 77 u. 78	1	2	3	4	5	6
Komponente:	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
NO	491	277	336	489	414	452
NO ₂	247	443	398	246	321	207
NO _x	738	720	734	734	734	659
N ₂ O	7	7	8	7	9	12
CO	0	0	9	4	1	50
CO ₂	350	395	432	401	614	715
Propan	46	44	37	47	44	36
Propen	5	4	5	6	2	3
Aceton	0	0	0	112	39	0

A2.6

Kapitel 5.2.3.3: System NO/Propan/O₂ (18 Vol.-%) und 3,5 Vol.-% Wasser 75 l/min, $T_{\text{Kat}} = 307\text{ °C}$, Monolith: 350/5,5, Länge: 3 Zoll, Hombifine N						
	Zulauf	Ablauf	Zulauf mit Kühler	Ablauf mit Kühler	+ Wasser	Ablauf mit Kühler
Abb. 79 u. 80	1	2	3	4	5	6
Komponente:	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
NO	388	363	275	263	273	263
NO ₂	162	164	276	261	271	257
NO _x	550	526	551	524	543	521
N ₂ O	5	8	5	8	6	8
CO	1	17	2	17	13	16
CO ₂	356	388	346	374	389	370
Propan	121	103	120	104	106	104
Propen	17	13	17	13	14	15